Kurzbeitrag.

DK 543.7.088.22:542.29:678.046.2:546.41

Gummiwischer als unerwartete Fehlerquelle bei der Glasanalyse.

Von LEOPOLD RIEDEL, Düsseldorf-Gerresheim.

Die Glasanalysen eines Analytikers mit langjähriger praktischer Erfahrung stimmten eines Tages ohne jeden zunächst ersichtlichen Grund nicht mehr. Die Analysen werden über die Dichte kontrolliert (nach PRESTON gemessene Werte, aus denen gegen Faktoren von ELLIOT die Dichte berechnet wird) und stimmen im allgemeinen auf ± 2 mg überein. Die Differenzen stiegen plötzlich auf ± 6 mg und mehr. Bei der Überprüfung stellte sich heraus, daß die CaO-Werte nicht stimmen konnten. Merkwürdigerweise stimmten die CaO-Werte aus dem Flußsäure-Aufschluß besser als die aus dem Soda-Aufschluß und lagen regelmäßig niedriger. Es mußte also auf irgendeine Weise CaO in die Analyse eingeschleppt werden.

Als Quelle für dieses CaO wurden neue Gummiwischer festgestellt. Während bisher schwarze Wischer verwendet worden waren, deren Gummi wohl mit Ruß gefüllt war, wurden neuerdings Wischer aus rotem Gummi benutzt. Eine Analyse zeigte, daß dieser mit Kalk gefüllt war und 22,3% CaO wahrscheinlich als $CaCO_3$ enthielt. Kochte man einen solchen Gummiwischer eine Stunde in Salzsäure 1:1, so gab er 0,0180 g CaO ab. Wurde er noch eine weitere Stunde gekocht, so verlor er nochmals 0,0040 g CaO.

Die früher verwendeten schwarzen Gummiwischer enthielten 0,0020 g CaO + 0,0059 g MgO und gaben bei einstündigem Kochen in Salzsäure 1:1 0,0005 g CaO ab.

Eine weitere Sorte schwarzer Gummiwischer gab bei einstündigem Kochen in Salzsäure 0,0016 g CaO ab.

Obwohl an und für sich im Laboratorium bekannt war, daß man Gummiwischer nicht unnötig lange mit den Analysen-Flüssigkeiten zusammenlassen soll, wurde infolge der längjährigen Verwendung der kalkarmen Gummiwischer diese Vorsichtsmaßnahme nicht hinreichend beachtet. Um in der Kieselsäure möglichst wenig Fremdstoffe zu haben, wurden nach dem Aufnehmen der unlöslich gemachten Kieselsäure mit Salzsäure und heißem Wasser etwaige Klümpchen mit dem Gummiwischer zerdrückt. Bei dieser Gelegenheit wurden aus diesem ungleiche Mengen CaO gelöst und fälschten die Analyse. (23903)

Referate.

1b. Physikalische Chemie, Mineralogie, Glasstruktur.

DK 536.421.1:536.413:666.115.2:532.13:620.193.4
546.273-31

Einfluß von Boroxyd auf die Eigenschaften von Gläsern, die Natriumoxyd, Dolomit und Kieselsäure enthalten. (Effect of boric oxide on properties of soda-dolomitic lime-silica glass.) O. Verf. (Gemeinschaftsarbeit). — J. Amer. ceram. Soc. **31** (1948) S. 8—14.

In zwei Grundrezepten wurde Boroxyd in Mengen von 1, 3 oder 5% systematisch gegen Na_2O, $CaO \cdot MgO$ und SiO_2 ausgetauscht. Nach dem Einschmelzen der sich aus folgenden Zusammensetzungen aufbauenden Glasreihen wurden verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften der Proben bestimmt.

Glas a:	16% Na_2O	Glas b:	14% Na_2O
	10% $CaO \cdot MgO$		12% $CaO \cdot MgO$
	74% SiO_2		74% SiO_2

1. Schmelztemperatur. Der Verlauf der Schmelzkurve für die Substitution von Kieselsäure durch Borsäure fällt. Bei 4% (bzw. etwa 0,5% für Glas b) ist ein Phasenübergang von Tridymit nach Diopsid, der sich durch eine Abflachung des Kurvenzuges bemerkbar macht. An Stelle von Dolomit eingeführte Borsäure steigert die Schmelztemperatur für beide Glasreihen sehr rasch, während, beginnend bei 2% B_2O_3, sich eine Abflachung und für das zweite Glas (b) eine Umkehr der Kurve bemerkbar macht. Alkaliverlust bewirkt den stärksten Anstieg; während die Steigung von Glas a bei 2% Austausch etwas flacher wird, ist der Anstieg bei Glas b steil und fast linear. Das Glas mit 12% Dolomit ist wesentlich härter als das 10%ige.
2. Thermische Ausdehnung. Die Ausdehnungsverhalten beider Glasreihen entsprechen sich weitgehend. Eingeführte Borsäure setzt diese Werte in jedem Fall herab. Ausgetauschtes Alkali macht sich besonders stark bemerkbar, weshalb auch die Ausdehnung des 10%igen dolomitischen Ausgangsglases den höchsten Wert aller erschmolzenen Gläser hat.
3. Erweichungstemperatur. Der Verlauf dieser Kurven ist weitgehend analog. Die Grundgläser erweichen niedrig. Eingeführte Borsäure erhöht in jedem Fall die Erweichungstemperatur. Besonders macht sich ein Verlust an Alkali durch größere Härte der Gläser bemerkbar.
4. Viskosität. Wenn SiO_2 durch B_2O_3 ersetzt wird, fällt die Zähigkeit. Nicht so ausgeprägt ist der Einfluß, wenn Borsäure an Stelle des Dolomits tritt. Wird Na_2O abgebaut, so steigt die Zähigkeit der Reihe nach Glas a, während das für Glas b nur ab 10^6 CGS-Einheiten zutrifft. Ab 10^5 Poisen nach unten fallen die Viskositätskurven mit zunehmendem Austausch.
5. Säurebeständigkeit. Der Ersatz von SiO_2 bewirkt bis 3% eine leichte Besserung. Darüber werden die Gläser besonders nach dem Typ b stärker angegriffen. Dolomitverlust bewirkt für beide Glasreihen eine gleichmäßige größere Beständigkeit. Während für Alkali eingeführte B_2O_3 die Beständigkeit besonders für den Glastyp a zunächst stark vergrößert, wird diese Vergütung ab 3% weniger ausgeprägt und ist für den Glastyp b sogar leicht rückläufig.
6. Wasserbeständigkeit. Austausch von SiO_2 bewirkt eine Verschlechterung der hydrolitischen Güte, die nur für 12%iges Dolomitglas ab 3% B_2O_3 etwas besser wird. Bei dem Abbau von Dolomit zugunsten der Borsäure macht sich nach einem Abfall der Beständigkeit bei etwa 1% eine stetige Steigerung für beide Glasreihen bemerkbar. Weniger Alkali unter Zugabe von B_2O_3 macht die Gläser zunehmend beständig. H. J. MÜLLER. (22476/1b)

DK 539.213.1

Über die Kinetik der Glasbildung. (Orig. russ.) A. G. REPA. — Steklo i Keram. **10** (1953) Nr. 1, S. 23—27. (23267/1b)

DK 666.11.016.2:539.213.1

Physikalisch-chemische Gesichtspunkte bei der Komposition von Gläsern. (Fysikalisk-kemiska synpunkter vid komponering av glas.) ELMAR UMBLIA. — Glastekn. T. **7** (1952) Nr. 5, S. 115—126.

Da kein streng additiver Zusammenhang zwischen Glaszusammensetzung und Materialeigenschaften besteht, wurden Gleichungen aufgestellt, die die Glasstruktur mit berücksichtigen, bessere Übereinstimmung aber bei Abwandlung eines bekannten Glases erzielen. Es werden Beispiele besprochen und auf die Vorteile des äquivalenten und funktionellen Austausches hingewiesen. Der Sauerstoff-Faktor und die Bindungsfestigkeit, sowie ihre Berechnung werden unter Darlegung der Strukturverhältnisse erläutert und eine Formel zur Abschätzung der Schmelzbarkeit gegeben. An einigen Gläsern werden diese durchgerechnet und diskutiert. Die funktionelle Einteilung der Glasoxyde auf Grund struktureller Gesichtspunkte in Netzwerkbildner, Netzwerkänderer und Zwischenoxyde, sowie der Einfluß der Polarisierbarkeit, wird in ihrer Wirkung auf Schmelzbarkeit, Entglasung, chem. Haltbarkeit usw. besprochen. Es werden die Möglichkeiten zur Erzielung niedrigerer Schmelztemperaturen, geringerer Entglasungsneigung, Verminderung der Trübung, Erzielung gewünschter Viskositäten genannt und gewisse Möglichkeiten zur Einsparung von Borsäure aufgezeigt.

K. REHM. (23206/1b)