DK 543.21:546.273-31:666.172.7:536.421.5:543.5:666.11.01

Über die Boroxidbestimmung in technischen Gläsern

Von Milan Paleček, Hradec Králové (Tschechoslowakei)

(Vortrag auf dem Symposium „Silicatanalyse in der Glasindustrie" am 13. und 14. Mai 1971 in Bremen)

(Mitteilung aus dem Staatlichen Glasforschungsinstitut Hradec Králové (Tschechoslowakei))

(Eingegangen am 10. Mai 1971)

Es wird ein maßanalytisches Verfahren zur Borsäurebestimmung in technischen Gläsern mitgeteilt. Dieses Verfahren beruht auf der in der analytischen Chemie seit einigen Jahren eingeführten Zersetzungsmethode durch Sintern. Der Analysengang wird eingehend beschrieben. Als Testgläser dienten Borosilicatgläser mit 65 bis 80 % SiO_2 und 8 bis 13 % B_2O_3. Die Analysenergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt.

On the determination of boric oxide in commercial glasses

A volumetric analytical method for boron determination in commercial glasses is reported. The method is based on the method of decomposition by sintering introduced some years ago. The process is described in detail. Glasses with 65 to 80 % SiO_2 and 8 to 13 % B_2O_3 were used to test the procedure and the results are tabulated.

Dosage de l'anhydride borique dans les verres techniques

On décrit un procédé volumétrique de dosage de l'anhydride borique dans les verres techniques. Ce procédé est basé sur la méthode de décomposition par frittage utilisée depuis quelques années en chimie analytique. Le processus analytique est décrit de manière détaillée. Des verres borosilicatés renfermant de 65 à 80 % de SiO_2 et de 8 à 13 % de B_2O_3 ont servi de verres d'essai. Les résultats des analyses sont rassemblés dans un tableau.

Die meisten Methoden zur Bestimmung des prozentualen Boroxidgehaltes in technischen Gläsern beruhen auf der maßanalytischen Bestimmung der komplexen Borsäure nach Abtrennung störender Elemente. Bei diesem Verfahren sind zwei Arbeitsgänge besonders wichtig: der Probenaufschluß und die Überführung des Boroxids in die für die Analyse geeignete Lösung und die maßanalytische Bestimmung in der vorbereiteten Lösung.

1. Untersuchungsmethoden

Bei den üblichen Boroxidbestimmungsmethoden wird die Probe durch alkalisches Schmelzen mit wasserfreiem Natriumcarbonat, in einigen Fällen auch mit Natriumhydroxid, aufgeschlossen. Dieses Verfahren zerstört das Silicatnetzwerk, d. h. das im Glas vorhandene Siliciumoxid wird in Natriumsilicate verschiedener Zusammensetzung überführt; die Kationen bilden Carbonate, und die Komponenten anionischen Charakters, wie Boroxid, Fluorid und Sulfat, bilden die entsprechenden Natriumsalze. Beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser oder Säure scheidet sich Kieselsäure ab, deren Rest in der Lösung bei der maßanalytischen Bestimmung gewisse Schwierigkeiten bereitet.

In den letzten Jahren beginnt auch in der analytischen Chemie die Zersetzung durch Sintern eine größere Rolle zu spielen. So wird dieses Verfahren schon bei der Phosphat- und Sulfatbestimmung in Silicaten angewandt. Moriya [1] und Doering [2] haben diese Zersetzung mit einer Mischung aus wasserfreiem Natriumcarbonat und Zinkoxid bzw. Cadmiumoxid für die Boroxidbestimmung in Gläsern verwendet. Das Prinzip dieser Methode beruht nach Moriya auf der Bildung schwerlöslicher Natriumzink- (oder Natriumcadmium-) metasilicate, die leicht zu filtrieren und deshalb für die Kieselsäureabtrennung gut geeignet sind. Da nähere Angaben über diese Zersetzung in der Literatur bisher fehlen, sollen durch die vorliegende Arbeit die vorhandenen Kenntnisse ergänzt werden.

2. Versuchsdurchführung

Für die Untersuchung der Zersetzung dienten als Testproben Borosilicatgläser mit 65 bis 80% SiO_2 und 8 bis 13% B_2O_3. Die Versuche wurden auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt:

1. Die Testgläser wurden zusammen mit dem Sintergemisch, das — in verschiedenen Mischungsverhältnissen — aus wasserfreiem Natriumcarbonat und Zinkoxid bestand, im Gradientenofen auf Temperaturen zwischen 650 und 900 °C erhitzt. Bewertet wurde das Aussehen der erhitzten Proben. Das erste glasige Aussehen der Probe charakterisiert die Temperatur, die für die Zersetzung ungeeignet ist, weil sich an Stelle des Natriumzinkmetasilicats schon das glasige Natriummetasilicat bildet. Die visuelle Beurteilung ergab, daß ein Gemisch von zwei Teilen wasserfreiem Natriumcarbonat mit einem Teil Zinkoxid die besten Ergebnisse liefert. Optimale Resultate sind mit einer Mischung aus einem Teil Glas mit fünf Teilen des angeführten Gemisches zu erhalten. Die gleichen Ergebnisse wurden mit der Differentialthermoanalyse und mit der thermogravimetrischen Analyse erzielt.

2. Es wurde die Zersetzung der Gläser in Abhängigkeit von Sintergemischen verschiedener Zusammensetzung und unterschiedlichen Verhältnissen Glas/Sintergemisch in bedeckten Platinschalen bei 800 °C während 5 und 20 min durchgeführt. Nach beendeter Zersetzung wurde die Masse mit Wasser ausgelaugt, filtriert und nach Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure im aliquoten Teil des Filtrats spektrofotometrisch die Kieselsäure in Form gelber Silicomolybdänsäure und im zweiten aliquoten Teil die Borsäure nach der Kationenabtrennung durch acidimetrische Titration nach Mannitzugabe bestimmt.

3. Ergebnisse

Die Ergebnisse der Kiesel- und Borsäurebestimmung sind in Tabelle 1 angeführt.

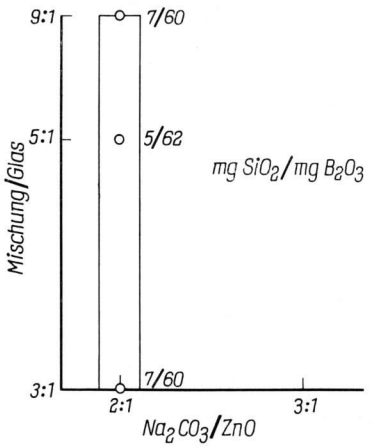

Bild 1. Gebiet mit minimalem SiO_2- und maximalem B_2O_3-Gehalt.

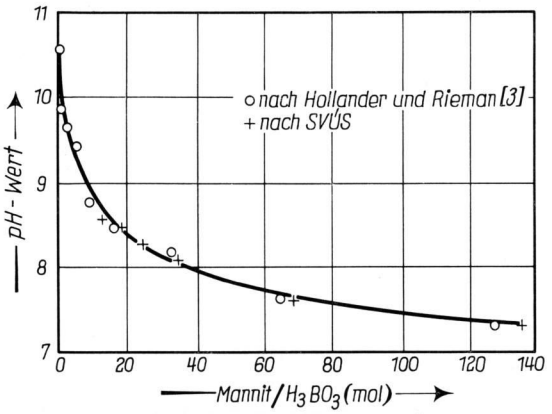

Bild 2. Abhängigkeit des pH-Wertes im Äquivalenzpunkt vom Molverhältnis Mannit/Borsäure.

Tabelle 1. Ergebnisse der Kiesel- und Borsäurebestimmung

Verhältnis Mischung:Glas	Verhältnis Na_2CO_3:ZnO	Lösungsbestandteile in mg	
		SiO_2	B_2O_3
9:1	9:1	42	62
	5:1	41	61
	3:1	25	61
	2:1	7	60
5:1	9:1	40	62
	5:1	40	59
	3:1	13	56
	2:1	5	62
3:1	9:1	31	57
	5:1	24	60
	3:1	15	62
	2:1	7	60
2:1	9:1	32	55
	5:1	29	50
	3:1	19	52
	2:1	11	48
1:1	9:1	24	51
	5:1	20	30
	3:1	25	30
	2:1	17	28

(Einwaage: 0,5 g Glas; 401 mg SiO_2 + 63 mg B_2O_3)

Aus diesen Ergebnissen kann man das Gebiet mit minimalem Kieselsäure- und maximalem Borsäuregehalt abgrenzen. Dieses Gebiet, das in Bild 1 dargestellt ist, zeigt die optimalen Bedingungen bei der Zersetzung und bestätigt auch die bereits angeführten Ergebnisse.

Die Kationenabtrennung aus der schwach sauren Lösung ist mit keinen analytischen Problemen verbunden, wie auch aus früher veröffentlichten Arbeiten hervorgeht. Die Versuche mit synthetischen Lösungen haben die Vollständigkeit der Abtrennung bestätigt.

Die eigentliche maßanalytische Bestimmung der Borsäure in Anwesenheit von bestimmten Polyhydroxyverbindungen (Glycerin, Invertzucker und hauptsächlich Mannit) wird nach Literaturangaben mit Natriumhydroxidlösung verschiedener pH-Werte durchgeführt. Hollander und Rieman [3] empfehlen den pH-Wert 6,8, Doering [2] und Kramer [6] 7,0, Bennet und Hawley [4] 7,4. Ferner benutzten die meisten Verfasser den Phenolphthaleinfarbumschlag. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden alle diese Methoden überprüft und festgestellt, daß die Werte in Abhängigkeit vom benutzten Verfahren schwanken. Es wurde deshalb die Methode von Hollander und Rieman eingeführt, in deren Arbeit der Einfluß des Verhältnisses Mannit/Borsäure auf den pH-Wert beschrieben ist.

Aus Bild 2 ist ersichtlich, daß der pH-Wert im Äquivalenzpunkt vom Molverhältnis Mannit/Borsäure abhängig ist. Durch theoretische Auswertung der Titrationskurven konnte festgestellt werden, daß der Inflexionspunkt der Titrationskurve nicht vom Molverhältnis Mannit/Borsäure abhängt und daß die Bestimmung des Volumens der Natriumhydroxidlösung aus dem Inflexionspunkt der Titrationskurve recht brauchbare Ergebnisse liefert.

Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Borsäurebestimmung wurde an Hand der von Gottschalk [7] beschriebenen Modellanalyse überprüft. Die Messungen wurden mit Hilfe des automatischen Titrationsgerätes METROHM Combi 3 D durchgeführt. Die angesäuerten Borsäurelösungen im Konzentrationsbereich 6 bis 60 mg B_2O_3 wurden mit 0,2 n NaOH auf pH 6 eingestellt, es wurde 5 g Mannit zugesetzt und dann mit 0,2 n NaOH titriert, wobei die Titrationskurve aufgenommen wurde. Der Verbrauch an 0,2 n NaOH konnte aus dem Inflexionspunkt der Kurve abgelesen werden. Nach der statistsichen Auswertung des Modellversuches wurde die Standardabweichung zu $\pm$ 0,27 mg B_2O_3 bestimmt.

4. Analysengang

Auf Grund dieser Ergebnisse konnte der Analysengang für die Boroxidbestimmung in technischen Gläsern ausgearbeitet werden: 0,2 bis 0,5 g fein gepulvertes Glas werden in einer Platinschale mit der fünf fachen Menge Sintergemisch (Na_2CO_3:ZnO = 2:1) versetzt, die Schale mit einem Platindeckel verschlossen und mit Hilfe des Mekerbrenners 10 min geglüht. Nach dem Erkalten und der Zugabe von 20 ml heißem Wasser wird das Schmelzgut auf dem Wasserbad ausgelaugt. Wenn die Zersetzung beendet ist, läßt man den ungelösten Rückstand absitzen und dekantiert mehrmals mit heißem Wasser. Die Lösung, der 10 g stark saurer Kationenaustauscher zugesetzt wurde, wird anschließend 1 h lang mit einem Magnetrührer gerührt und dann in die chromatografische Säule überführt, in der sich noch 5 g Austauscher befinden. Die Austauschersäule wäscht man bis zur neutralen Reaktion mit destilliertem Wasser. Die Lösung wird sodann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bis zum Methylrotumschlag angesäuert und durch kurzes Erwärmen CO_2 ausgetrieben.

Zur Durchführung der Titration taucht man die Elektroden des automatischen Titrationsgerätes in die erkaltete Lösung ein und bringt diese mit 0,2 n NaOH auf pH 6. Nach Zugabe von 5 g Mannit wird titriert und gleichzeitig die Titrationskurve aufgenommen. Aus der Titrationskurve bestimmt man den Inflexionspunkt, liest den NaOH-Verbrauch ab und berechnet den Borsäuregehalt des analysierten Glases.

Als Beispiel seien die Ergebnisse der Boroxidbestimmung im NBS-Borosilicatglas Nr. 93 mit 12,76% B_2O_3-Gehalt angeführt:

12,68; 12,80; 12,57; 12,84; 12,72; 12,78; 12,56; 12,60; 12,75; 12,65; 12,59; 12,61% B_2O_3.

Verwendet man zur Auswertung die Formel

$$s_K = \pm \sqrt{\frac{\sum_j \sum_i (x_{ij} - x_j)^2}{N - M}},$$

die DÖRFFEL [8] für die Bewertung der Standardabweichung vieler Analysen verschiedener Glasproben benutzt hat, dann errechnet sich aus den 121 durchgeführten Analysen von 27 Gläsern mit 5 bis 20% B_2O_3-Gehalt eine Standardabweichung von $\pm$ 0,04% B_2O_3.

5. Literatur

[1] MORIYA, Y.: The determination of boron in silicates by the zinc-alkali semifusion method. (Orig. jap.) Japan Analyst **8** (1959) S. 667 – 671.

[2] DOERING, K.: Ein Beitrag zur rationellen Borbestimmung in Borosilicatgläsern. Silicattechn. **18** (1967) S. 112 – 113. [Ref. Glastechn. Ber. **41** (1968) S. 261.]

[3] HOLLANDER, M. und RIEMAN, W., jr. III: Bestimmung von Boroxid in Glas. (Orig. engl.) Ind. Engng. Chem., anal. Ed. **18** (1946) S. 788 – 789.

[4] BENNET, H. und HAWLEY, W. G.: Methods of silicate analysis. New York: Academic Press 1965. [Ref. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 502.]

[5] WEBSTER, P. A.: Determination of boric oxide in glass by direct titration. J. Amer. ceram. Soc. **34** (1951) S. 305 bis 309. [Ref. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 185.]

[6] KRAMER, H.: Determination of boron in silicates after ion exchange separation. Anal. Chem. **27** (1955) S. 144 – 145. [Ref. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 203.]

[7] GOTTSCHALK, G.: Statistik in der chemischen Analyse. Stuttgart: Enke 1962.

[8] DOERFFEL, K.: Beurteilung von Analysenverfahren und -ergebnissen. Berlin: Springer 1962.

71-1437

DK 543.21:666.11.01:546.819-31:546.431-31

Trennung und Bestimmung von Blei- und Bariumoxid bei der Glasanalyse

Von MARIA MIŚCICKA, Warschau (Polen)

(Vortrag auf dem Symposium „Silicatanalyse in der Glasindustrie" am 13. und 14. Mai 1971 in Bremen)

(Mitteilung aus dem Institut für Glas und Keramik, Warschau (Polen))

(Eingegangen am 21. Juni 1971)

Es werden zwei Verfahren für die Bestimmung von Blei- und Bariumoxid im Glas hinsichtlich ihrer Einsatzmöglichkeit als Betriebskontrolle untersucht: 1. Trennung und Bestimmung von Blei und Barium über ihre Sulfate bei Ausnutzung der unterschiedlichen Stabilität von Blei- und Barium-AeDTE-Komplexen in schwach saurer Lösung und 2. Abtrennung als elektronegativer Chloridkomplex in einer Adsorptionssäule mit stark alkalischem Anionenaustauscher. Es wird festgestellt, daß nur beim Ionenaustauschverfahren eine allgemeine Anwendung für die Glasanalyse möglich ist. Die Anwendung des ersten Verfahrens bietet dagegen eine einfachere Möglichkeit zur Durchführung von Glasanalysen und wird daher für die routinemäßige Betriebskontrolle einiger Glassorten empfohlen.

Separation and determination of lead and barium oxides in glass analysis

Two methods of determining lead and barium in glasses are reviewed and investigated for use as controls in the works. These are: 1. separation and determination as sulphates using the different stabilities of their EDTA complexes in weakly acid solutions; 2. separation as electronegative chloride complexes in an adsorption column with strongly alkaline ion exchanger. It is shown that only the ion exchange method is generally suitable in glass analysis. However, the first method is simpler and can be recommended for routine factory control of some types of glass.

Séparation et dosage des oxydes de plomb et de baryum au cours de l'analyse des verres

On étudie deux méthodes de dosage des oxydes de plomb et de baryum dans le verre en fonction de leur éventuelle application au contrôle en usine: 1. Séparation et dosage du plomb et du baryum par leurs sulfates en utilisant la différence de stabilité des complexes formés par le plomb et le baryum avec l'EDTA dans une solution faiblement acide et 2. séparation sous forme de chlorocomplexe anionique sur une colonne d'adsorption renfermant un échangeur anionique fortement alcalin. On constate que seul le procédé par échange d'ions est appliqué de manière générale à l'analyse des verres. Le premier procédé offre par contre la possibilité de simplifier l'exécution des analyses et se recommande donc pour le contrôle de routine en usine de certains types de verres.

Es ist allgemein bekannt, daß die Zahl der klassischen chemischen Verfahren für die Bestimmung von Blei bei der Silicatanalyse nicht sehr groß ist; für die Bariumbestimmung wird sogar grundsätzlich nur die Methode der Fällung als Bariumsulfat angewandt. Bei Stoffen, die diese beiden Elemente enthalten, muß Blei mit Hilfe von Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. Die gleichzeitige Abtrennung von Blei und Barium als Sulfat und die anschließende Trennung ist nur in besonderen Fällen möglich.

Moderne Methoden der Maßanalyse haben neue Möglichkeiten für die Trennung und Bestimmung dieser Elemente geschaffen, die sich im Hinblick auf eine Vereinfachung der Glasanalyse im allgemeinen und die Genauigkeit der Barium- und Bleiergebnisse im besonderen sehr vorteilhaft auswirken. Es handelt sich hier vor allem um die Anwendung von AeDTE und Ionenaustauschern.

Durch die Komplexometrie ergeben sich insbesondere für die Bleibestimmung mehrere neue Verfahren.