

Bei allen Proben liegt auch hier wieder unabhängig von der Größe der Einwaage, eine gute Übereinstimmung mit den Sollwerten vor. Besonders zu bemerken ist noch, daß bei dem Ba-Pb-Glas keine Beeinflussung der Werte durch den hohen Bleigehalt von 17,5% PbO und dem Bariumgehalt von 1,4% BaO auftritt, obwohl die Bestimmung ohne Abänderung der für Alkali-Kalkgläser angegebenen Vorschrift durchgeführt wurde.

Die Standardabweichung beträgt hier ebenfalls nur 2%. Zur Sulfatbestimmung in der Soda wurden die steigenden und definierten SO₃-Gehalte dadurch erreicht, daß der eingewogenen Soda bekannte Mengen an Natriumsulfatlösung zugesetzt und daraus die Prozentgehalte berechnet wurden.

7. Zusammenfassung

Ausführliche Versuche zeigen, daß beim Silikataufschluß mit Flußsäure und Perchlorsäure keine Schwefel-

verluste auftreten, sobald mehr als die dem Sulfatgehalt äquivalente Menge an Ca-Ionen zugegen ist.

Weiterhin wird eine schnelle und genaue Bestimmung von Sulfatgehalten bis zu 10⁻⁴% SO₃ in Silikaten und anderen anorg. Materialien bei Verwendung möglichst kleiner Probemengen beschrieben.

Während Silikatproben zunächst mit Flußsäure-Perchlorsäure und BaSO₄-haltige Stoffe mit Soda aufzuschließen sind, können salzsäurelösliche Substanzen direkt mit einem Gemisch aus Jodwasserstoffsäure, Unterphosphorigesäure und Salzsäure behandelt werden.

Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird in Natronlauge absorbiert und in der gleichen Apparatur unter Ausschluß von Luftsauerstoff maßanalytisch mit einer Cd-Standardlösung und Dithizon als Indikator bestimmt.

Die Zuverlässigkeit des Verfahrens wird durch zahlreiche Analysenwerte belegt.

8. Schrifttum

- [1] GEILMANN, W. und TÖLG, G.: Beiträge zur Mikrosilikatanalyse I. Der Aufschluß und die Kieselsäurebestimmung. Glastechn. Ber. **33** (1960) H. 7, S. 245–249.
- [2] GEILMANN, W. und TÖLG, G.: Beiträge zur Mikrosilikatanalyse III. Glastechn. Ber. **33** (1960). (In Vorbereitung).
- [3] BRETSCHNEIDER, G.: Beiträge zur Sulfatbestimmung in Gläsern. Diss. Hannover 1952, 96 S. (Auszug daraus unter dem Titel: Mikrochemische Sulfatbestimmung nach dem Chromatverfahren. Z. anal. Chem. **139** (1953) S. 412–423.)
- [4] GEILMANN, W. und TÖLG, G.: Die Verwendung von Kunststoffgefäßen in der Glasanalyse und die colorimetrische Eisenbestimmung als Perchlorat. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 335–341.
- [5] GEILMANN, W. und GÄNSSLE, A.: Über einige bei der Bestimmung der Alkalien in Silikaten mögliche Fehlerquellen. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 80–88.
- [6] LORANT, I. S.: Über eine neue colorimetrische Mikromethode zur Bestimmung des Schwefels in Sulfiden, Sulfaten usw. Z. physiolog. Chem. **185** (1929) S. 245.
- [7] ZIMMERMANN, W.: Eine mikromaßanalytische Schnellbestimmung des Schwefels in organischen und anorganischen Substanzen. Mikrochem. **31** (1943) S. 15–16. [Ref. Chem. Zbl. **115** (1944/I) S. 776.]
- [8] ROTH, H.: Colorimetrische Bestimmung kleinster Mengen Schwefel. Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37** (1951) S. 379–392. [Ref. Chem. Zbl. **123** (1952) S. 2393.]
- [9] LUKE, C. L.: Photometric determination of sulfur in metals and alloys. Analyt. Chem. **21** (1945) S. 1369.
- [10] RODDEN, C. I.: Analytical chemistry of the Manhattan project. New York: McGraw-Hill 1950, hier bes. S. 303.
- [11] KIBA, T., TAKAGI, T., YOSHIMURA, Y. und KISHI, I.: Tin (II)-strong phosphoric acid. A new reagent for the determination of sulfate by reduction to hydrogen sulfide. Bull. Chem. Soc. Japan **28** (1955) S. 641–644. KIBA, T. und KISHI, I.: Microcolorimetric determination of sulfate by reduction to hydrogen sulfide with tin (II)-strong phosphoric acid. Bull. Chem. Soc. Japan **30** (1957) S. 44–48. KIBA, T., AKAZA, I., KISHI, I. und TAKI, S.: Microcolorimetric determination of organic sulfur by the tin (II)-strong phosphoric acid reduction method. Bull. Chem. Soc. Japan **30** (1957) S. 482–486. KIBA, T., AKAZA, I. und SUGISHITA, N.: Rapid determination of inorganic sulfur in various forms, particularly in sulfide ores, by the tin (II)-strong phosphoric acid reduction method. Bull. Chem. Soc. Japan **30** (1957) S. 972–975.
- [12] SUZUKI, S., HARIMAYA, K., TSUJI, N. und YAMAOKA, N.: Determination of sulfate by means of metal-polyphosphate reduction method. Bull. Chem. Soc. Japan **30** (1957) S. 771–774.
- [13] ARCHER, E. E.: The determination of small amounts of sulphate by reduction to H₂S and titration with Hg- or Cd-salts with dithizon as indicator. Analyst. **81** (1956) S. 181–182. [Ref. Chem. Zbl. **127** (1956) S. 7618.]
- [14] GEILMANN, W. und TÖLG, G.: Verfahren zur direkten Bestimmung des Aluminiums im Glase. Glastechn. Ber. **31** (1958) S. 260–268.
- [15] FEICHT, H.: Über die Bestimmung kleiner Schwefelmengen nach dem Entwicklungsverfahren unter Verwendung von Hypochlorit. Diplomarbeit Univ. Mainz 1952. (34213)

Kurzbeiträge

DK 532.133:666.11.01

Berechnung der Zähigkeit von Alkali- und Alkalikalkgläsern aus ihrer Zusammensetzung*)

Von OSCAR KNAPP, Budapest

(Eingegangen am 9. März 1960)

Es wurde bereits mitgeteilt [1], daß die Beziehung

$$\log \eta = A + \frac{B}{T^3} \quad (T = ^\circ\text{K}) \quad (1)$$

den Verlauf der Zähigkeit von Kalknatrongläsern in einem weiten Temperaturbereich gut wiedergibt, wenn die Zähigkeit des betreffenden Glases in zwei Fixpunkten bekannt ist.

*) Diese Ausführungen wurden eingehender bereits in ungarischer Sprache veröffentlicht in: *Épitőanyag* **11** (1959) S. 393–396. Dem Wunsche des Verfassers, einen breiteren Interessentenkreis anzusprechen, als es die genannte Zeitschrift aus sprachlichen Gründen vermag, wird hiermit Rechnung getragen.

Die Konstanten A und B wurden für Kalknatrongläser, deren Zusammensetzung und Zähigkeitswerte aus der Literatur bekannt sind, berechnet. Es hat sich dabei ergeben, daß der Wert B temperaturabhängig und der Wert A von der Natronkonzentration des Glases abhängig ist. Bei Berechnungen, die an Hand der in der Literatur über Kali- und Lithiumgläser enthaltenen Angaben durchgeführt wurden, hat sich dasselbe Bild ergeben.

Auf Grund dieser Berechnungen gelang es, die Gleichung (2) aufzustellen, die den Zusammenhang zwischen Zähigkeit, Temperatur und Alkaligehalt wiedergibt:

$$\log \eta = A_1 - A_2c + \frac{B}{T^3}; \quad (2)$$

c bezeichnet dabei die Konzentration der Alkalien in Mol-%.

Die Überprüfung von Gleichung (2) hat ergeben, daß sie durch ein weiteres Glied ergänzt werden muß, das von der Kalkkonzentration des Glases abhängig ist. Aus

Gleichung (2) ergibt sich dann:

$$\log \eta = A_1 - A_2 c + A_3 c_1 + \frac{B}{T^3}, \quad (3)$$

wenn c_1 die Summe der Molkonzentrationen des Natron- und des Kalkanteils bedeutet.

Die Werte der Konstanten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Werte der Konstanten der Gleichung (3)

Mol-%	A_1	A_2	A_3	B
Na ₂ O	2,3	0,057	—	5,06
K ₂ O	2,1	0,048	—	6,32
Li ₂ O	2,1	0,061	—	5,29
CaO	2,3	0,057	0,075	5,84

Die Abweichungen zwischen den gemessenen und nach Gleichung (3) berechneten Werten zeigen die Bilder 1 bis 4. Die Abweichungen bei den Natronsilikatgläsern (Bild 1)

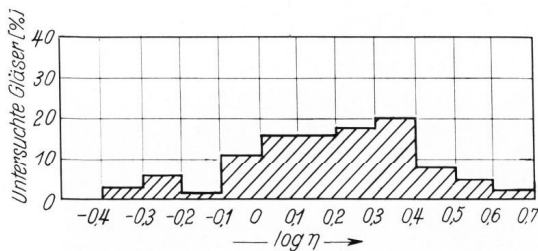


Bild 1. Abweichungen zwischen gefundener und berechneter Zähigkeit der Natronsilikatgläser.

liegen in 80% der Fälle zwischen -0,1 und +0,3; bei den Kalisilikatgläsern (Bild 2) in 95% der Fälle zwischen -0,2

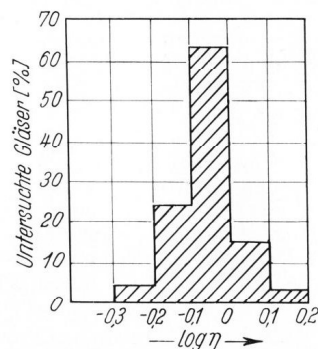


Bild 2. Abweichungen zwischen gefundener und berechneter Zähigkeit der Kalisilikatgläser.

und +0,2; bei den Lithiumsilikatgläsern (Bild 3) in 90% der Fälle zwischen -0,2 und +0,1 und bei den Natronkalksilikatgläsern (Bild 4) in 94% der Fälle zwischen -0,4 und +0,4 in $\log \eta$ Einheiten ausgedrückt.

Ältere Meßergebnisse von P. B. DUDDING [2] ergaben Abweichungen von 0,38 in $\log \eta$ Einheiten.

Die gefundenen Gesetzmäßigkeiten, nach welchen die Zähigkeit des Glases von der Molkonzentration der Alkalien und des Kalkes abhängt, lassen sich durch theoretische Überlegungen beim Quarzglas stützen.

Berechnet man nach Gleichung (1) die Konstanten A und B, dann erhält man:

$$A = 4,08 \text{ und } B = 25,76.$$

Werden in die Glasstruktur Na⁺-Ionen eingeführt, dann nehmen sie als Netzwerk wandler in den Hohlräumen des Netzes Platz, und die O²⁻-Ionen reißen die —Si—O—Si— Bindungen auf. Die Struktur wird gelockert; die Zähigkeit vermindert sich, und zwar um so stärker, je mehr nichtbrückenbildende O²⁻-Ionen mit dem Natron eingeführt werden. Das Ausmaß der Lockerung mit wachsendem Natriumgehalt gibt die Verkleinerung der Konstante

$$A = A_1 - A_2 c$$

an. Die Lockerung als Funktion des Mol-%-Gehaltes der Alkalien gibt Bild 5 an, welches zugleich zeigt, daß die Lockerung bis zu 18% Alkaligehalt exponentiell, darüber

nahezu linear verläuft. Die glasigen Alkalisilikate liegen im geraden Teil der Kurve, was einem linearen Zusammenhang zwischen Zähigkeit und Alkaligehalt entspricht.

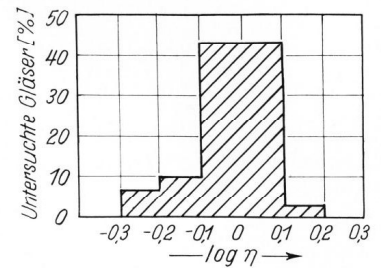


Bild 3. Abweichungen zwischen gefundener und berechneter Zähigkeit der Lithiumsilikatgläser.

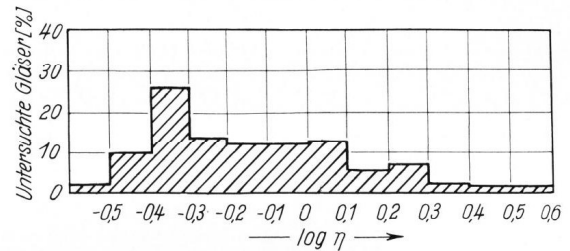


Bild 4. Abweichungen zwischen gefundener und berechneter Zähigkeit der Kalknatrongläser.

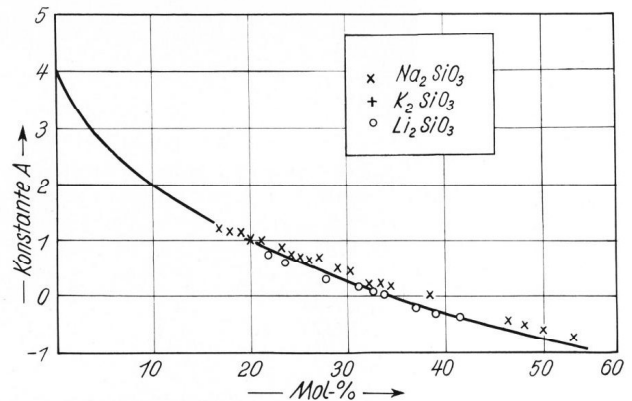


Bild 5. Lockerung des Netzwerks als Funktion des Alkaligehaltes.

Treten Ca²⁺-Ionen in das Glas ein, dann wird die Zähigkeit des Glases, verglichen mit einem kalkfreien Glase, erhöht. Die Struktur des Glases lockert sich aber weniger, obwohl sich die Zahl der nichtbrückenbildenden O²⁻-Ionen vermehrt hat. Dieser Umstand kann nur erklärt werden, wenn — im Gegensatz zur allgemein herrschenden Auffassung — angenommen wird, daß die Ca²⁺-Ionen nicht in den Hohlräumen als netzwerk wandelnde Ionen Platz nehmen, sondern als Brückenbildner wirken, wobei jeweils zwei O²⁻-Ionen zwei Tetraeder an den Spitzen als —O—Ca—O—Brücke verbinden.

Diese Annahme steht mit den elektrischen Eigenschaften der Natron- und Natronkalkgläser in Einklang. Der elektrische Strom wird nur von den netzwerk wandelnden Alkaliionen geleitet, die sich in den Hohlräumen des Netzwerks frei bewegen können. Die Ca²⁺-Ionen spielen bei der Leitung des elektrischen Stroms nur eine untergeordnete Rolle, was nur damit erklärt werden kann, daß sie sich nicht frei bewegen können und nicht in den Hohlräumen, sondern in das Netzwerk selbst eingebaut sind.

Schrifttum

[1] KNAPP, O.: Feststellung des Zähigkeits-Temperaturverlaufs mit Hilfe zweier Fixpunkte. Glastechn. Ber. 31 (1958) S. 94—95.
 [2] DUDDING, P. B.: ERRORS in the measurement of the viscosity of glass. In: Atti III. Congr. Int. Vetro, Venedig 1953. [Erschienen Rom 1954] S. 296—314. [Dtsch. Zsfsgg. S. 315 bis 317.] (34403)