

DK 620.193.43:620.193.15:666.11-404.2:532.613.2:666.764.32

Bilder zur Entstehung der Spülfuge in Glasschmelzwannen.**Teil I. Korundwannensteine**

Von JOHANNES LÖFFLER, Witten (Ruhr)

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

(Eingegangen am 19. September 1968)

Die Schmelzen von Fensterglas bilden in der Meniskuszone an tonerdehaltigen feuerfesten Steinen dieselben physikalischen Erscheinungen aus, wie eine Mischung von Alkohol und Wasser in einem Trinkglas. Ihre Ausbildung ist vom Alkali-gehalt des Glases, aber nicht vom SO_3 -Gehalt abhängig. An der Berührungsstelle des Meniskus bilden sich Schichten, die Nephelin bzw. Carnegit enthalten. Das dazu benötigte Alkali wird zum größten Teil dem aufspreitenden Glas entnommen, das dabei an Alkali verarmt. An diesem alkaliverarmten, in der Analyse als kieselsäurereich gefundenen Glas kann der Reaktionsverlauf bestätigt werden.

Die Arbeiten, über die hier berichtet wird, befassen sich mit der Entstehung der Spülfuge in Glasschmelzwannen. Über dieses Gebiet liegen eine Reihe von Arbeiten und Gedanken vor, die hier nicht im einzelnen erwähnt werden sollen. Die hier neu zu behandelnden Ergebnisse schließen sich so eng an eine frühere Veröffentlichung [1] an, daß auf die dort erfolgten Zitate verwiesen werden kann. In der früheren Arbeit waren die physikalischen und chemischen Reaktionen beschrieben worden, die in Glasschmelzwannen zur Ausbildung der Spülfuge (oder zum Lochfraß) führen. Hier werden neue Beweise für die damals gegebenen Erklärungen gegeben.

Damals war gefunden worden, daß in der Meniskuszone an den tonerdehaltigen feuerfesten Steinen der Wannen das eben diesen Meniskus bildende Normalglas sein Alkali an die in Lösung gehende Tonerde abgibt, weil das Al_2O_3 nur durch Anlagerung von Alkali in das viererkoordinierte Netzwerk des Glases aufgenommen werden kann. Das Normalglas selbst verarmt dabei an Alkali. Als Folge dieser chemischen Reaktion treten dann Änderungen in der Benetzungsneigung auf, durch die die jetzt weniger stark benetzenden Reaktionsprodukte — alkaliverarmtes Glas und Alkalialumosilicate — von dem stärker benetzenden Normalglas in die Höhe geschoben werden und dann bei Erreichung einer genügenden Masse nach unten durchbrechen. Da dieser Prozeß kontinuierlich abläuft, wurde er damals bildhaft als „Alkalipumpe“ bezeichnet.

1. Entstehung von „Fensterchen“ in einem Trinkglas

Die Veränderungen der Benetzungseigenschaften gegenüber den feuerfesten Stoffen wurden damals mit denjenigen verglichen, die bei der teilweisen Leerung eines Glases mit einer Mischung von etwa 35 bis 40% Alkohol und Wasser an der freiwerdenden Wandung

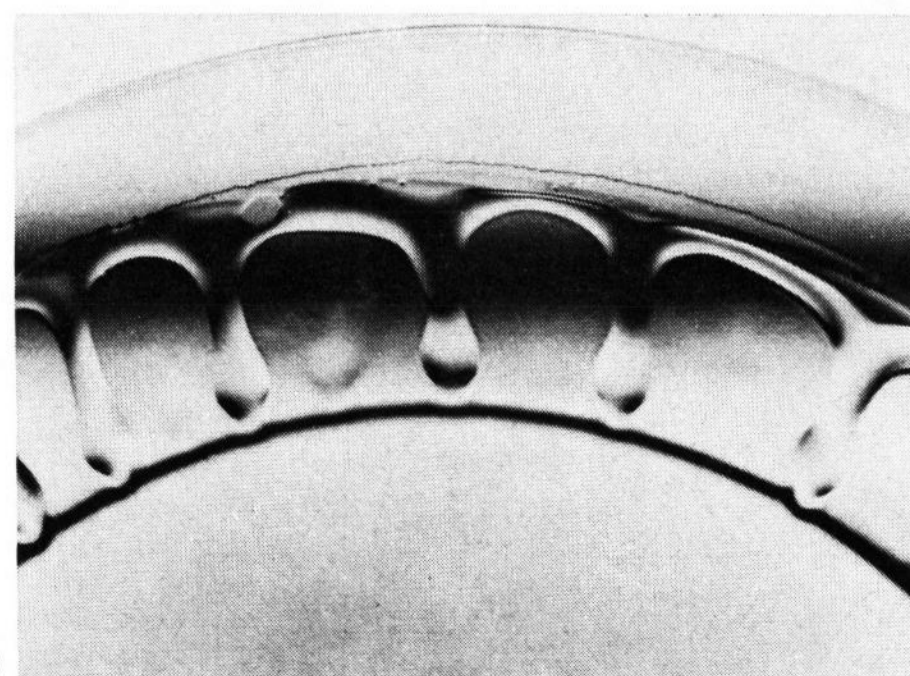
eines Trinkglases eintreten. Unter „Fachleuten“ bezeichnet man das dort auftretende Phänomenen so: „Der Schnaps macht Fensterchen“. Da hier der Einfachheit halber die Bezeichnungen, wie man sie von den „Schnapsfensterchen“ herleiten kann, nämlich „Fensteröffnung“, „Fensterbogen“, „Gewölbe“ und „Säulen“ weiter gebraucht werden sollen, um die betreffenden Teile zu benennen, sei ihre Entstehung und Ausbildung hier noch einmal ausführlich beschrieben:

In einem kleinen Trinkglas befindet sich eine Mischung von etwa 35 bis 40% Äthylalkohol mit Wasser. Senkt man jetzt in diesem Glas plötzlich das Niveau, beispielsweise um die Hälfte, so ist die frei gewordene Glasfläche zunächst mit einer dünnen Schicht der ursprünglichen Zusammensetzung bedeckt. Bald aber verändert sich diese. Der Alkohol verdunstet schneller als Wasser, die Schicht wird daran reicher. Dadurch verändern sich die Oberflächenspannung und die Grenzflächenspannung gegen die Glaswand, sie werden größer. Die an Wasser reichere Schicht beginnt ihr Verhältnis von Masse zur Oberfläche zu vergrößern, sie zieht sich zusammen. Da nun von unten her das unveränderte, stärker benetzende Gemisch an der Glaswand nach oben spreitet, muß sich die wasserreichere Schicht zu einem Gebilde zusammenziehen, das etwa einem über dem Meniskus der alkoholreicheren liegenden Strang gleicht (Bild 1). Dieser Strang nimmt jedoch kontinuierlich zu, weil der nach oben spreitende Meniskus wieder die genannten Veränderungen erleidet, Verarmung an Alkohol, Zunahme der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung. Wird seine Masse so groß, daß sie die von unten her einwirkenden Kräfte der unveränderten Schicht überwindet, so bricht — meist an mehreren Stellen gleichzeitig — von dem Wulst ein Teil nach unten durch und es entsteht das, was man die „Säulen“ der „Fensterchen“ nennt (Bild 2), der oben bleibende Rest bildet das „Gewölbe“, und damit sind diese voll-

Bild 1. Alkoholarmer Wulst über dem Meniskus im Trinkglas.



Bild 2. Alkohol-Wasser-Mischung mit „Fensterchen“ über dem Meniskus. 1)



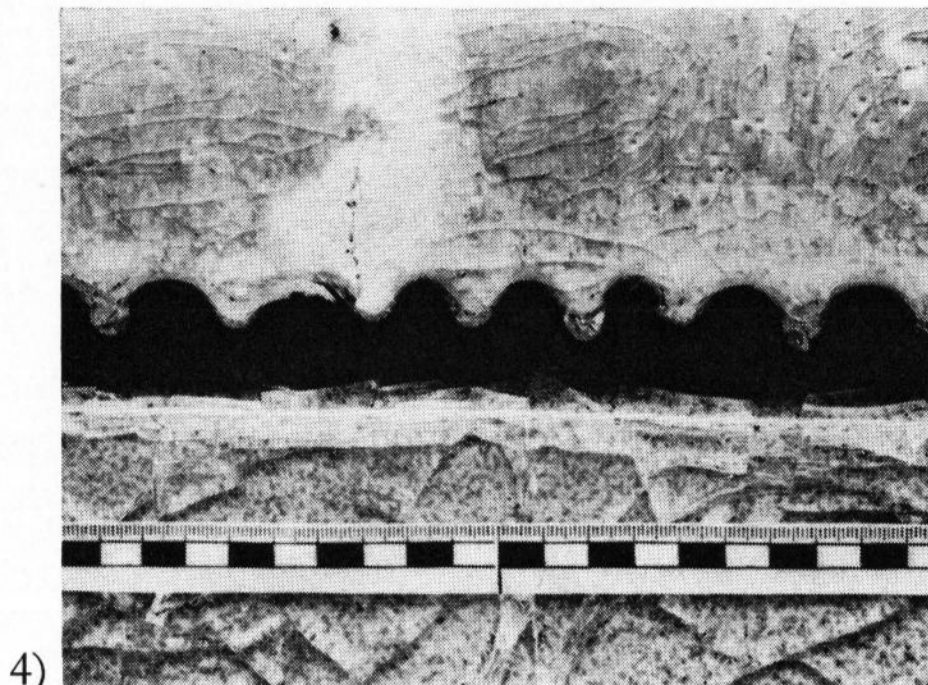
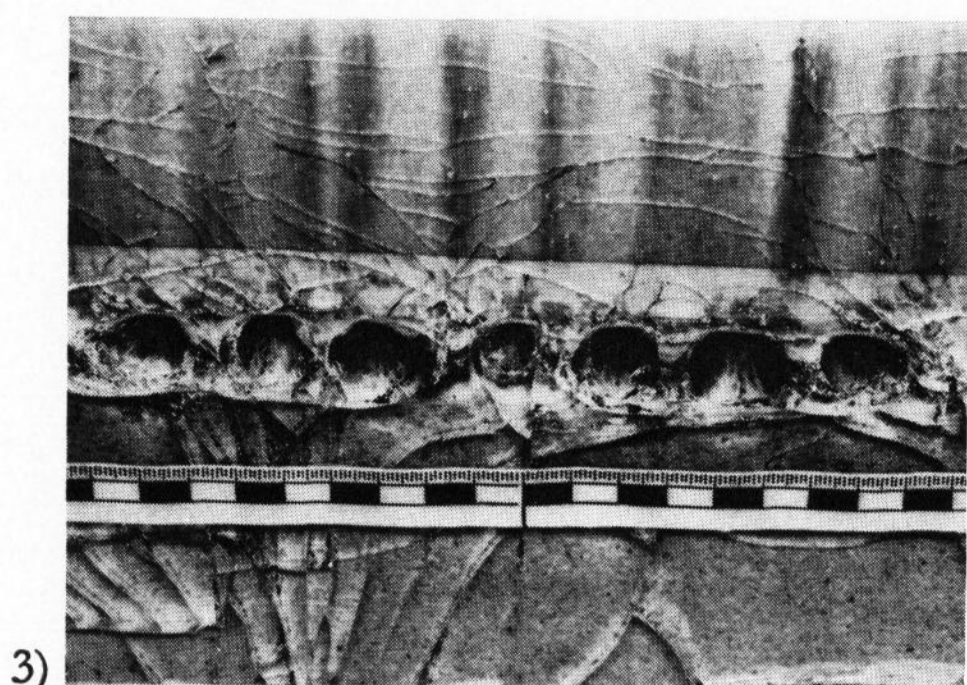


Bild 3. Schwimmer aus einer Tafelglaswanne mit „Fensterchen“.

Bild 4. Schwimmer aus einer Tafelglaswanne, an den „Fensterchen“ sind die „Säulen“ gerade durchgefressen.

endet. Die „Säulen“ und die „Bögen“ bestehen dabei aus mehr oder weniger an Alkohol verarmter Lösung und in den „Fensteröffnungen“ spreitet die unveränderte, an Alkohol reichere Lösung nach oben. Der Ablauf, Spreitung der alkoholreichen Lösung, Verarmung, Kontraktion, Absinken in den Säulen, geht solange vor sich, wie unverändertes Gemisch nachspreitet, d. h., wie noch unverändertes Gemisch auf dem schwereren alkoholärmeren schwimmt.

2. Entstehung der „Spülfuge“ in Glasschmelzwannen — Vergleich mit der Ausbildung der „Fensterchen“

Die Entstehung und Ausbildung der Spülfuge in den Glasschmelzwannen ähnelt nun in ihrem Erscheinungsbild und in den physikalischen Veränderungen weitgehend den Vorgängen bei der Bildung der „Fensterchen“ im Schnapsglas. Auch bei den chemischen Vorgängen gibt es eine gewisse Parallelität.

Der früheren Arbeit [1] könnten noch zwei Bilder von der Spülfuge an einem Schwimmer nachgetragen werden, die besser als die früher gezeigten das Phänomen der „Fensterchen“ und ihre Entstehung deutlich machen. In Bild 3 ist die erste Ausbildung der Fensterchen, in Bild 4 derjenige Zustand gezeigt, in dem gerade die „Säulen“ vorn durchgefressen sind, die „Bögen“ aber noch stehen.

Um die Ähnlichkeit im Erscheinungsbild recht sichtbar zu machen, wurde nun bei den hier beschriebenen Versuchen der Trick angewandt, die Glasschmelzen, an denen man diese Vorgänge studieren wollte, mit Kobaltoxid oder auch Mangan-III-oxid anzufärben. Gelegentlich wurden auch die feuerfesten Körper mit CoO angefärbt, ohne daß allerdings damit viel Einblick gewonnen wurde. (Durch die genannten Zusätze wird nach den Faktoren von DIETZEL [2] die Oberflächen-

spannung der Glasschmelzen kaum verändert. Da über die Wirkung dieser Zusätze auf die Grenzflächenspannung gegen Korund nichts bekannt war, wurde diese, wie früher beschrieben, [3] geprüft und kein merklicher Unterschied gegen das ungefärbte Glas gefunden.)

Durch den genannten Kunstgriff wird folgendes erreicht: Eine Glasschmelze mit etwa 0,5% CoO oder mit 1,5% Mn₂O₃ ist bereits in relativ dünner Schicht so stark gefärbt, daß man auch Dickenunterschiede von wenigen Zehntel Millimetern noch deutlich wahrnehmen kann. Man kann also eine spreitende, Meniskus bildende Schmelze von den wulstig zusammengezogenen Teilen leicht unterscheiden, wie an den folgenden Bildern zu sehen sein wird.

In Bild 5 ist eine Platte aus Monofrax M dargestellt, die in eine mit 0,5% CoO angefärbte Schmelze gestellt und darin 5 h bei 1400 °C gehalten worden war, in Bild 6 eine ebenso behandelte Platte aus Cohart Zac, beide Male mit dem zugehörigen Korundtiegel.

Die Ähnlichkeit der Spülfugen im äußeren Erscheinungsbild mit den „Fensterchen“ (Bild 2) ist ohne weiteres einzusehen. Wie weit die chemischen und physikalischen Vorgänge analog verlaufen, darüber wird hier im folgenden berichtet. An diesen beiden Bildern ist aber — was sehr wichtig ist — zu sehen, daß der Korundtiegel die „Fensterchen“ praktisch genau so bildet wie die Monofrax- bzw. die Zac-Platte. Da aber die hier beschriebenen Untersuchungen gewissermaßen den Wanderungen des Natriumoxids galten, hätten die beiden Stoffe Monofrax und Cohart Zac mit ihrem, wenn auch kleinen, Alkaligehalt die Arbeit sehr gestört, weil man nie ganz sicher gewesen wäre, ob das Alkali aus der feuerfesten Wand oder aus dem Glas kam. Deshalb wurden die weiteren Arbeiten mit Sinterkorund (Degussit), der

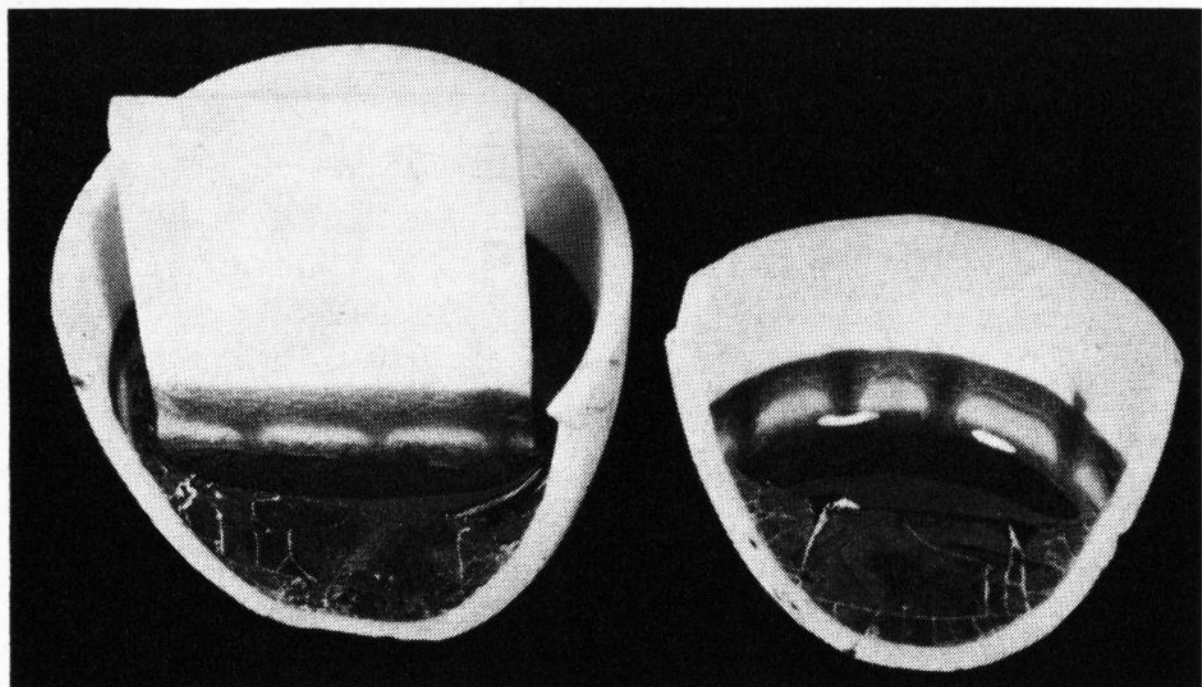


Bild 5. Platte aus Monofrax nach einer Erhitzungszeit von 5 h bei 1400 °C mit dazugehörigem Korundtiegel.

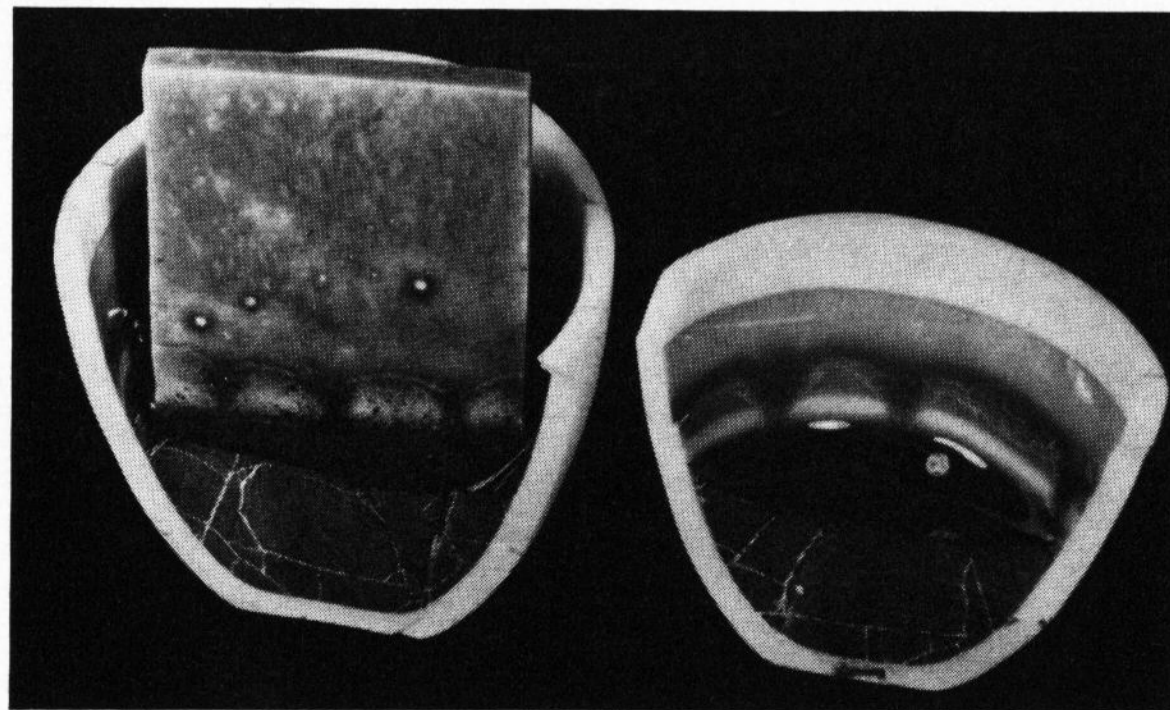


Bild 6. Platte aus Cohart Zac nach einer Erhitzungszeit von 5 h bei 1400 °C mit dazugehörigem Korundtiegel.

praktisch kein Alkali enthält, durchgeführt. Nur der Beginn der Reaktion, bei dem sich gerade ein Wulst oberhalb des Glasmeniskus bildet (wie auch im Schnaps-glas, Bild 1), ist noch an den beiden Wannenbaustoffen ausgeführt und in den Bildern 7 und 8 dargestellt, auch dieses Mal mit den dazugehörigen Tiegeln. Damit soll gezeigt werden, daß auch die Anfänge der Reaktion bei den Ofenbaustoffen und beim Korundtiegel gleich verlaufen.

3. Versuchsdurchführung

Hier muß noch ein Wort über die Arbeitstechnik eingeschoben werden: Als Glasschmelze wurde stets, außer wenn besonders auf eine Änderung hingewiesen wird, das normale Detag-Fourcault-Glas verwendet mit einer Zusammensetzung von (in Gew.-%): 72,2 SiO₂, 1,0 Al₂O₃, 0,1 Fe₂O₃, 0,04 TiO₂, 6,5 CaO, 4,4 MgO, 15,3 Na₂O und 0,4 SO₃. Die Schmelzen wurden niemals in den Tiegeln, in denen man später die „Fensterchen“ beobachten wollte, aus dem Gemenge erschmolzen, sondern stets gesondert in Platintiegeln. Daraus wurden sie durch Aufschneiden der Tiegel entnommen, dann in grobe Stücke zerschlagen und in den zu prüfenden Tiegeln bei niedriger Temperatur gesenkt und dann auf die unter den Bildern angegebene Temperatur erhitzt und, falls Platten untersucht werden sollten, diese erst bei hoher Temperatur eingesteckt. Auf diese Weise wurden die Tiegelwände oberhalb des Glasmeniskus stets von Gemengeresten und etwa aufgeschäumter Glasschmelze freigehalten, so daß Benetzung und Reaktion der Glasschmelze mit dem Korund nach dem Erkalten unverfälscht beobachtet werden konnten.

4. Ergebnisse

4.1. Abhängigkeit von der Erhitzungszeit

In den Bildern 9a bis d ist nun, immer bei 1400 °C die zeitliche Entwicklung der „Fensterchen“ an der Spülfuge in Korundtiegeln zu sehen. Nach 30 min Erhitzungszeit (Bild 9a) hat sich gerade der Wulst oberhalb des Meniskus gebildet, es ist aber noch kein Durchbruch nach unten erfolgt (vgl. Bilder 1, 7 und 8), nach 1 h (Bild 9b) sind bereits die ersten Ansätze zur Bildung der „Säulen“ zu sehen, nach 5 h (Bild 9c) sind die „Fensterchen“ perfekt (an einer eingesteckten Korundplatte), nach 10 h (Bild 9d) haben sie sich im Aussehen gegenüber 5 h nicht mehr verändert. In Bild 9e endlich

ist derselbe Gegenstand wie von Bild 9c dargestellt, jedoch in anderer Sicht und (stark seitlicher) Beleuchtung. Man sieht hier, vielleicht besser als auf den übrigen, die „Fensteröffnungen“ und die Wulste der „Bögen“ und „Säulen“ plastisch.

4.2. Abhängigkeit vom Alkaligehalt

Variiert man den Gehalt des Glases an Alkali, so ändert sich auch das Aussehen der Spülfuge. In Bild 10 ist die Spülfuge eines Glases, in dem das Alkali auf 20% erhöht wurde, zu sehen. Um dem Leser einen Eindruck von der Wirkung der Anfärbung mit CoO zu geben, ist dieses Bild farbig dargestellt. Während die Alkali-erhöhung eine deutlichere Ausbildung der Fensterchen hervorruft, ist sie bei einer Verringerung auf 7,5% kaum mehr sichtbar. Das Glas war allerdings entglast. Wenn man gar, wie in Bild 11 zu sehen ist, ein alkalifreies (Lanthan-Magnesium-Alumosilicat-)Glas schmilzt, so ergibt sich in jedem Fall ein einfacher Meniskus ohne Fensterchen. (Die Tiegel zersprangen beim Abkühlen im Ofen, daher kann nur eine Scherbe gezeigt werden).¹⁾ Es muß aber noch auf die Tatsache aufmerksam gemacht werden, daß sich bei den stark ausgebildeten „Fensterchen“ über den Säulen stets eine stärker gefärbte, meist nach unten zu spitz auslaufende Zone befindet. Da nur das Normalglas, bzw. das alkaliverarmte, CoO enthält, deutet das auf eine Anreicherung an dieser Stelle hin.

4.3. Einfluß der Färbung

Die Anfärbung des Glases mit CoO hat zwar den Vorteil, daß man die „Fensterchen“ sehr schön fotografieren kann, aber den großen Nachteil, daß an bestimmten Stellen ein Teil des Kobalts in den Korund einwandert und diesen anfärbt. Deshalb wurde in einigen Fällen als Färbemittel das schon erwähnte Mn₂O₃ verwendet, das diesen Fehler nicht zeigt. Gerade damit war es nun möglich zu zeigen, daß die in den „Fensteröffnungen“ nach oben spreitende Schmelze auch noch über den dort angesammelten Wulst hinüberspreitet und gleichzeitig den Wulst von unten her aufstaut. In Bild 12 ist ein Vertikalschnitt durch eine „Fensteröffnung“ und

¹⁾ Die Versuche, mit Ausnahme des alkalifreien Glases, wurden mit normalem SO₃-haltigem Glas durchgeführt. Auf Anregung von Herrn Dr. E. G. WINTER, Weiden, wurde geprüft, ob das SO₃ irgendwelchen Einfluß auf die Ausbildung der „Fensterchen“ ausübt. Ein solcher wurde nicht gefunden. Herrn Dr. WINTER sei für seine Anregung auch hier gedankt.

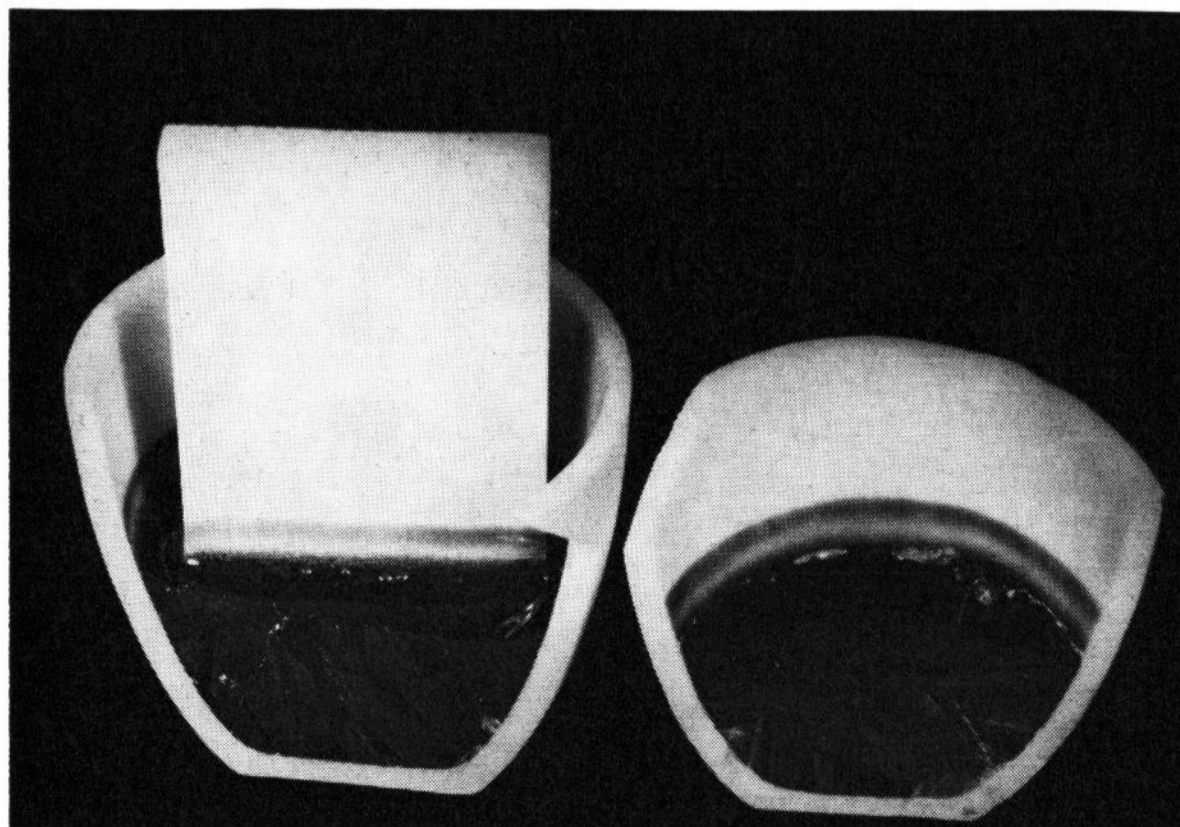


Bild 7. Platte aus Monofrax nach einer Erhitzungszeit von 30 min bei 1400 °C mit dazugehörigem Korundtiegel.

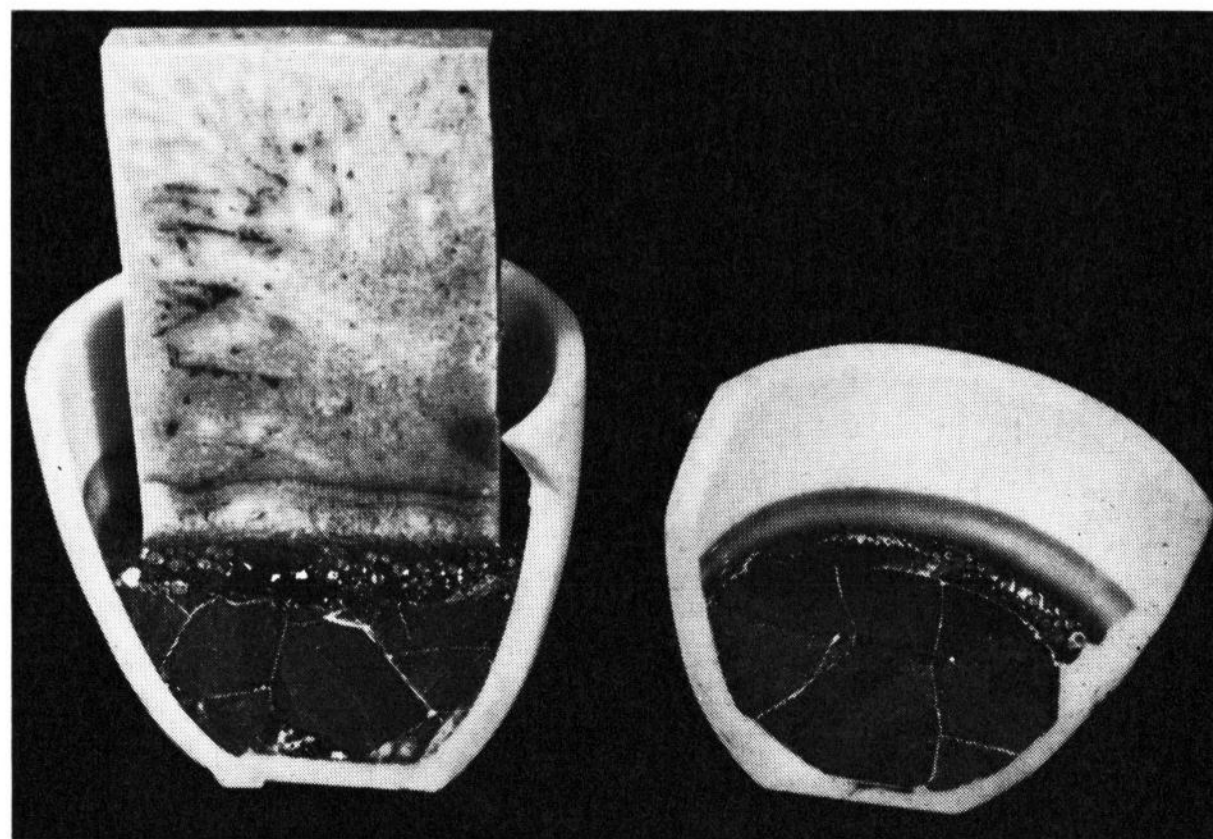
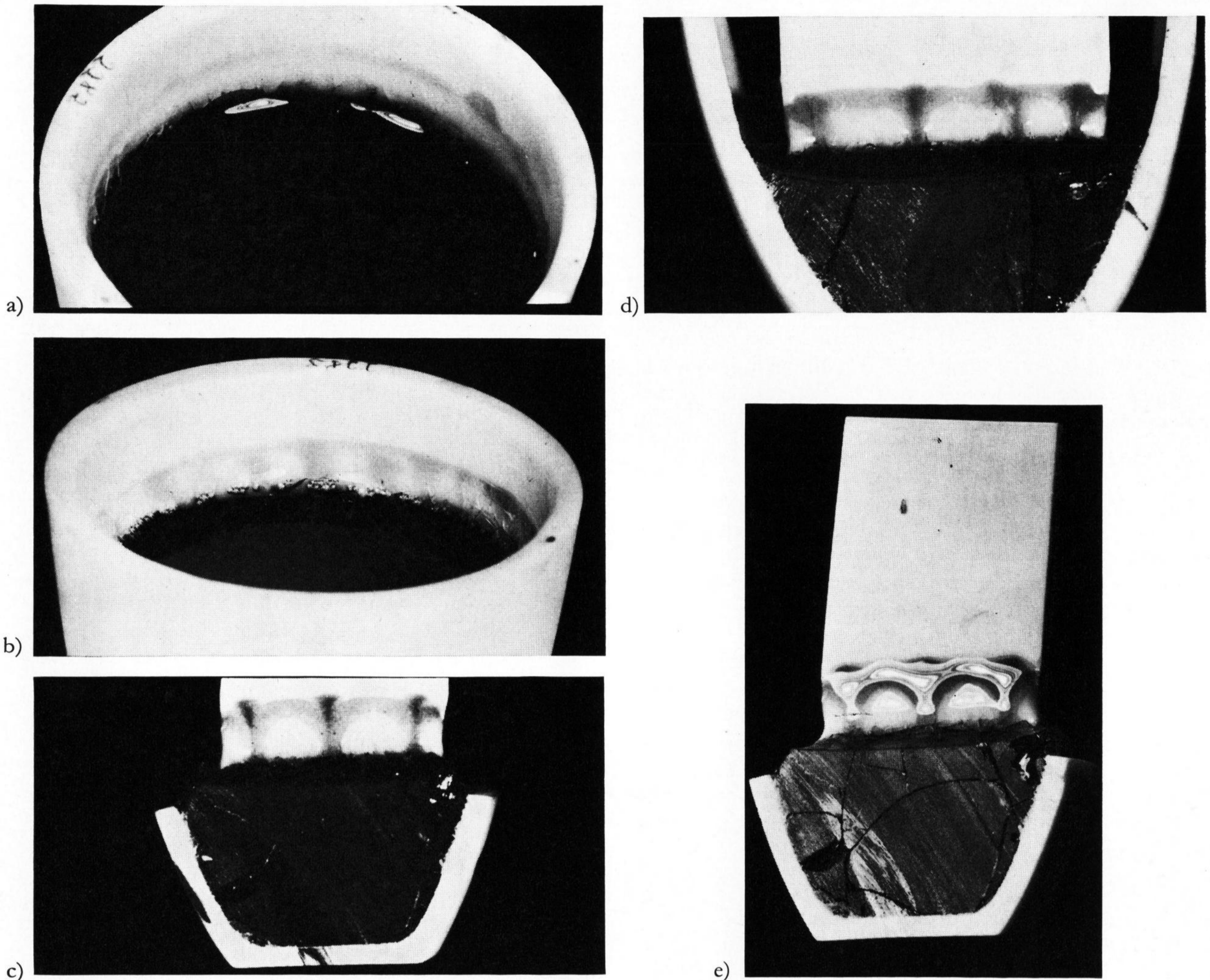


Bild 8. Platte aus Corhart Zac nach einer Erhitzungszeit von 30 min bei 1400 °C mit dazugehörigem Korundtiegel.



Bilder 9a bis e. Aussehen eines Korundtiegels nach verschiedenen Erhitzungszeiten bei 1400 °C, a) 30 min, b) 60 min, c) 5 h, d) 10 h, e) 5 h, seitlich beleuchtet.

den darüberliegenden „Bogen“ dargestellt. Links das Dunkle ist Korund, rechts Abdeckglas, dazwischen etwas Kanadabalsam. Von unten her spreitet eine dünne Schicht Normalglas (Pfeil) über den Korund und über den Wulst des „Bogens“ (Zeichen Δ). Unterhalb des Wulstes ist eine kleine Ecke mit Normalglas gefüllt.

Immerhin korrodiert auch die Schmelze der „Fensterbögen“ den Korund noch so stark, daß auch er dort „angefressen“ aussieht. Es kann aber auch sein, daß die von unten spreitende Schmelze über den „Fensterbogen“ hinweg von oben her diese Korrosion veranlaßt. Dort nämlich, wo die „Säulen“ nach unten verlaufen, ist der Korund viel weniger angegriffen. Die mit Tonerde angereicherten „Säulen“ haben also die korrodierende Wirkung des in den „Fensteröffnungen“ aufspreitenden Normalglases wenigstens teilweise verhindert. Es sei bei dieser Gelegenheit daran erinnert, daß auch die Korrosion in der Wanne — soweit vom Autor beobachtet — stets wellenförmige Profile aufweist, d. h. die ablaufenden Teile haben auch dort an bestimmten Stellen einen gewissen Korrosionsschutz ausgeübt (siehe auch die Bilder 3 und 4).

In Bild 13 ist ein Teil eines Korundtiegels dargestellt, in dem eine mit 0,5% CoO angefärbte Schmelze 5 h bei 1400 °C gehalten worden war und der danach vom Glas

mit verdünnter Flußsäure befreit worden war. Man sieht eine Erhebung an der Stelle, wo die „Säulen“ gewesen waren. Außerdem ist aber etwas sehr Wichtiges zu sehen: Das Kobaltoxid ist nur an denjenigen Stellen in den Korund eingewandert, wo sich „Bögen“ und „Pfeiler“ befanden. Dort wo die Glaszusammensetzung normal war, ist kein CoO in den Korund eingewandert. Es muß sich also eine chemische Veränderung abgespielt haben, die das CoO gerade an diesen Stellen niedergeschlagen hat. Im Augenblick kann über diese noch nichts gesagt werden. Es ist aber zu beachten, daß innerhalb der „Fensteröffnungen“ ebenfalls kein CoO in den Korund eingewandert ist. Unterhalb der Stelle, an der der Meniskus beginnt, ist ebenfalls eine Anfressung zu sehen. Vielleicht sind dort Schlierenwirbel wirksam gewesen.

Trotz der Erhabenheit an den Stellen, an denen sich die „Säulen“ befinden, darf man das System der „Öffnungen“ und „Säulen“ nicht als absolut starr betrachten. Im Zuge der Versuche wurde einmal ein Stab aus Korund mit rundem Querschnitt, Durchmesser 8 mm, in eine solche Schmelze gesteckt. An diesem Stab gab es natürlich auch ein „Fensterchen“, aber hier mit nur einer einzigen „Säule“, d. h. die „Fensteröffnung“ ging um den gesamten Stab herum. Zufällig hatte sich gerade kurz vor dem Abschalten des Versuchs die „Säule“ von

der einen auf die andere Seite des Stabes verlagert, also eine Schwenkung um 180° ausgeübt. Die nach unten absinkenden Korrosionsprodukte waren auf der Seite, wo sich die „Säule“ eben gerade nicht mehr befand, noch deutlich zu sehen. Dort wo die „Säule“ sich gegen Ende des Versuches befand, fingen diese Korrosionsprodukte eben an nach unten zu sinken. In den Bildern 14a und b ist der Korundstab ohne „Säule“ aber mit Korrosionsresten und mit „Säule“, aber noch fast ohne Absinkendes zu sehen.

4.4. Bewegung des Glases innerhalb der „Fensterchen“

Es wurde noch ein weiterer, schon früher [4] beschriebener Kunstgriff angewandt, um die Bewegung an den „Säulen“ und „Fensteröffnungen“ zu studieren bzw. sichtbar zu machen: die Erzeugung von Goldstaubfilmen auf der Oberfläche. Wenn man beispielsweise einen Tiegel, wie er in Bild 9d zu sehen ist, dort, wo die „Bögen“ über den „Fensteröffnungen“ liegen, oder auch am ganzen Glasmeniskus mit einem dünnen Strich Goldchloridlösung bestreicht, zuerst auf 700°C erhitzt, wobei das Chlorid in Metall übergeht und dann kurz auf 1150 bis 1300°C erhitzt, so sieht man wie auf den Bildern 15a und b (Pfeile), daß der aus dem Chlorid entstandene Goldstaub an den Säulen nach unten gespült wird. Wenn man dagegen unterhalb der „Fensteröffnung“ einen kleinen Goldfleck erzeugt und jetzt kurz auf 1150°C erhitzt, so sieht man auf Bild 16, wie dieser Goldfleck nach oben wandert (Pfeil). Man muß allerdings die richtigen Zeiten und Temperaturen sehr genau abpassen, weil sonst das Gold auf der gesamten Oberfläche der Glasschmelze verstreut wird. (Lichtreflexe auf Bild 16 bitte nicht beachten!)

4.5. Krümmung des Grenzschichten

Die Grenzschichten mit den „Fensterchen“ an den Tiegelwänden sind in zwei Richtungen gekrümmt, einmal in der Tiegelrundung, einmal an der „hessischen“ Form. Die Krümmungen stören die Untersuchung sehr, sobald man die verschiedenen Zusammensetzungen an den „Säulen“, „Bögen“ oder „Öffnungen“ feststellen will. In solchen Fällen wurden deshalb stets ebene Platten in die Tiegel eingesetzt.

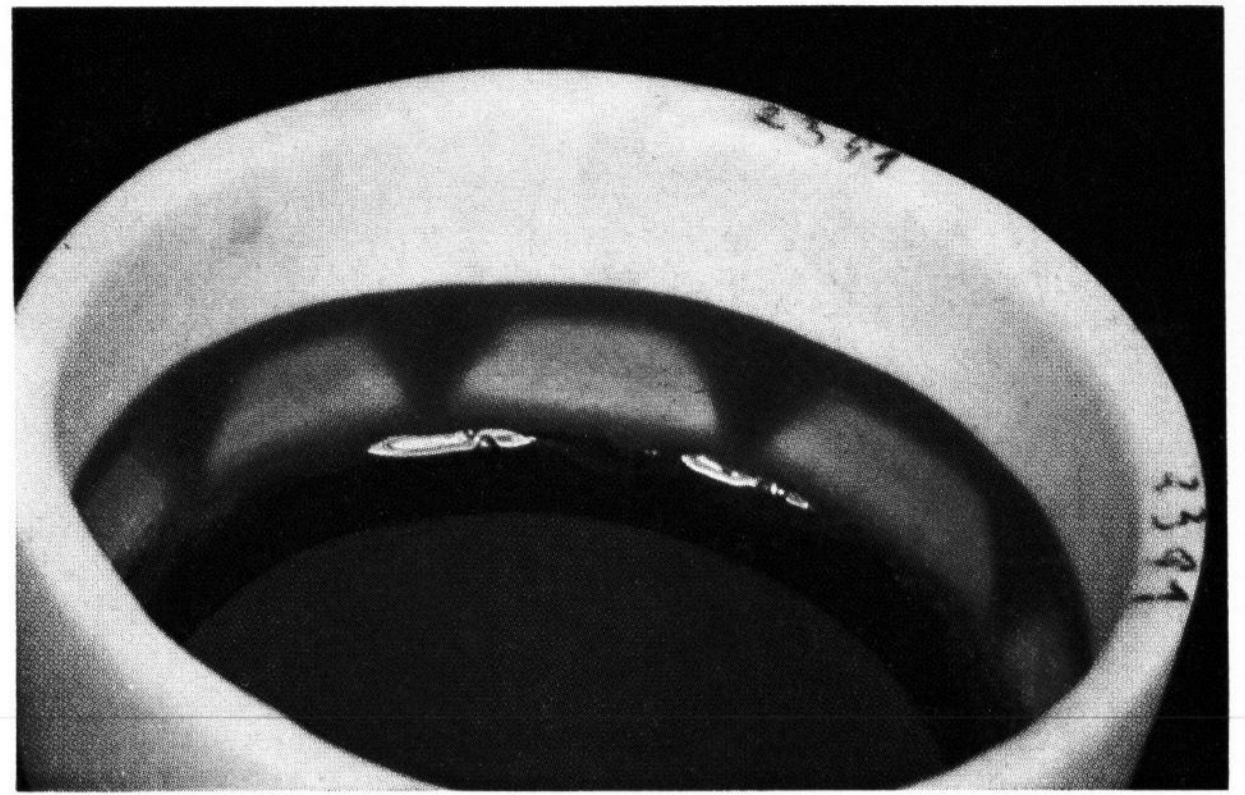


Bild 10. Aussehen eines Korundtiegels nach einer Erhitzungszeit von 5 h bei 1400°C .

Glas alkalireich.

5. Ätzung und Interferenzmessung

Aus der „Fensteröffnung“ einer solchen Platte konnten ein paar Splitter der dort nach oben spreitenden Schicht vom Korund abgelöst, in Normalglas eingeschweißt und untersucht werden. Zunächst wurde die übliche Ätzung mit Flußsäure (links) und Borflußsäure—Salzsäure (rechts) ausgeführt. In den Bildern 17a und b sind zwei besonders typische Interferenzaufnahmen solcher Ätzung dargestellt. Die Schichten waren im Prinzip alle sehr ähnlich. Man sieht von links nach rechts: in allen vier Bildern zunächst das einbettende Normalglas mit gleichmäßig horizontal verlaufenden Interferenzstreifen, am Ende des Normalglases die Schweißkante, durch eine kleine Auslenkung nach oben charakterisiert. Dann kommt in Bild 17a eine Erhöhung auf der Flußsäureätzung, der auf der Borflußsäure ein Absinken entspricht, was einen gewissen Tonerdegehalt anzeigt. Dann bei beiden Ätzungen starkes Absinken und endlich eine interferenzlose Schicht und dahinter wieder Normalglas mit eben verlaufenden Interferenzstreifen. Der erste kleine Zacken auf der Flußsäureätzung, dem auf der Borflußsäureätzung noch fast horizontal verlaufende Interferenzstreifen entsprechen, wurde auf einen Überschuss an SiO_2 untersucht: Die Bergauslenkung schwankt zwischen 0,5 und 0,1 Interferenzstreifenbreiten. Wählt man zur Berechnung den dritten Streifen von unten, so



Bild 11. Tiegel mit Meniskus aus alkalifreiem Glas.

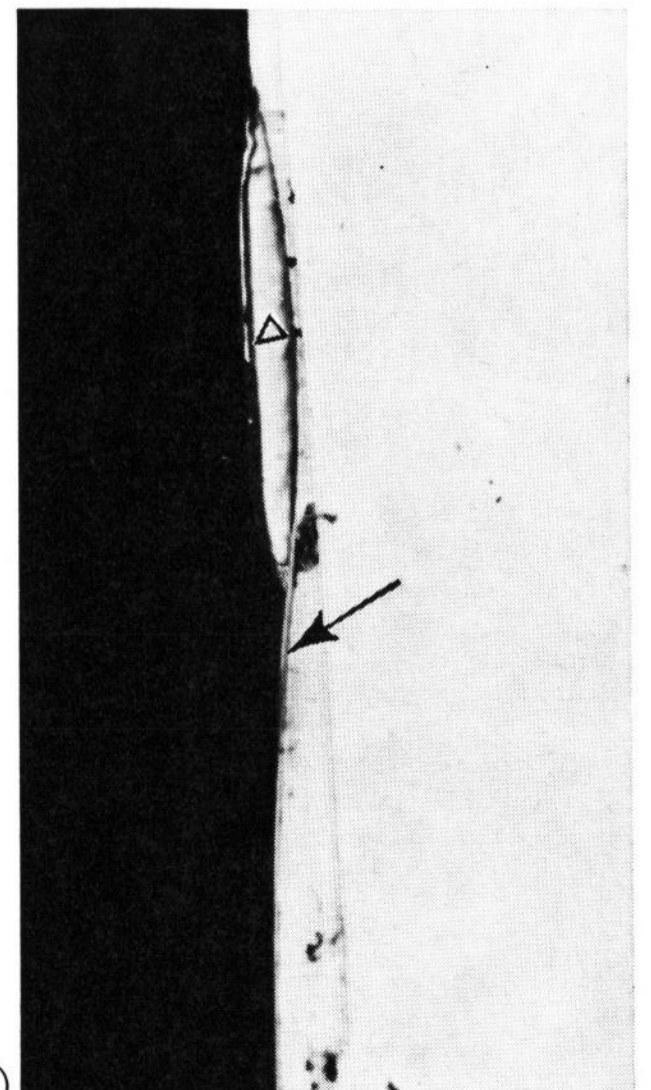


Bild 12. Schnitt durch die „Fensteröffnung“ und den „Fensterbogen“. Glas Mn_2O_3 -haltig.

11)

12)

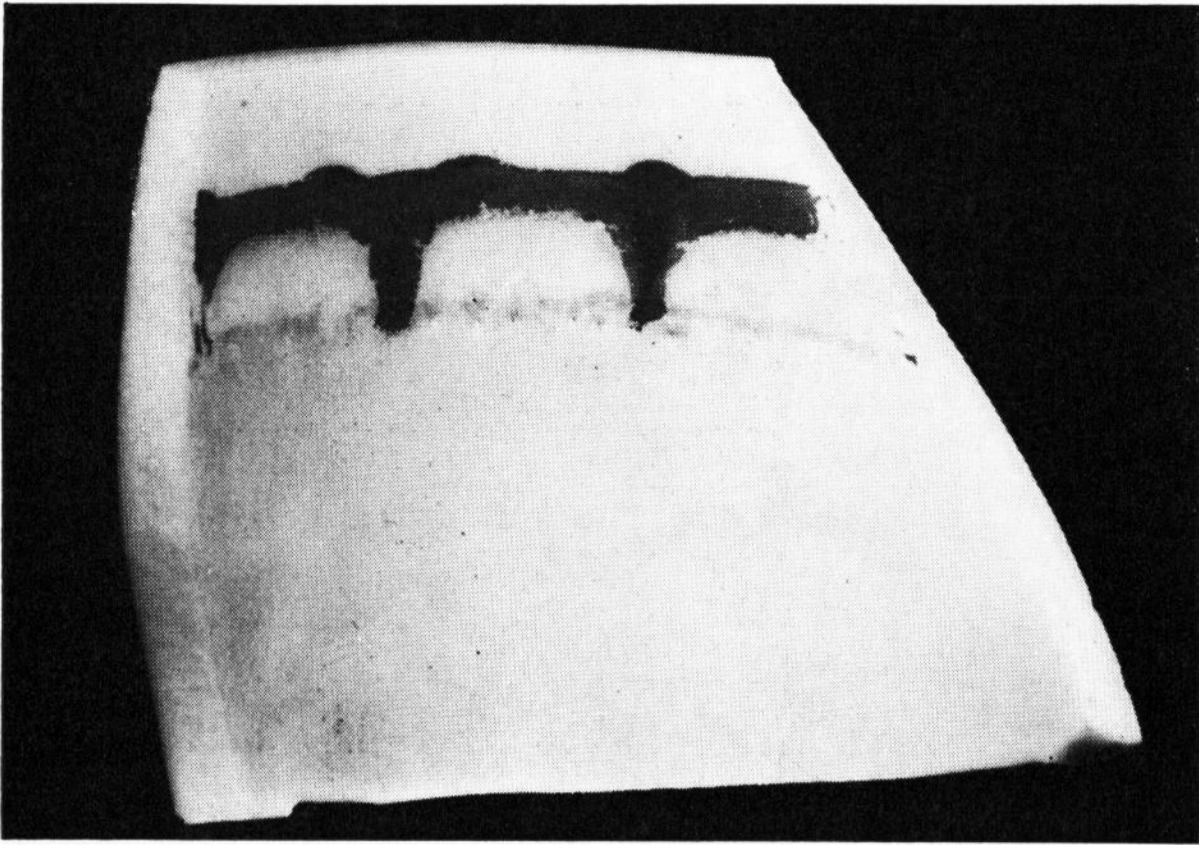
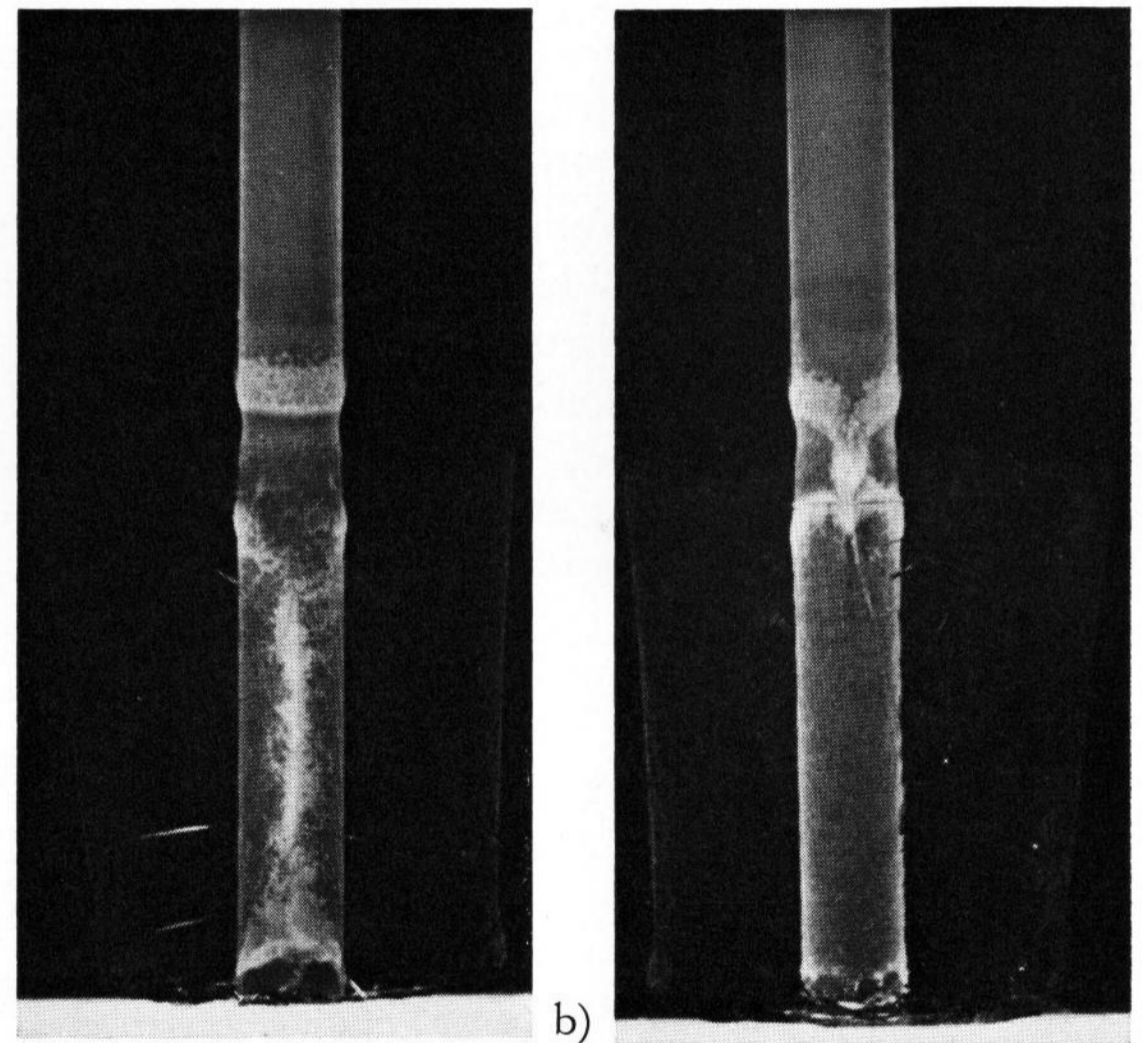


Bild 13. Teil eines Korundtiegels nach einer Erhitzungszeit von 5 h bei 1400 °C, vom anhaftenden Glas durch HF befreit.

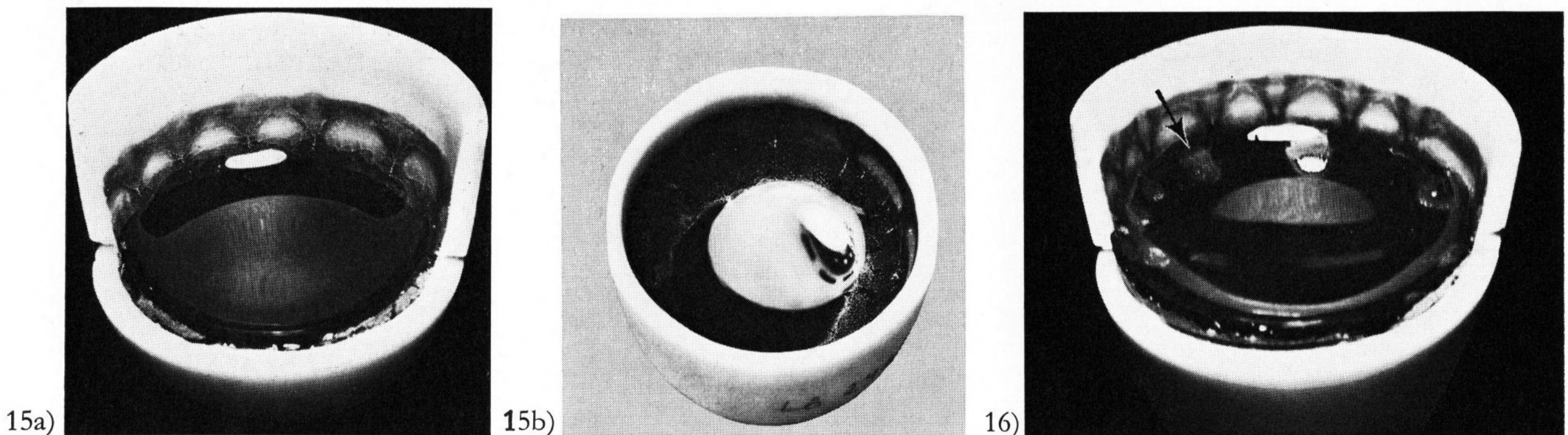
erhält man eine Auslenkung auf der Flußsäureätzung von 0,45 Interferenzstreifen Berg, auf der Borflußsäureätzung von 0,03 Tal. Wäre die Bergauslenkung bei der Flußsäureätzung nur durch einen Gehalt an Tonerde (in Form von Nephelin, siehe unten) hervorgerufen worden, so hätte eine Talauslenkung von 0,18 Interferenzstreifenbreiten auf der Borflußsäureätzung vorliegen müssen. Der SiO_2 -Überschuß, der die Ätzung der Borflußsäure auf 0,03 Interferenzstreifenbreiten verringerte, betrug + 0,24% über den des Normalglases hinaus. Dazu kommt noch ein zweiter Kieselsäureüberschuß: Das Glas enthielt 0,25% CoO , der SiO_2 -Gehalt war also gegenüber dem Normalglas, das ja als Vergleich dient, um 0,18% niedriger. Diese 0,18% müßten zunächst „aufgefüllt“ werden, ehe der Überschuß erreicht werden konnte. Der Gesamtüberschuß an SiO_2 betrug also an dieser Stelle 0,42%. Die zweite Bergauslenkung wurde ebenfalls untersucht. Die große Bergauslenkung auf Bild 17a der Flußsäure betrug 1,05 Interferenzstreifenbreiten. Dann müßte bei einem Vorliegen von reiner Nephelinschliere sich eine Talauslenkung von 0,42 Interferenzstreifen ergeben. Es liegt aber eine Talauslenkung von 0,6 Interferenzstreifenbreiten vor. Das bedeutet, daß hier kein SiO_2 -Überschuß vorliegt, sondern eher ein geringer Alkaliüberschuß. Man muß aber bedenken, daß hier auf der Kurve der Borflußsäureätzung an einem sehr steil abfallenden Ast gemessen werden mußte. Die Beweiskraft dieser zweiten Messung ist also erheblich geringer als die der ersten. Bei Bild 17b liegen die Zusammensetzungen etwas anders. Ein SiO_2 -

Überschuß ist hier nur im unteren Teil des Präparates nachzuweisen. Auf dem oberen Teil des Bildes ist vielleicht sogar ein kleiner Alkaliüberschuß vorhanden. Die gleichmäßig geringe Talauslenkung auf der Borflußsäureätzung entspricht etwa der SiO_2 -Erniedrigung durch den Zusatz von CoO . Leider konnten die untersuchten Splitter nicht genau geortet werden, da sie „absprangen“. Man kann also zunächst nicht sagen, was der auf beiden (und auch auf weiteren Untersuchungen) Bildern vorhandene Gradient in der Zusammensetzung aussagt.

Über die sehr wichtige interferenzlose Schicht kann zunächst folgendes gesagt werden: Sie ist trübe. Sie wurde röntgenografisch untersucht mit dem Ergebnis: starke Ausscheidung von Carnegit. Da bisher nur dann „interferenzlose“ Querschnitte bei der Ätzung erhalten worden waren, sobald in teilweise kristallinen Bereichen „zu lange“ geätzt worden war (daß etwas derartiges auch hier zu erwarten war, deuten auch die stark talanzeigenden Übergänge dorthin an), wurde diese interferenzlose Schicht extrem kurz geätzt: eine $\frac{1}{4}$ min lang gegenüber 6 min normaler Arbeitszeit, Ergebnis: unregelmäßige Interferenzstreifen mit bis zu 20 Interferenzstreifenbreiten Talauslenkung, umgerechnet auf normale Ätzzeit, etwa 480 Interferenzstreifen Tal. Wenn



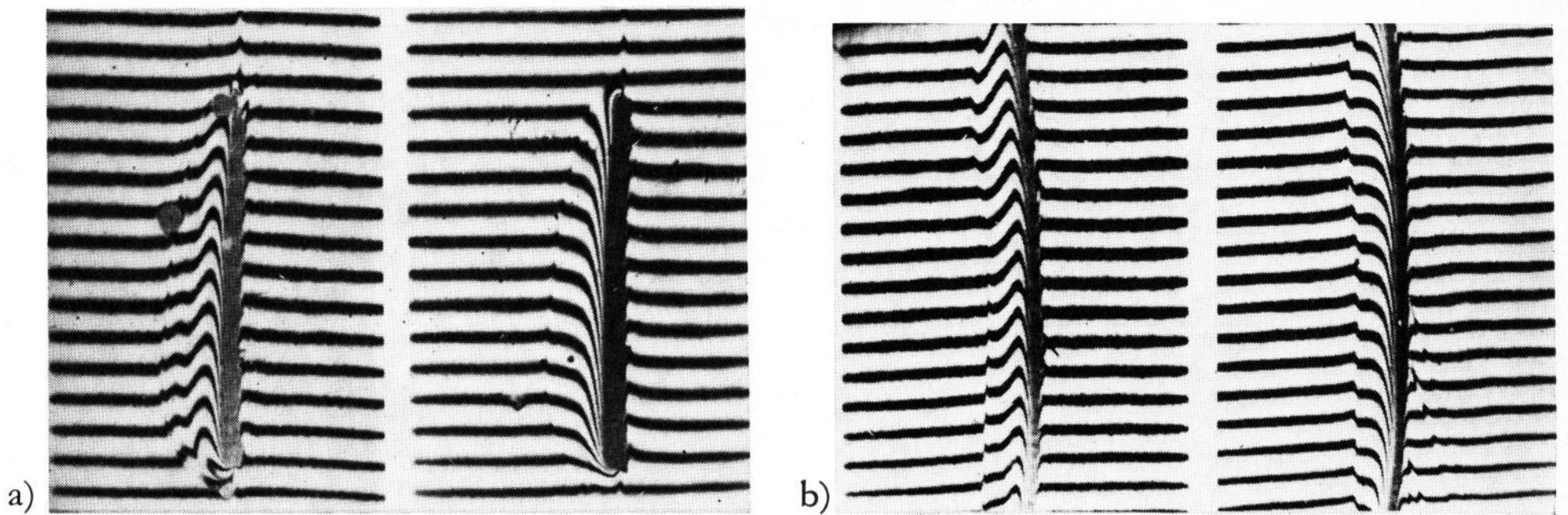
Bilder 14a und b. Korundstab in der Schmelze (in Immersion),
a) Korundstab ohne „Säule“, mit Korrosionsresten,
b) Korundstab mit „Säule“, fast ohne Korrosionsreste.



Bilder 15a und b. Korundtiegel mit „Fensterchen“, nachträglich mit Goldchlorid behandelt.

Bild 16. Korundtiegel mit „Fensterchen“, Goldchlorid vor der „Fensteröffnung“.

Bilder 17a und b. Querschnitt durch Splitter aus der „Fensteröffnung“, Ätzung mit HF und HBF_3OH .



man reine Tonerde in normalem Detag-Glas auflöst, ergeben sich beim Ätzen zunächst bis zu 10% Al_2O_3 Berge, bei höheren Gehalten Täler, bei 30% Al_2O_3 21 Interferenzstreifen Tal. Die interferenzlose Schicht ist also nicht einfach eine Auflösung von Tonerde in Glas. Auch die Ausscheidung von Carnegit spricht dagegen. Es ist im Laboratorium des Autors seit langem bekannt, daß bei Anreicherung des Detag-Glases mit Tonerde, beispielsweise aus dem feuerfesten Material, die „normale“ Entglasung von Devitrit in Diopsid übergeht. Wenn man also, um zu prüfen, ob einfache Auflösung vorliegt oder nicht, dem Detag-Glas in %: 10, 15, 20, 25, 30 und 35 Al_2O_3 zusetzt und dann die Entglasung prüft, so erhält man — in derselben Reihenfolge — Diopsid, bei 20 und 25% vorwiegend Diopsid und wenig Nephelin, bei 30 und 35% Mullit. Also auch die Entglasung zeigt an, daß die interferenzlose Schicht nicht aus einem einfachen Auflösungs vorgang der Tonerde hervorgegangen sein kann. Um weiter zu prüfen, wurde eine Schmelze hergestellt, die so zusammengesetzt war, daß sie im wesentlichen aus Nephelinsubstanz bestand, daneben aber die übrigen Bestandteile des Detag-Glases, CaO und MgO im selben Verhältnis zum SiO_2 -Gehalt des Nephelins wie im Detag-Glas enthält. Sie war also zusammengesetzt aus Detag-Glas + Al_2O_3 + Na_2O , wobei der Gehalt der letzten beiden Oxide etwa dem des Nephelins entsprach (in %): 39,8 SiO_2 33,7 Al_2O_3 , 3,6 CaO, 2,4 MgO und 20,5 Na_2O . Diese Schmelze entglaste zu Carnegit und hatte eine Ätzbarkeit, die zwar etwas geringer war als die der interferenzlosen Schicht (nur 270 Interferenzstreifenbreiten gegen 480), aber doch schon sehr ähnlich. Die interferenzlose Schicht muß also noch alkalireicher und demgemäß ärmer an CaO und MgO gewesen sein.

Die Zusammensetzung der „Säulen“ ließ sich am besten dort feststellen, wo diese in dem Normalglas eingetaucht und darin abgesunken waren. Allerdings erfolgt auch dort bald eine Zerwirbelung vor allem der alkaliverarmten, d. h. SiO_2 -reicheren Teile, die die Untersuchung erschwert. Zu diesem Zweck wurden Tiegel ausgewählt, die besonders gut ausgebildete „Fensterchen“ hatten. Der außen anhaftende Korundtiegel wurde abgeschlagen und der durch die Abkühlung etwas übertrieben ausgeholte Meniskus so weit abgeschliffen, daß man am Rande des Glasblockes eine zum Ätzen genügend breite Zone ebenen Schliffes erhielt. Vorher waren durch Sägeschnitte diejenigen Stellen bezeichnet worden, wo die „Fensteröffnungen“ waren. Die „Säulen“ tauchten also zwischen den Sägeschnitten in das Glas ein (Bild 18). Diese Stellen wurden durch Ätzung und Interferenzmessung analysiert.

5.1. Ätzbarkeit der „Säulen“

5.1.1. Mischschlieren

Zur Methode der Auswertung dieser Ätzungen ist noch ein Wort zu sagen: Man kann mit Hilfe der früher beschriebenen Ätzmethode [5 bis 8] Tonerdeschlieren von Kieselsäureschlieren ohne besondere Umstände qualitativ unterscheiden und, falls sie unvermischt nebeneinanderliegen, quantitativ erfassen. Hat man aber Mischschlieren, die womöglich noch stark zerwirbelt sind, so wird die Auswertung schwierig. Erwähnt wurde schon, daß man Ätzungen mit steil, gewissermaßen ins Unendliche abfallenden Rändern, wenn überhaupt, nur bei Anwendung größter Sorgfalt auswerten kann. Für die Feststellung eines etwa vorhandenen SiO_2 -Überschusses, der hier die Alkaliverarmung anzeigt, muß aber eine quantitativ auszuwertende Stelle gefunden werden.

Voraussetzung für die Analyse einer Mischschliere aus Tonerde und Kieselsäure ist natürlich die Additivität der Ätzbarkeiten. Bisher wurden noch keine Abweichungen davon beobachtet. Im Gegenteil, für diese Arbeit wurden die Ätzbarkeiten der Nephelin-Glas-Schlieren noch einmal neu geeicht mit Faden-Präparaten, wie früher [1] beschrieben, weil sich inzwischen die Zusammensetzung des Grundglases erheblich verändert hatte, indem sowohl der SiO_2 - wie der Al_2O_3 -Gehalt gestiegen, der CaO-Gehalt gefallen waren. Trotzdem stimmte die neu erhaltene Kurve mit einer aus der alten, unter Berücksichtigung der beiden Erhöhungen errechneten, völlig überein.

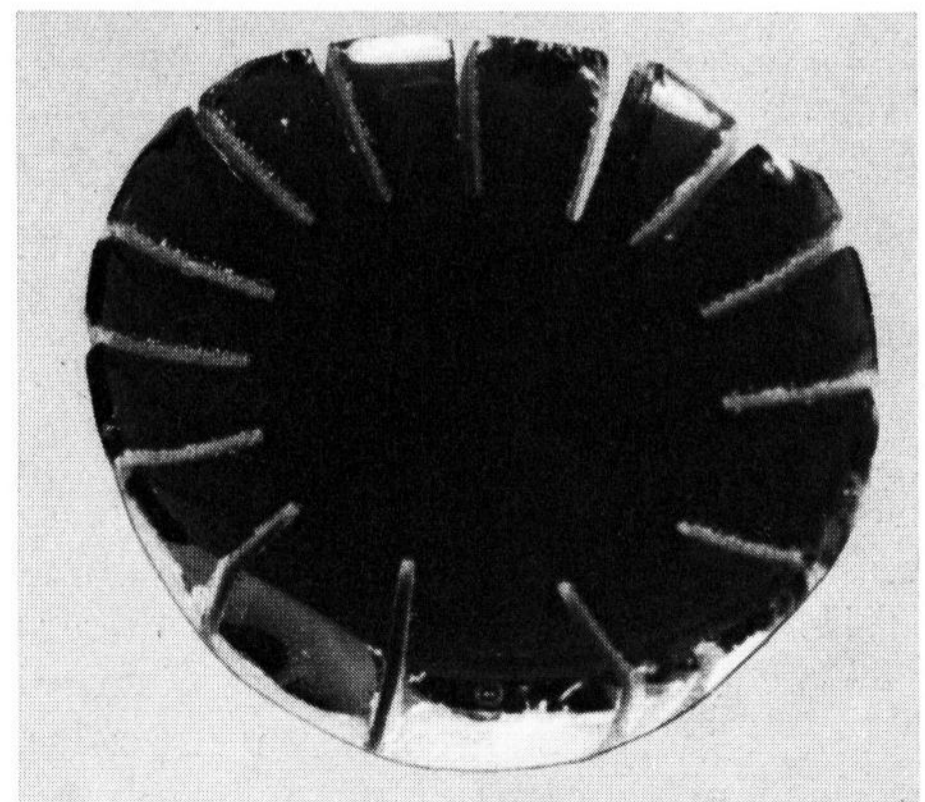
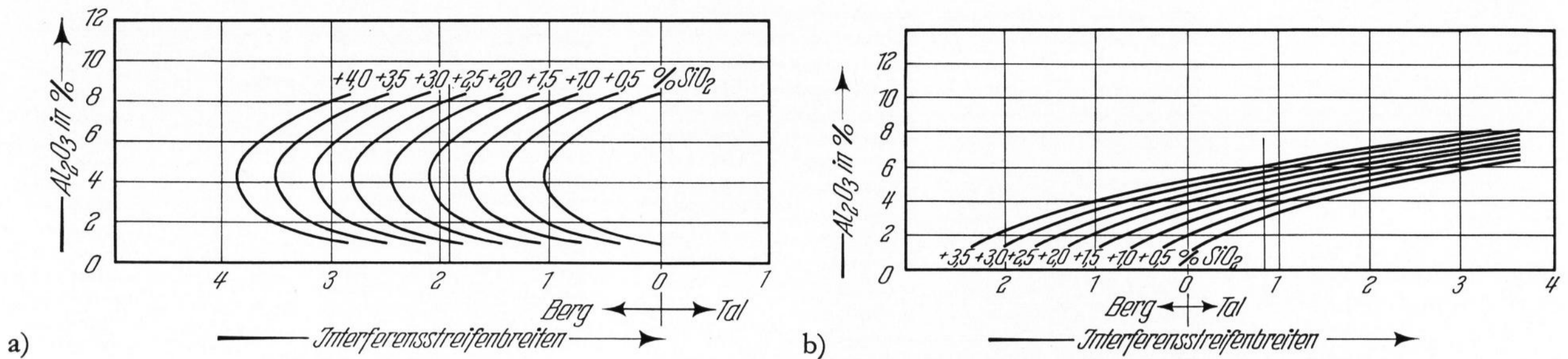


Bild 18. Glashalt ohne Tiegel, an den Stellen angesägt, an denen die „Fensteröffnungen“ waren.

Die Auswertung erfolgt so, daß in einem Diagramm eine Schar von Kurven der Ätzbarkeiten von Nephelin-Glas-Mischungen unter Zusatz von bestimmten SiO_2 -



Bilder 19a und b. Ätzbarkeit von Nephelinschlieren mit systematisch wechselndem SiO_2 -Zusatz, a) Ätzung mit HF, b) Ätzung mit HBF_3OH .

Überschüssen eingetragen wurde. Als Abszisse wurde die Ätzbarkeit der zu untersuchenden Mischungen, als Ordinate der Tonerdegehalt eingetragen. Die Kurven geben also an, um wieviel sich die Ätzbarkeiten der reinen Glas-Nephelin-Mischung von derjenigen der Mischungen mit zusätzlichem SiO_2 unterscheiden. Die SiO_2 -Zusätze wurden von 0,5 zu 0,5% abgestuft. (Die Ätzbarkeiten von Schlieren, die sich nur durch einen Gehalt an SiO_2 unterscheiden, liegen in diesem Gebiet auf einer Geraden.) Ein gleiches Diagramm wurde für die Ätzung mit Borflußsäure-Salzsäure gezeichnet (Bilder 19a und b). In Bild 20 werden die Interferenzbilder einer solchen Mischschliere als Beispiel gezeigt, links Flußsäure, rechts Borflußsäureätzung. Die gewölbte Seite der Bilder (rechts) hatte an der Tiegelwand angelegen, oben und unten z. T. sind als dunkle Bänder die mit Kanadabalsam ausgefüllten Sägeschnitte, rechts von der gewölbten Außenseite ist ein wenig einbettendes Normalglas mit horizontalen Interferenzstreifen. Berge zeigen nach oben, Täler nach unten. An der mit Pfeil gekennzeichneten Stelle wurde analysiert. Die Ätzung mit Flußsäure ergab 1,9 Interferenzstreifen Berg, die mit Borflußsäure 0,85 Streifen Tal. Auf den beiden Bildern 19a und b sind diese Ätzbarkeiten durch senkrecht gezogene Striche eingetragen. Diese senkrechten Linien sind der geometrische Ort für die darstellenden Punkte aller Zusammensetzungen, Mischungen aus Glas + Nephelin + SiO_2 , die eine Ätzbarkeit von 1,9 Interferenzstreifen Berg bzw. 0,85 Tal unter „Normalbedingungen“ haben. Trägt man jetzt die Schnittpunkte dieser Senkrechten mit den Ätzbarkeitskurven verschiedenen SiO_2 -Gehaltes in einem Diagramm nach den SiO_2 - und Al_2O_3 -Gehalten auf, so schneiden sich die Verbindungslinien in einem Punkt, für den beide Bedingungen gelten, der also den Gehalt der Schliere an Tonerde, eingeführt in Form von Nephelin und den Gehalt an SiO_2 über diese Zusammensetzung Glas + Nephelin hinaus angibt, dargestellt in Bild 21. Da im vorliegenden Fall der Gehalt an Tonerde nur von den Zufälligkeiten der Strömung abhängig ist, der über die Mischung Glas + Nephelin hinausgehende Gehalt an SiO_2 aber das Vorhandensein von alkaliverarmtem Glas anzeigt, wurde immer nur dieser bei der Analyse gesucht, die Tonerde dagegen nicht mit angegeben. An zwei Tiegelinhalten, wie Bild 18 zeigt, wurde an 20 verschiedenen Stellen der SiO_2 -Überschuß über die Mischung Nephelin + Glas festgestellt. Es wurden SiO_2 -Überschüsse zwischen 0% und + 1,25% gefunden, 0%: einmal, + 1,25%: dreimal, + 1,1%: einmal usw., im Mittel aus den Messungen 0,67% SiO_2 . Dabei muß natürlich noch beachtet werden, daß an vielen Stellen nicht gemessen werden konnte, weil die Interferenz-

streifen gar zu steil verliefen. Die oben angegebene Zahl vom SiO_2 -Überschuß muß also nicht den wahren Durchschnitt angeben. Diesen SiO_2 -Überschüssen ist dann noch derjenige zuzuzählen, der durch den Gehalt an CoO verdeckt wird, im vorliegenden Fall = 0,5% CoO + 0,35% SiO_2 .

5.1.2. „Fensterchen“

Auf dieselbe Art ist an verschiedenen Stellen der SiO_2 -Überschuß gemessen worden: Beispielsweise der im Bild 22 dargestellte Querschnitt durch einen „Bogen“: Wieder ist links die Flußsäure-, rechts die Borflußsäureätzung gegeben. An der mit Pfeil gekennzeichneten Stelle wurde (trotz der auf dem rechten Teil abfallenden Interferenzstreifen) gemessen. Bei für die Entdeckung von „ SiO_2 günstiger“ Messung wurde ein Überschuß von 0,4%, bei „ungünstiger“ ein solcher von 0,35% gefunden. Beide sind dann wegen des CoO-Gehaltes von 0,5% um 0,35% zu erhöhen. Bei nur qualitativer Beurteilung hätte man diesen SiO_2 -Überschuß sicher übersehen. An einer anderen Stelle wurde in der „Bogenwölbung“ ein solcher von $0,75 + 0,35$ (CoO) = 1,1% gemessen, an einer dritten Stelle gleicher Art ein solcher von $0,70 + 0,35$ (CoO) = 1,05%, an einer vierten $0,40 + 0,35 = 0,75\%$.

In den „Säulen“ wurden senkrecht verlaufende Längsschnitte gemacht und diese ebenfalls auf SiO_2 -Überschuß untersucht: Es ergaben sich SiO_2 -Überschüsse von 1,05, 0,85 und 0,75 (worin die Erhöhung durch CoO enthalten ist).

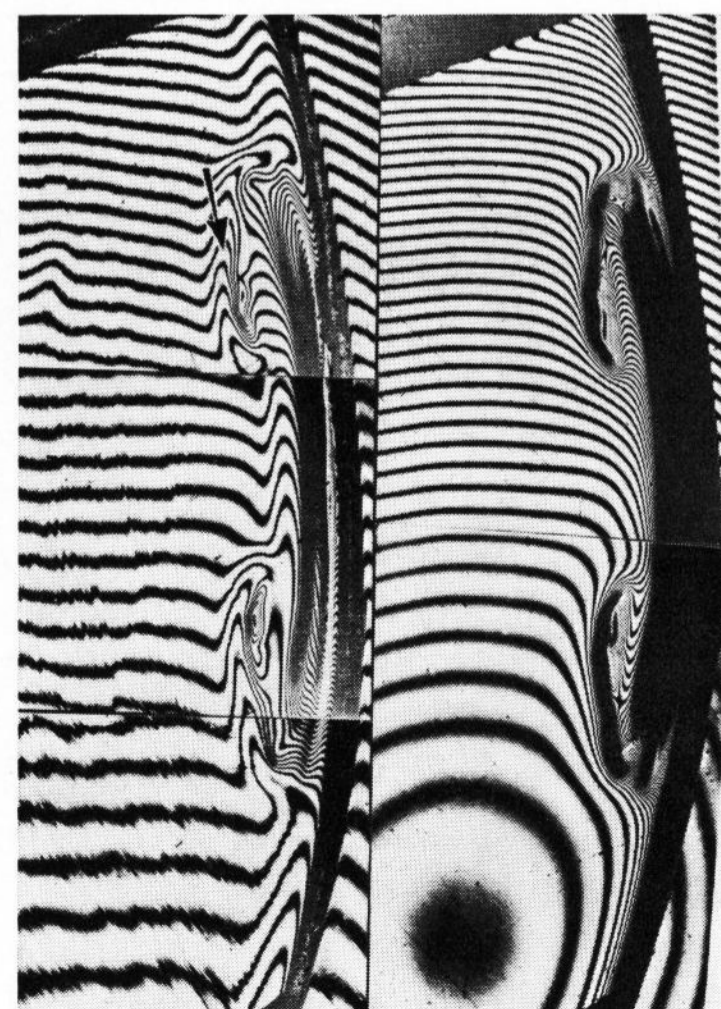


Bild 20. Mischschliere aus dem in das Glas einmündenden „Fensterbogen“, Ätzung mit Fluß- und Borflußsäure.

Außerdem waren von den Säulen einzelne Splitter herausgesprengt und auf die gleiche Weise analysiert worden. Es ergaben sich SiO_2 -Überschüsse von 1,05 % und 1,92% wie auf Bild 23 zu sehen (Pfeile). Auf diesem Bild ist zu beachten, daß das gesamte Ätzprofil der in Normalglas eingebetteten Proben um 0,3 Interferenzstreifenbreiten höher liegt als das des einbettenden (rechts). Das zeigt einen SiO_2 -Überschuß von 0,42% an, der noch um 0,35% für den Gehalt an CoO zu erhöhen ist = 0,77%. (Diese Zahl wurde zu der aus der Direktmessung der beiden obigen Zahlen zugezählt, da die Auslenkung nur von dem erhöhten Niveau aus gemessen werden konnte.) Auf anderen Bildern stieg der SiO_2 -Überschuß der Grundsubstanz bis über + 1%. Aus einzelnen Punkten wurden SiO_2 -Überschüsse von 1,05% und 0,65% gemessen, in einem Fall aber sogar ein Unterschluß an SiO_2 .

5.2. Einfluß des verdampfenden Alkalis auf die Ausbildung der Spülfuge

Es wurden verschiedene Versuche unternommen, um zu prüfen, wie weit etwa das von der Oberfläche des Glases verdampfende Alkali an der Ausbildung der Spülfuge beteiligt ist, wie es von VAGO und SMITH [9] vermutet wird. Zunächst muß darauf hingewiesen werden, daß diese Einwirkung dort am stärksten sein müßte, wo die Schmelze innerhalb der „Fensteröffnungen“ nach oben spreitet. Die Zusammensetzung läßt an einigen Stellen gerade eben eine Spur davon erkennen, z. B. auf Bild 17b, das einen Querschnitt durch die innerhalb der „Fensteröffnungen“ nach oben spreitenden Schicht, geätzt mit Flußsäure (links) und mit Borflußsäure-Salzsäure (rechts) dargestellt. Links ist mit horizontalem Interferenzstreifen Normalglas, in der Mitte die untersuchte Schicht, rechts ebenfalls mit horizontalem Interferenzstreifen wieder Normalglas zu sehen. Es ist eine geringe Alkalianreicherung unmittelbar unter dem einbettenden Normalglas aber nur im oberen Teil des Bildes zu sehen. An allen übrigen Stellen ist das Glas der „Fensteröffnung“ um 0,2 bis 0,35% Kieselsäure reicher als das einbettende Normalglas.

Zur weiteren Prüfung wurden folgende Versuche ausgeführt:

1. Es wurde auf 1400 °C vorgewärmte Luft auf den 5 h auf 1400 °C erhitzten Tiegel aufgeblasen. Die „Fensterchen“ bildeten sich so aus wie immer.

2. Es wurde über dem 5 h bei 1400 °C erhitzten Tiegel stehende Luft abgesaugt: Die „Fensterchen“ bildeten sich wie immer.

3. Es wurde ein Tiegel teilweise mit alkalifreiem Glas gefüllt und dann ein Platintiegel mit etwas geringem Durchmesser, gefüllt mit alkalireichem Glas, so hereingestellt, daß der Meniskus des alkalifreien am Korund gerade den Rand des Platintiegels überragte und ein kleiner Rand aus alkalifreiem um den Tiegel mit alkalihaltigem Glas herum den Korundtiegel benetzte. Der Alkalidampf aus dem alkalireichen Glas hätte auf den Meniskus des alkalifreien Glases aufdampfen müssen. Es bildeten sich jedoch keine „Fensterchen“.

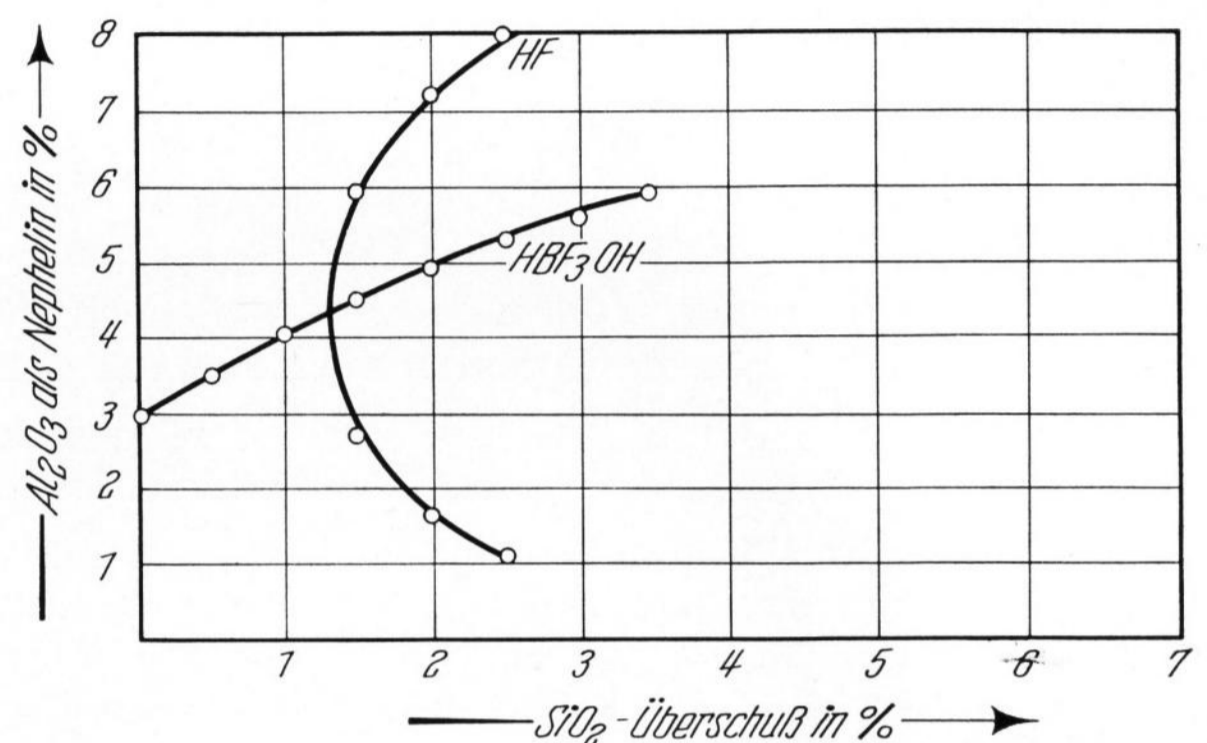


Bild 21. Beispiel für die Bestimmung des SiO_2 -Überschusses in Mischschlieren.

4. Es wurde auf den Korundtiegel ein Deckel aus besonders poröser Schamotte gelegt, der so geformt war, daß seine Unterfläche wenige Millimeter über der Glasoberfläche lag. Hier war eine deutliche, wenn auch etwas schwankende Verringerung der „Fensterchen“ festzustellen. Aus diesen Versuchen kann man wohl schließen, daß bis zu einem gewissen Grad auch das verdampfende Alkali an der Ausbildung der Spülfuge beteiligt ist, obwohl es nur selten als solches nachweisbar ist.

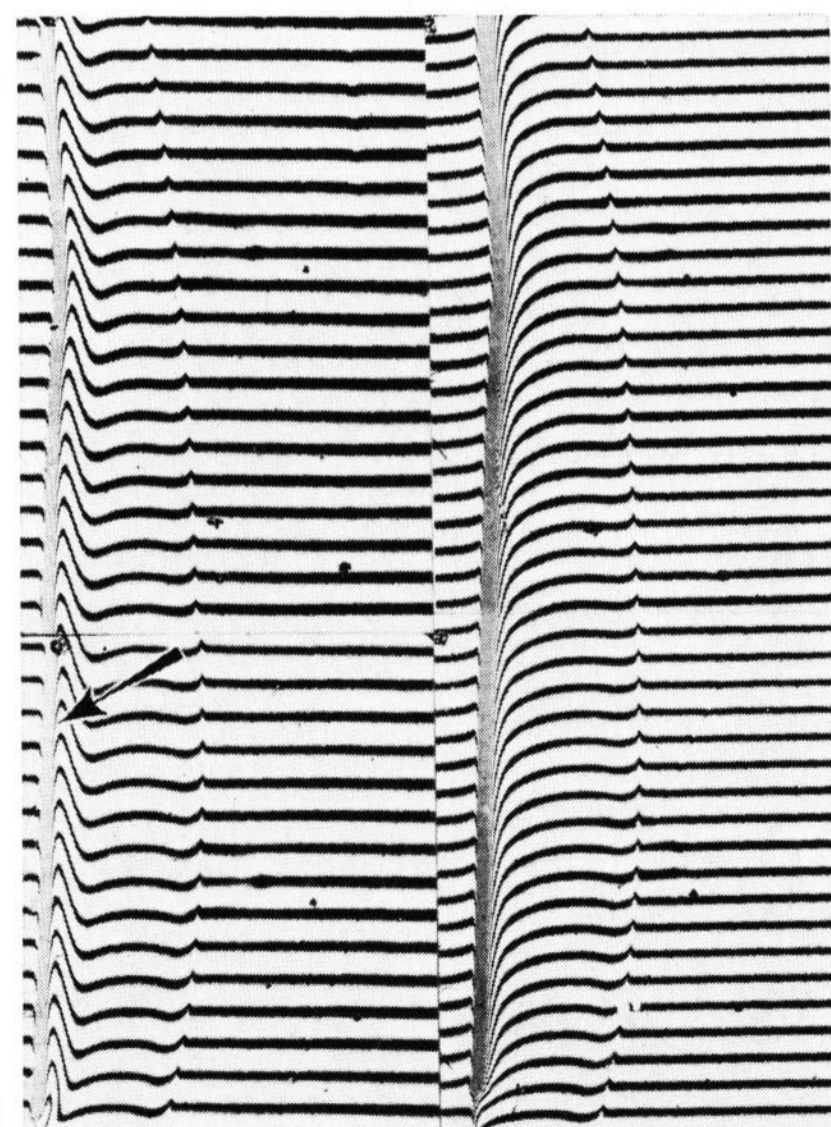


Bild 22. Querschnitt durch einen „Fensterbogen“, Ätzung mit Fluß- und Borflußsäure.

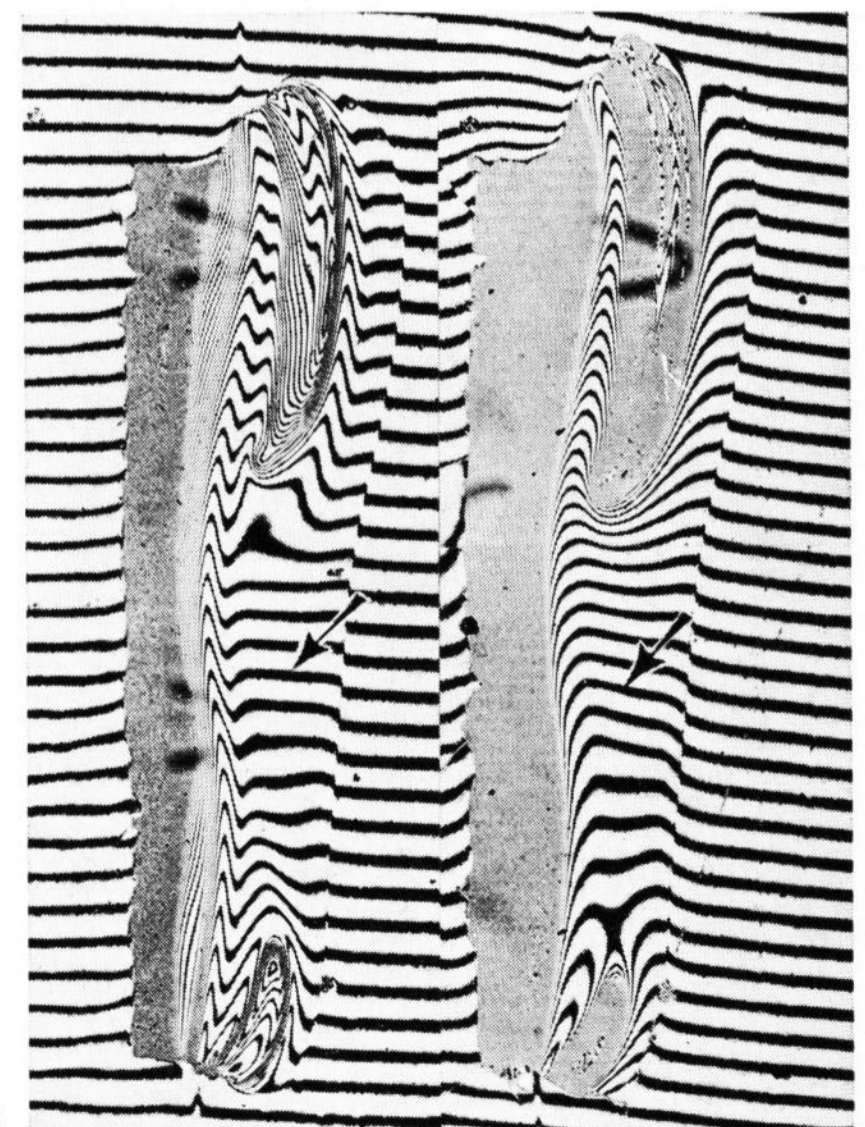


Bild 23. Querschnitt durch Splitter von einer „Fenster säule“, Ätzung mit Fluß- und Borflußsäure.

22)

23)

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 kolloiden 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