

DK 542.61:620.193.23:666.192.92:546.42

Über die Auslaugbarkeit einiger strontiumhaltiger Gläser mit der modifizierten „Soxhlet-Apparatur“

Von LUDVIK ŽAGAR, HARTMUT LÜNEBERG und GERDA BOYMANNS, Aachen

(Mitteilung aus dem Institut für Gesteinshüttenkunde der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen)

(Eingegangen am 10. Juli 1968)

Die bisher beim Studium der Auslaugbarkeit von Gläsern durch Wasser benutzte „Soxhlet-Apparatur“ wurde verbessert und die Abhängigkeit der Auslaugbarkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers durch das Glaspulver überprüft. Mit dieser Apparatur wurde die Auslaugbarkeit der einzelnen Bestandteile in strontiumhaltigem Glas untersucht.

Die technische Prüfung der Wasserbeständigkeit von Gläsern erfolgt nach DIN 12111 [3]. Der Auslaugungsvorgang findet dabei in ruhendem Wasser statt. Will man die Auslaugungsprodukte laufend entfernen, dann bedient man sich meistens der „Soxhlet-Methode“ [1, 2]. Bei der Verwendung dieser Methode in der bisherigen Versuchsanordnung [2] sind Zweifel aufgekommen, ob die Oberfläche des zu untersuchenden Glaspulvers ausreichend mit fließendem Wasser bedeckt wird, so daß der Auslaugungsvorgang ungestört ablaufen kann und die ausgelaugten Bestandteile des Glases ständig abgeführt werden.

Um diesen Einwand zu überprüfen, wurde die bisher benutzte „Soxhlet-Apparatur“ von LÜNEBERG so umgebaut, daß das Glaspulverbett durch einen kontinuierlichen Strom von frisch destilliertem Wasser mit einstellbarer Geschwindigkeit durchströmt wird. Die Bilder 1a und b zeigen schematisch den Aufbau des modifizierten Gerätes, wobei die Variante von Bild 1a zu den Versuchen bei 100 °C und die Variante von Bild 1b zu den Versuchen unter 100 °C benutzt wurde. Das Glaspulver ist in einem Probenraum untergebracht, der mit austauschbaren Düsen verschlossen wird. Das im Rundkolben verdampfte Wasser kondensiert im Kühler und sammelt sich in dem Vorratsgefäß. Wenn dieses Gefäß überläuft, wird mit Hilfe eines Magnetverschlusses das Strömen des Destillates durch das Pulverbett eingeleitet. Dieser Zeitpunkt stellt den Beginn des Versuches dar.

Es wurde zunächst überprüft, welchen Einfluß die Strömungsgeschwindigkeit s in ml/min auf die pro Zeiteinheit ausgelaugte Menge verschiedener Bestandteile des Glases hat.

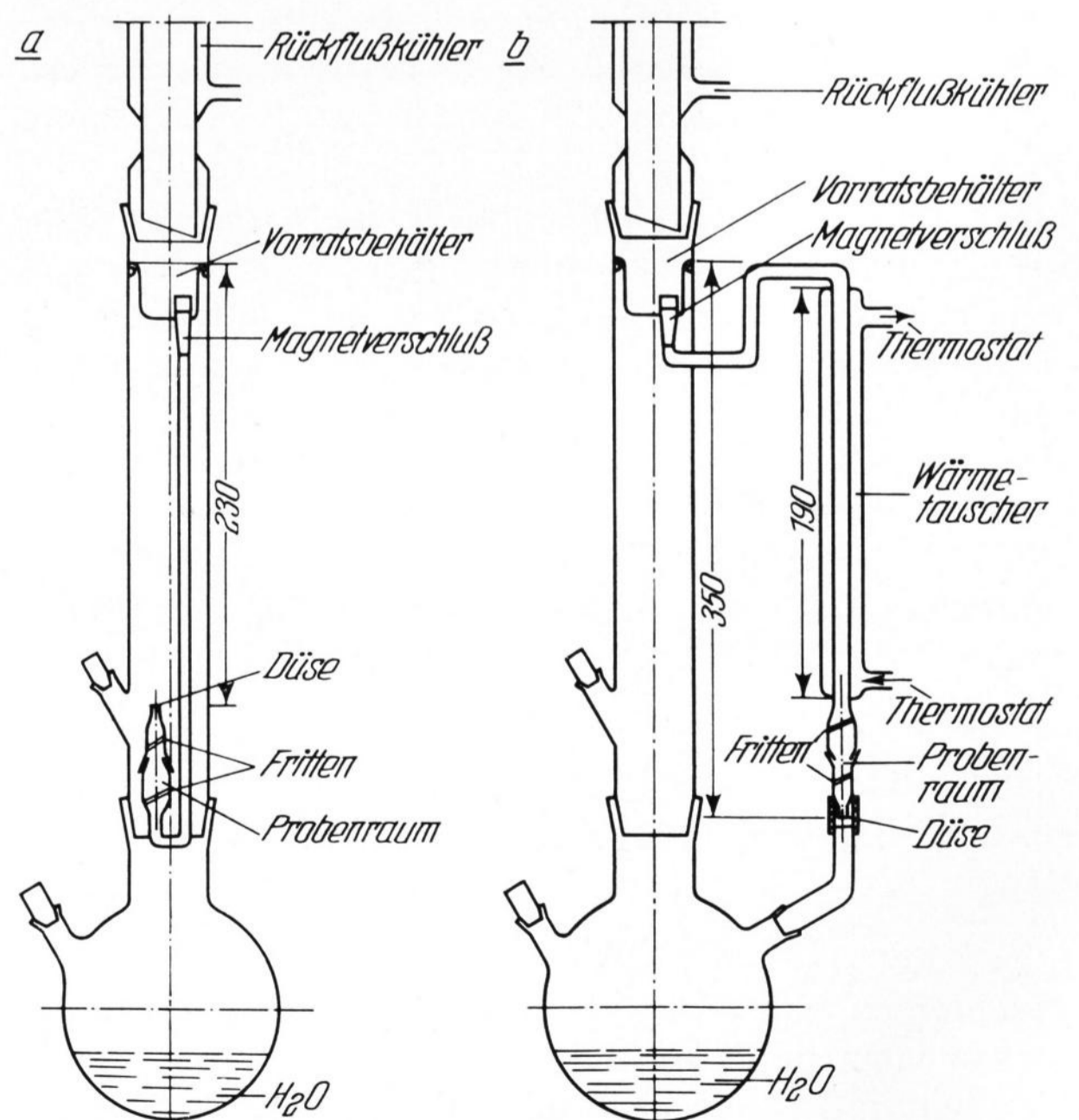
Hierfür benutzte man Düsen mit verschiedenen Öffnungen. Die Strömungsgeschwindigkeit konnte stufenweise in den Grenzen von 5 bis 50 ml/min variiert werden. Diese Untersuchungen ergaben, daß der Auslaugungsvorgang in den angegebenen Grenzen von der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers unabhängig ist.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden die gleichen Glasgrieße aus drei verschiedenen Gläsern einmal im ruhenden Wasser (in Anlehnung an DIN 12111 [3]) und

parallel dazu im fließenden Wasser (Soxhlet-Methode) untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt worden. Es hat sich gezeigt, daß die Gesamtmenge, der unter sonst gleichen Bedingungen ausgelaugten Bestandteile der Gläser, in ruhendem Wasser geringer als in fließendem Wasser ist.

Nach der Überprüfung der modifizierten „Soxhlet-Apparatur“ wurde die Auslaugbarkeit verschiedener Sr-haltiger Gläser systematisch untersucht. Die analytische Zusammensetzung sowie die Dichte der im Labor erschmolzenen Gläser ist in Tabelle 2 angegeben.

Die Gläser wurden zerkleinert und die Kornfraktion 0,315 bis 0,500 mm herausgesiebt. Um bei den einzelnen Glassorten eine annähernd gleich große Oberfläche für die Versuche zu erhalten, muß bei der Einwaage die



Bilder 1a und b. Aufbau der modifizierten „Soxhlet-Apparatur“ (schematisch),

a) Temperatur um 100 °C, b) Temperatur niedriger als 100 °C.

Tabelle 1. Gegenüberstellung der Auslaugungsintensität in ruhendem und in fließendem Wasser

Glasart	Gesamtmenge in Mol der in 1 h bei 100 °C ausgelaugten Bestandteile	
	in ruhendem Wasser	in fließendem Wasser
I/21	$1,26 \cdot 10^{-5}$	$2,11 \cdot 10^{-5}$
I/10	$0,75 \cdot 10^{-5}$	$3,43 \cdot 10^{-5}$
I/8	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$9,20 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 2. Analytische Zusammensetzung und Dichte der Gläser

Glasart	Zusammensetzung in Gew.-%					Dichte in g/cm ³
	Na ₂ O	SrO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	
I/21	9,4	—	89,78	—	0,45	2,3138
I/10	8,9	28,6	62,06	0,05	0,15	3,0159
I/8	—	51,34	47,93	0,10	0,19	3,5045

unterschiedliche Dichte der Gläser berücksichtigt werden, solange diese Oberfläche nicht direkt gemessen werden kann. Die bei den Versuchen zu bestimmten Zeiten ausgelaugten Bestandteile Na, Sr und Si wurden quantitativ ermittelt. Das Na wurde spektralfotometrisch bestimmt, und beim Si verwendete man die kolorimetrische Methode, die auf der Bildung des blauen Silicomolybdänsäurekomplexes beruht. Schwierigkeiten bereitete dagegen die Bestimmung des Sr. Nach vielen Vorversuchen mußte ein eigenes spektralfotometrisches Verfahren entwickelt werden. Kieselsäure bildet mit Sr Strontiumsulfate, die thermisch so stabil sind, daß sie in einer H₂/O₂-Flamme nicht gespalten werden und damit ein Teil des Sr der Bestimmung entzogen ist.

Der in ähnlichen Fällen übliche Zusatz einer CaCl₂-Lösung zur Meßlösung brachte keinen Erfolg. Deshalb wurde der Einfluß anderer Elemente systematisch untersucht. Der Zusatz von BaCl₂ + CsCl-Lösung ergab den besten Erfolg. Es wurde folgende Rezeptur ausgearbeitet: 100 ml Meßlösung für die Sr-Bestimmung enthielt: 50 ml Analysenlösung, 10 ml 10%ige CsCl-Lösung, 10 ml 10prozentige BaCl₂ · 2 H₂O-Lösung, 5 ml n-Butanol und 1 ml HCl (1:1). In analoger Weise waren die Eichlösungen angesetzt. Die Messungen wurden in einem Beckmann-Flammenfotometer Typ DU durchgeführt, wobei sich folgende Meßbedingungen als optimal erwiesen haben: Wellenlänge 460,7 nm, Spaltbreite 0,01 mm, Empfindlichkeitsstufe des Multipliers 9, Brenner mit großer Düse, Gasdruck O₂ = 2,4 l/min, H₂ = 12,8 l/min. Mit Hilfe von Testlösungen wurden folgende Fehler ermittelt: c_{Sr} = 1 mg ± 5%, c_{Sr} = 5 mg ± 2%, c_{Sr} = 10 mg ± 2,5%.

Im folgenden sollen die Ergebnisse von drei Vergleichsgläsern erörtert werden, die besonders interessant sind. Der Auslaugungsvorgang läßt sich mit der Beziehung

$$Q = A \cdot t^n$$

beschreiben, wobei Q die pro Zeiteinheit ausgelaugte Menge eines bestimmten Bestandteiles des Glases und t die Zeit sind. A und n sind Parameter. Der Wert des Exponenten n variiert in den Grenzen zwischen 0,30 und 1,20 und scheint von der Temperatur abhängig zu sein. Wäre der Auslaugungsvorgang ein reiner Diffu-

sionsprozeß, so müßte n = 0,50 sein. Dies trifft nur für die Auslaugung von Na⁺ in einigen Fällen zu.

Aus den in Tabelle 3 zusammengestellten Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Bei den untersuchten Gläsern steigt die Gesamtmenge der unter gleichen Bedingungen ausgelaugten Bestandteile mit absinkendem Vernetzungsgrad Y des Glases an.

Durch eine Lockerung des Netzwerkgerüsts im Glas wird somit die Anfälligkeit des Glases für den Wasserangriff größer. Es ist interessant, die Verhältnisse genauer zu betrachten, bei welchen die Bestandteile aus der Glassubstanz herausgelaugt werden. Beim Glas I/21 sinkt das Verhältnis Si/Na in den Auslaugungsprodukten mit ansteigender Temperatur ab. Daraus folgt, daß bei der Auslaugung die Ionenauschvorgänge vorherrschen. Beim Glas I/10 steigt dagegen das gleiche Verhältnis mit ansteigender Temperatur. Dies bedeutet, daß die Auslaugung im wesentlichen durch Korrosionsvorgänge bedingt wird. Bei den Gläsern I/10 und I/8 ist das Verhältnis Si/Sr bei der Auslaugung praktisch von der Temperatur unabhängig. Daraus läßt sich schließen, daß Sr nicht auf Grund eines Ionenaustausches, sondern durch Korrosion aus der Glassubstanz herausgelöst wird. Bei beiden Gläsern ist die Größe des Verhältnisses Si/Sr in den Auslaugungsprodukten geringer als im jeweiligen Glas selbst. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Auslaugung des Sr dem Abbau des SiO₂-Gerüsts voraus-eilt. Man kann sich vorstellen, daß während die äußere, gelartig gewordene Schicht des Glases unter der Einwirkung des Wassers zerfällt, das Wasser gewissermaßen in das Innere des Glases „vorgreift“, und zusätzliche Sr-Ionen vom Netzwerk abspaltet. Dieses „Vorgreifen“ des Wassers wird um so mehr begünstigt, je lockerer das SiO₂-Gerüst des Glases ist. Dementsprechend ist der

Tabelle 3. Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Gläser und der Versuchstemperatur auf den Auslaugungsvorgang

Glasbestandteile	Glasbestandteile in Mol nach 7 h Auslaugung bei Temperatur in °C		
	40	80	100
Glas I/21 ¹⁾			
Si	$0,27 \cdot 10^{-5}$	$0,58 \cdot 10^{-5}$	$0,80 \cdot 10^{-5}$
Na	$0,37 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$3,50 \cdot 10^{-5}$
Summe	$0,64 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-5}$	$4,30 \cdot 10^{-5}$
Si/Na	0,72	0,58	0,22
Glas I/10 ²⁾			
Si	$0,46 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$9,87 \cdot 10^{-5}$
Na	$0,32 \cdot 10^{-5}$	$0,34 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-5}$
Sr	$0,34 \cdot 10^{-5}$	$1,85 \cdot 10^{-5}$	$7,05 \cdot 10^{-5}$
Summe	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$3,68 \cdot 10^{-5}$	$18,07 \cdot 10^{-5}$
Si/Na	1,43	4,38	8,58
Si/Sr	1,35	0,80	1,40
Na/Sr	0,94	0,18	0,16
Glas I/8 ³⁾			
Si	$3,83 \cdot 10^{-5}$	$14,76 \cdot 10^{-5}$	$27,97 \cdot 10^{-5}$
Sr	$5,71 \cdot 10^{-5}$	$23,39 \cdot 10^{-5}$	$39,41 \cdot 10^{-5}$
Summe	$9,54 \cdot 10^{-5}$	$38,15 \cdot 10^{-5}$	$67,37 \cdot 10^{-5}$
Si/Sr	0,67	0,63	0,70

¹⁾ Zusammensetzung in Mol-%: 90 SiO₂, 10 Na₂O, Y = 3,78, Si/Na = 4,50,

²⁾ Zusammensetzung in Mol-%: 70 SiO₂, 10 Na₂O, 20 SrO, Y = 3,16, Si/Na = 3,50, Si/Sr = 3,50,

³⁾ Zusammensetzung in Mol-%: 60 SiO₂, 40 SrO, Y = 2,68, Si/Sr = 1,50.

Abstand des Verhältnisses Si/Sr in den Auslaugungsprodukten von seinem „Soll-Wert“ im Glas bei dem Glas I/8 geringer als bei dem Glas I/10. Die Unterschiede zwischen den Verhältnissen Si/Na und Si/Sr in den Auslaugungsprodukten auf der einen und in der jeweiligen Glassubstanz auf der anderen Seite sind auf jeden Fall so groß, daß der Wasserangriff nicht als

Lösungsvorgang betrachtet werden kann, wodurch eine altbekannte Erfahrung bestätigt wird. Die Auslaugung von Sr ist ebensowenig wie die von Si ein Diffusionsvorgang. Die Frage, ob die Auslaugung von Na ein Diffusionsvorgang ist, bleibt weiterhin offen, zumal hierfür die Erfüllung des „Wurzel-Zeit“-Gesetzes zwar eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung ist.

Literatur

- [1] BEATTIE, J. R.: The reaction between water and vitreous silicates. *Trans. Faraday Soc.* **49** (1953) S. 1059–1065.
 [2] ŽAGAR, L. und SCHILLMÖLLER, A.: Über die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Wasserauslaugung von Glasoberflächen. *Glastechn. Ber.* **33** (1960) S. 109–116.
 ŽAGAR, L. und HORINA, K. H.: Untersuchungen über die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Wasserauslaugung von Kalk-Natron-Gläsern. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 235–245.
 [3] O. Verf.: Normblatt DIN 12111 (Januar 1962): Prüfung von Glas. Bestimmung der Wasserbeständigkeit (Grieß-Titrationsverfahren) und Einteilung der Gläser in hydrolytische Klassen. [Ref. *Glastechn. Ber.* **35** (1962) S. 265.] (48361)

DK 539.213.1:666.1.031.13:666.113.311'27:666.113.311'185:535.346.61:543.422.4

Struktur und Eigenschaften von Gläsern und glasbildenden Schmelzen

Teil III. Untersuchungen über die Struktur abgeschreckter Alkaliborat- und Alkaliphosphatgläser mittels Infrarot*)

Von KLAUS-PETER MÜLLER, Clausthal

(Auszugsweise vorgetragen auf der 42. Glastechnischen Tagung am 15. Mai 1968 in Würzburg)

(Mitteilung aus dem Institut für Steine und Erden, Lehrstuhl für Steine und Erden (Glas und Keramik), der Technischen Universität Clausthal)

(Eingegangen am 10. Mai 1968)

Es wird über infrarot-reflexionsspektroskopische Untersuchungen an abgeschreckten Alkaliboratschmelzen im Bereich von 5 bis 50 Mol-% Alkalioxid in den Systemen $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ und $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ und an abgeschreckten Alkaliphosphatschmelzen der Systeme $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ und $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ im Bereich zwischen 50 und 62,5 bzw. 60 Mol-% Alkalioxid berichtet. Die Auswertung der Spektren der Alkaliborate bestätigt eindeutig den Befund von BRAY, daß bei etwa 40 Mol-% Alkalioxid BO_4 -Tetraeder in maximaler Konzentration vorliegen. Es wird gezeigt, daß bei 50 Mol-% Alkalioxid in abgeschreckten Schmelzproben BO_4 -Tetraeder nachweisbar sind. Die Berechnung von YUNITSKII und TARASOV über die Abhängigkeit des BO_4 -Tetraedergehaltes von der Schmelzzusammensetzung wird damit bestätigt.

Die quantitative Auswertung der Reflexionsspektren von Alkaliphosphatschmelzen führt zu einer Bestätigung papierchromatografischer Befunde, wonach bei mehr als 50 Mol-% Alkalioxidgehalt keine ringförmigen Polyphosphate in Gläsern vorliegen. Es wird gezeigt, daß die mittlere Kettenlänge von Polyphosphaten infrarot-reflexionsspektroskopisch bestimmt werden kann.

Die Anschauungen über die Struktur oxidischer glasbildender Schmelzen gehen auch heute noch weit auseinander. Dies liegt unter anderem daran, daß es schwierig ist, Strukturuntersuchungen im geschmolzenen Zustand durchzuführen. Weiter verbreitet ist dagegen das Verfahren, strukturelle Aussagen über den geschmolzenen Zustand auf Grund der Untersuchungsergebnisse an unter extremen Bedingungen abgeschreckten Schmelzproben zu treffen. Diese letzteren Untersuchungen haben unter anderem den großen Vorteil, unter erheblich einfacheren experimentellen Bedingungen durchführbar zu sein, unterliegen jedoch der Ungewißheit, die in der Extrapolation auf das Gebiet hoher Temperaturen liegt. Im folgenden wird über infrarot-spektroskopische Untersuchungen an abgeschreckten Alkaliborat- und Alkaliphosphatschmelzproben berichtet, die zur weiteren Bestätigung des vom Verfasser entworfenen Strukturmodells für Alkaliboratschmelzen im Vergleich zu Alkaliphosphatschmelzen durchgeführt wurden [33].

1. Struktur geschmolzener Alkaliborate und abgeschreckter Alkaliboratschmelzen

Die Struktur geschmolzener Alkaliborate ist umstritten. Während BOCKRIS und MELLORS [7] und SOLOMIN [44] in Boratschmelzen die Existenz diskreter

Boratanionen annehmen, betrachten andere Verfasser die Existenz diskreter Anionen als zweifelhaft [47, 54]. BOCKRIS und MELLORS [7] entwerfen ein Bild für die von ihnen angenommenen Boratanionen, deren aufbauende Struktureinheiten B-O-Sechsringe, B-O-Achtringe und B-O-Zwölfringe darstellen. Oberhalb 50 Mol-% Alkalioxidgehalt sollen dann in zunehmendem Maße kettenförmige Anionen mit der Struktureinheit $\text{B}_n\text{O}_{2n+1}^{(n+2)-}$ entstehen. Ähnliche Anschauungen vertritt KROGH-MOE [22 bis 25, 27].

Die in Alkaliboratschmelzen vorhandenen Struktureinheiten müssen sich zumindest in scharf abgeschreckten Schmelzproben auffinden lassen. Infrarotspektroskopisch sollten Änderungen in der Lage der Schwingungsbanden und in der Intensität der Banden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Proben auftreten, wenn eine neue Struktureinheit gebildet und eine andere instabil wird. KROGH-MOE [22 bis 25, 27] vertritt die Anschauung, daß bei 20 Mol-% Alkalioxid ein äquimolares Gemisch aus Pentaborat- und Triboratgruppen vorliegt. Diese Gruppen sollen bei 33 Mol-% Alkali-

*) Auszug aus der Dissertation „Die elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Alkaliborate und -phosphate in Abhängigkeit von der Temperatur und der Alkalioxid-Konzentration“ des Autors, Fakultät für Bergbau-, Hütten- und Maschinenwesen der Technischen Universität Clausthal vom 9. Februar 1968.