

6. Zusammenfassung

1. Eine Tafelglasschmelze bildet an tonerdehaltigen feuerfesten Stoffen, wie Monofrax, Corhart-Zac oder Schamotte, in der Meniskuszone dieselbe Erscheinung, die in einem Trinkglas mit etwa 40prozentiger Alkohol-Wasser-Mischung auftritt, sie bildet „Fensterchen“. Die von unten spreitende Schmelze verändert im Hochsteigen ihre Benetzungseigenschaften, zieht sich danach zu einem Wulst zusammen und, wenn dieser eine gewisse Masse erreicht hat, bricht ein Teil nach unten durch und bildet dabei die „Bögen“ und „Säulen“ der „Fensterchen“. Der zeitliche Ablauf dieser Vorgänge wird gezeigt. Die Bewegungen in den „Fensteröffnungen“ aufwärts und in den „Säulen“ abwärts scheinen ziemlich lebhaft zu sein, wie durch Goldstaubfilme nachgewiesen werden konnte. Es konnte ferner gezeigt werden, daß die von unten aufspreitende Schmelze die im „Bogen“ angesammelte Substanz von unten her aufstaut.

2. Die chemischen Veränderungen bei diesen Vorgängen sind folgende: Es gibt keine einfache Auflösung des feuerfesten Stoffes in Glas (nachgewiesen zunächst nur an reiner Tonerde), sondern eine Anlagerung von Alkali an die Tonerde unter Bildung von Alkalialumosilicaten, im vorliegenden Falle von Nephelin-Carnegit-Substanz (siehe auch KONOPICKY [10]).

3. Das für die Bildung der Alumosilicate benötigte Alkali wird zum größten Teil aus der aufspreitenden

Glasschmelze entnommen in der Reaktion: Normalglas + Al_2O_3 in feuerfester Wand = alkaliverarmtes Glas + Alkalialumosilicat. In den „Bögen“ und „Säulen“ der „Fensterchen“ ist fast stets alkaliverarmtes Glas nachzuweisen, besonders dort, wo die „Bögen“ in das Glas eintauchen, natürlich immer neben der Nephelin-substanz, die in Glas aufgelöst ist. Die Bildung der „Fensterchen“ ist vom Alkaligehalt des Glases abhängig.

4. Eine Mitwirkung des von der Oberfläche der Glasschmelze verdampfenden Alkalis ist wahrscheinlich. Ein entsprechender Alkaliüberschuß kann aber nur in wenigen Fällen nachgewiesen werden.

5. Die ablaufenden „Bögen“ schützen den darunterliegenden feuerfesten Stoff vor Korrosion, aber sie müssen nicht starr an demselben Fleck liegen. In den „Fensteröffnungen“ dagegen erfolgt eine besonders starke Korrosion, weil dort stets neues Alkali mit dem aufsteigenden Normalglas zugeführt wird. Beides zusammen ergibt im Querschnitt ein Wellenprofil. Auch die technische Spülfuge zeigt stets dieses mehr oder weniger ausgeprägte Wellenprofil.

6. Direkt an der hochtonerdehaltigen feuerfesten Wand bildet sich eine Schicht, die aus fast reinem Nephelin-Carnegit besteht.

7. Für die Analyse von Mischschlieren aus Alumosilicaten und überschüssiger Kieselsäure in Glas wird eine Rechenmethode angegeben, um die Ergebnisse der Ätzungen umzurechnen.

7. Literatur

- [1] LÖFFLER, J.: Physikalische und chemische Reaktionen, die in Glaswannen zur Ausbildung von Spülfugen oder zum Lochfraß führen. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 398 bis 405.
- [2] DIETZEL, A.: Praktische Bedeutung und Berechnung der Oberflächenspannung von Gläsern, Glasuren und Emails. Sprechsaal **75** (1942) H. 9/10, S. 82–85. [Ref. Glastechn. Ber. **20** (1942) S. 119.]
- [3] LÖFFLER, J.: Physikalische und chemische Reaktionen, die in Glaswannen zur Ausbildung der Spülfuge oder zum Lochfraß führen. II. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 374–378.
- [4] LÖFFLER, J.: Diffusionsvorgänge zwischen Quarz und Glasschmelze III. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 356–370.
- [5] LÖFFLER, J.: Analyse von Schlieren und Schichten, durch Ätzung und Interferenzmessung, Teil I. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 381–391.
- [6] LÖFFLER, J.: Analyse von Schlieren und Schichten durch Ätzung und Interferenzmessung, Teil II. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 457–463.
- [7] LÖFFLER, J.: Analyse von Schlieren und Schichten durch Ätzung und Interferenzmessung, Teil III. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 548–553.
- [8] LÖFFLER, J.: Die Analyse von Schlieren und Schichten durch Ätzung und Interferenzmessung. In: Travaux du VI^e Congrès International du Verre, Paris 1956. (Erschienen: Paris 1967.) S. 220–229.
- [9] VAGO, E. und SMITH, C. E.: The corrosion of refractory materials by molten glass. In: VII^e Congrès International du Verre, Bruxelles 1965. Comptes Rendus. Charleroi: (Hrsg.) Institut International du Verre 1965. II. 1.2/62. S. 1–22. [Ref. Glastechn. Ber. **41** (1968) S. 212.]
- [10] KONOPICKY, K.: Über die Zonenbildung bei der Reaktion von Glas mit feuerfesten Steinen, vorzugsweise Schamotte-Wannensteinen. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 37–51. (48510)

DK 666.11.01:543.4:546.284

Ein Beitrag zur fotometrischen Kieselsäurebestimmung in der Glasanalyse

VON ERNST WINTER, Weiden

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Tafelglas AG, Weiden)

(Eingegangen am 11. September 1968)

Es ist üblich, den Restkieselsäuregehalt im Filtrat der Kieselsäurehauptabscheidung fotometrisch als Molybdänblau zu bestimmen. Das Studium dieses Verfahrens ergab, daß nicht die insgesamt vorhandene Restkieselsäuremenge, sondern nur der echt gelöste Anteil erfaßt wird. Ein kolloid gelöster Kieselsäureanteil entgeht der Bestimmung. Die gesamte Restkieselsäuremenge läßt sich fotometrisch bestimmen, wenn man den kolloidalen Kieselsäureanteil durch einen Flußsäurezusatz löst und anschließend die Fluorionen mit B(III) komplex bindet.

Die Einführung der fotometrischen Kieselsäurebestimmung in die Glasanalyse, zur Erfassung der Kieselsäurereste im Filtrat der Abscheidung des Haupt-

anteiles, wirkte sich vorteilhaft auf die Genauigkeit der SiO_2 -Ergebnisse aus. Die im Filtrat vorhandene Restkieselsäure wird mit Ammoniummolybdat in schwach saurer

Tabelle 1. Ergebnisse von Restkieselsäurebestimmungen mit und ohne HF-Behandlung¹⁾
(Abhängigkeit des kolloid gelösten SiO₂-Anteils vom verwendeten Filter)

Für die SiO ₂ -Hauptabscheidung verwendetes Filter	Restkieselsäurebestimmung ohne HF-Behandlung			Restkieselsäurebestimmung mit HF-Behandlung			Kolloider SiO ₂ -Anteil i. Filtrat d. SiO ₂ -Hauptabscheidung in %
	gemessene Extinktion	mg SiO ₂ im Aliquot	SiO ₂ in %	gemessene Extinktion	mg SiO ₂ im Aliquot	SiO ₂ in %	
Schwarzband 11 cm ∅	0,171	0,185	0,46	0,471	0,611	1,53	1,07
Weißband 11 cm ∅	0,170	0,184	0,46	0,342	0,370	0,93	0,47
Rotband 11 cm ∅	0,171	0,185	0,46	0,209	0,226	0,57	0,11
Blauband 11 cm ∅	0,168	0,183	0,46	0,187	0,202	0,51	0,05
Membranfilter Nr. 11530	0,169	0,184	0,46	0,169	0,184	0,46	—

¹⁾ SiO₂-Hauptabscheidung: Einwaage = 1,000 g Glas (71,4% SiO₂). Abscheidung der Kieselsäure durch einmaliges Eindampfen mit HCl auf dem Wasserbad, anschließend 30 min im Trockenschrank bei 115 °C.

Lösung zu Silicomolybdänsäure umgesetzt, diese anschließend zu Molybdänblau reduziert und die Intensität der Blaufärbung spektralfotometrisch gemessen. Detaillierte Arbeitsvorschriften für diese fotometrische Restkieselsäurebestimmung sind veröffentlicht oder bekannt [1].

Eine Überprüfung des Restkieselsäurebestimmungsverfahrens ergab jedoch, daß nicht die gesamte im Filtrat der Kieselsäureabscheidung vorhandene Restkieselsäure erfaßt wird, sondern nur der echt gelöste Anteil. Je nach Scheidefähigkeit des für die Kieselsäurefiltration verwendeten Filters kann eine wechselnde Menge Kieselsäure kolloid im Filtrat vorhanden sein. Dieser Anteil reagiert erwartungsgemäß nicht mit Ammoniummolybdat und entgeht der Bestimmung. Auf die Tatsache, daß im Filtrat der Kieselsäureabscheidung SiO₂ in einer „molybdäninaktiven“ Form vorhanden ist, hat FLESSA [2] hingewiesen. Er konnte zeigen, daß eine „Natronlaugenbehandlung“ den Anteil der meßbaren Restkieselsäure erhöht.

1. Experimenteller Teil

Soll neben der echt gelösten Kieselsäure auch der kolloid gelöste Anteil erfaßt werden, so gelingt dies am einfachsten, wenn man zur Probelösung (in der Regel sind dies 10 bis 30 ml aus dem auf 250 ml aufgefüllten Kieselsäurefiltrat) 0,5 ml 40prozentige Flußsäure zufügt¹⁾, 10 min wartet und anschließend mit einem Bor-

¹⁾ Man arbeitet bis zur Bildung des Silicomolybdänsäurekomplexes in Kunststoffbechern.

säureüberschuß (2 g H₃BO₃ in Wasser gelöst) die Fluorionen wieder komplex bindet. Der Flußsäurezusatz bewirkt, daß auch die kolloide Kieselsäure als Silicofluorid (SiF₆)²⁻ in Lösung geht. Nach Dekomplexierung des (SiF₆)²⁻ mit B(III) ist die fotometrische Restkieselsäurebestimmung in der üblichen Form durchführbar. Lediglich die Verwendung einer etwas stärkeren Ammoniummolybdatlösung ist angezeigt²⁾, weil die Bildungsgeschwindigkeit des [Si(Mo₃O₁₀)₄]⁴⁻-Komplexes in Gegenwart von Fluorid und Borsäure sonst deutlich langsamer verläuft.

2. Ergebnisse

In Tabelle 1 sind Ergebnisse von Restkieselsäurebestimmungen mit und ohne HF-Behandlung zusammengestellt. Mit HF-Behandlung bedeutet, daß die Restkieselsäure nach dem in Abschnitt 1. beschriebenen, modifizierten Verfahren bestimmt wurde. Ohne HF-Behandlung entspricht der bisher üblichen Arbeitsvorschrift (siehe [1]). Mißt man den Restkieselsäuregehalt in Kieselsäurefiltraten, die über Filter mit unterschiedlicher Scheidefähigkeit filtriert wurden, einmal ohne und einmal mit HF-Behandlung, dann entspricht die Differenz im Restkieselsäuregehalt zwischen den beiden Bestimmungen dem kolloid vorhandenen SiO₂-Anteil im Filtrat (siehe letzte Spalte von Tabelle 1). Der Flußsäurezusatz erhöht die Restkieselsäuremenge jeweils um

²⁾ Es werden 60 g Ammoniummolybdat/l an Stelle von 15 g/l verwendet.

Tabelle 2. Gegenüberstellung von Restkieselsäurebestimmungen mit und ohne HF-Behandlung
Glas einwaage jeweils 1,000 g; Quarz 0,700 g.

Probematerial	Für SiO ₂ -Hauptabscheidung verwendeter Filter	Restkieselsäurebestimmung ohne HF-Behandlung			Restkieselsäurebestimmung mit HF-Behandlung			Fehlbetrag im Endergebnis ohne HF-Behandlung in % SiO ₂
		gemessene Extinktion	mg SiO ₂ im Aliquot	SiO ₂ in %	gemessene Extinktion	mg SiO ₂ im Aliquot	SiO ₂ in %	
Glas DGG Nr. 9	Rotband	0,560	0,600	0,60	0,611	0,656	0,66	— 0,06
Glas DGG Nr. 9	Rotband	0,252	0,270	0,27	0,285	0,305	0,31	— 0,04
Glas DGG Nr. 9	Rotband	0,253	0,271	0,27	0,308	0,330	0,33	— 0,06
Glas DGG Nr. 9	Rotband	0,267	0,286	0,29	0,292	0,313	0,31	— 0,02
Quarz 99,85%	Rotband	0,151	0,162	0,16	0,217	0,230	0,23	— 0,07*)
Quarz 99,85%	Rotband	0,180	0,193	0,19	0,241	0,258	0,26	— 0,07*)
Quarz 99,85%	Rotband	0,232	0,248	0,25	0,330	0,353	0,35	— 0,10
Quarz 99,85%	Rotband	0,250	0,267	0,27	0,336	0,359	0,36	— 0,09
Glas v. 8. 1. 68	Rotband	0,319	0,341	0,34	0,372	0,398	0,40	— 0,06
Glas DGG Nr. 7	Rotband	0,447	0,478	0,48	0,515	0,551	0,55	— 0,07
Glas DGG Nr. 7	Rotband	0,435	0,466	0,47	0,533	0,570	0,57	— 0,10

*) SiO₂-Abscheidung mit HNO₃.

Tabelle 3. Analysenergebnisse von Kieselsäurebestimmungen
(SiO₂-Hauptabscheidung und Restkieselsäure sind Mittelwerte aus Doppelbestimmungen)

Untersuchungsmaterial	Einwaage in mg	SiO ₂ - Hauptab- scheidung in mg	Restkieselsäure- bestimmung		Kolloider SiO ₂ - Anteil in mg	Endergebnis		Fehlbetrag ohne HF in %
			ohne HF in mg	mit HF in mg		ohne HF in %	mit HF in %	
Quarz 99,85% SiO ₂	700,0	696,2	2,5	2,8	0,3	99,81	99,86	— 0,05
Quarz 99,85% SiO ₂	720,0	715,7	2,9	3,2	0,3	99,81	99,85	— 0,04
Glas 8. 1. 1968	1000,0	720,0	3,3	3,8	0,5	72,33	72,38	— 0,05
Glas 8. 1. 1968	1000,0	719,3	3,7	4,4	0,7	72,30	72,37	— 0,07
Glas DGG 7	1000,0	709,2	4,8	5,6	0,8	71,40	71,48	— 0,08
Glas DGG 8	1000,1	720,3	4,9	5,3	0,4	72,52	72,56	— 0,04
Glas DGG 9	1000,1	719,1	4,0	4,5	0,5	72,31	72,36	— 0,05
Glas 7. 2. 1968	1000,0	714,9	8,0	8,3	0,3	72,29	72,32	— 0,03
Glas 9. 2. 1968	1000,0	715,8	7,2	7,6	0,4	72,30	72,34	— 0,04

den kolloid gelösten SiO₂-Anteil. Ohne Flußsäurebehandlung wird dagegen immer nur der echt gelöste SiO₂-Anteil erfaßt, und diese Menge ist erwartungsgemäß unabhängig vom verwendeten Filter, während der Kolloidanteil mit wachsender Scheidefähigkeit der Filter (Schwarzband → Blauband) sinkt. Bei Verwendung eines Membranfilters ist überhaupt kein kolloider Kieselsäureanteil im Filtrat der Kieselsäureabscheidung mehr vorhanden; in diesem Fall ist auch die meßbare Restkieselsäure mit und ohne HF-Behandlung identisch.

Eine größere Zahl von Restkieselsäurebestimmungen mit und ohne HF-Behandlung bringt Tabelle 2. Die abgeschiedene Kieselsäurehauptmenge wurde bei diesen Messungen, wie es meist üblich ist, über 11 cm Rotbandfilter filtriert. In der letzten Spalte von Tabelle 2 ist der Minusbetrag aufgeführt, der bei Nichtberücksichtigung des kolloid gelösten Kieselsäureanteiles das Analysenergebnis verfälscht. In Tabelle 3 sind Analysenergebnisse von Kieselsäuredoppelbestimmungen aufgeführt. Es ist unschwer zu erkennen, daß durch die Flußsäurebehandlung das Kieselsäureendergebnis immer um einige hundertstel Prozent höher ausfällt. Der Fehlbetrag im SiO₂-Endergebnis ohne HF-Behandlung entspricht ziemlich genau dem Kieselsäurekolloidanteil, wie ein Vergleich der Spalte „Kolloider SiO₂-Anteil“ mit der Spalte „Fehlbetrag ohne HF“ in Tabelle 3 zeigt. Die aufgeführten Quarzsandanalysen beweisen, daß die

höheren SiO₂-Werte dem wahren SiO₂-Gehalt näher liegen. Der SiO₂-Gehalt dieses Quarzsandes wurde durch Fluorieren zu 99,85% bestimmt.

3. Zusammenfassung

Die fotometrische Restkieselsäurebestimmung in der bisher üblichen Ausführungsform erfaßt nur den echt gelösten SiO₂-Anteil im Filtrat der Kieselsäurehauptabscheidung. Je nach Scheidefähigkeit des verwendeten Papierfilters befindet sich jedoch auch eine wechselnde Menge Kieselsäure kolloid im Filtrat. Dieser Anteil reagiert nicht mit Ammoniummolybdat und entgeht der Bestimmung. Es wird gezeigt, daß die kolloid gelöste Kieselsäure durch einen Flußsäurezusatz, mit nachfolgender Dekomplexierung des gebildeten SiF₆²⁻ durch B(III), erfaßbar ist. Kieselsäurebestimmungen mit und ohne HF-Behandlung werden gegenübergestellt. In allen Fällen bringt die HF-Behandlung eine merkbare Erhöhung des SiO₂-Endergebnisses. Mit Quarzsand läßt sich zeigen, daß die Kieselsäurewerte mit HF-Behandlung dem durch Fluorieren bestimmten Kieselsäuregehalt näher kommen als die Werte ohne HF-Behandlung.

Die HF-Behandlung verlängert den Zeitaufwand für die fotometrische Restkieselsäurebestimmung nur unwesentlich.

4. Literatur

[1] GEBHARDT, F. und KIMMEL, S.: Beiträge zur Kieselsäurebestimmung in Gläsern. Vergleich verschiedener Methoden bei fluor- und/oder borhaltigen Gläsern. Glastechn. Ber. 36 (1963) S. 212–217 und die dort zit. Lit.

[2] FLESSA, W.: Versuche zur kolorimetrischen Bestimmung der Restkieselsäure im Filtrat einer SiO₂-Abscheidung mit Salpetersäure als reduzierte Silicomolybdänsäure. (Fachauschußvortrag.) (48469)

DK 666.11.01:543.544.2:546.226-31:666.112.3

Ein adsorptionschromatografisches Verfahren zur Bestimmung des Schwefelgehaltes in Natron-Kalk-Gläsern

VON ERNST WINTER, Weiden

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Tafelglas AG, Weiden)

(Eingegangen am 11. September 1968)

Die Sulfationen werden aus der Aufschlußlösung des Glases durch Adsorption an Aluminiumoxid abgetrennt, mit Ammoniak eluiert und mit einem Überschuß an eingestellter BaCl₂-Lösung gefällt. Nachfolgend wird der Bariumüberschuß in der Fällungsflüssigkeit komplexometrisch ermittelt. Das Verfahren ermöglicht eine sehr genaue Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes in Natron-Kalk-Gläsern.

Kleine Mengen Natriumsulfat werden vielen Gläsern zur Erleichterung des Schmelzens und Läuterns zugesetzt. Durch die bessere Benetzung des Quarzes in den

sulfathaltigen Erstschnmelzen wird das Einschmelzen und durch die Abspaltung von SO₂ bei höheren Temperaturen die Läuterung des Glases begünstigt. Dem im Glas