

Tabelle 3. Analysenergebnisse von Kieselsäurebestimmungen
(SiO₂-Hauptabscheidung und Restkieselsäure sind Mittelwerte aus Doppelbestimmungen)

Untersuchungsmaterial	Einwaage in mg	SiO ₂ - Hauptab- scheidung in mg	Restkieselsäure- bestimmung		Kolloider SiO ₂ - Anteil in mg	Endergebnis		Fehlbetrag ohne HF in %
			ohne HF in mg	mit HF in mg		ohne HF in %	mit HF in %	
Quarz 99,85% SiO ₂	700,0	696,2	2,5	2,8	0,3	99,81	99,86	— 0,05
Quarz 99,85% SiO ₂	720,0	715,7	2,9	3,2	0,3	99,81	99,85	— 0,04
Glas 8. 1. 1968	1000,0	720,0	3,3	3,8	0,5	72,33	72,38	— 0,05
Glas 8. 1. 1968	1000,0	719,3	3,7	4,4	0,7	72,30	72,37	— 0,07
Glas DGG 7	1000,0	709,2	4,8	5,6	0,8	71,40	71,48	— 0,08
Glas DGG 8	1000,1	720,3	4,9	5,3	0,4	72,52	72,56	— 0,04
Glas DGG 9	1000,1	719,1	4,0	4,5	0,5	72,31	72,36	— 0,05
Glas 7. 2. 1968	1000,0	714,9	8,0	8,3	0,3	72,29	72,32	— 0,03
Glas 9. 2. 1968	1000,0	715,8	7,2	7,6	0,4	72,30	72,34	— 0,04

den kolloid gelösten SiO₂-Anteil. Ohne Flußsäurebehandlung wird dagegen immer nur der echt gelöste SiO₂-Anteil erfaßt, und diese Menge ist erwartungsgemäß unabhängig vom verwendeten Filter, während der Kolloidanteil mit wachsender Scheidefähigkeit der Filter (Schwarzband → Blauband) sinkt. Bei Verwendung eines Membranfilters ist überhaupt kein kolloider Kieselsäureanteil im Filtrat der Kieselsäureabscheidung mehr vorhanden; in diesem Fall ist auch die meßbare Restkieselsäure mit und ohne HF-Behandlung identisch.

Eine größere Zahl von Restkieselsäurebestimmungen mit und ohne HF-Behandlung bringt Tabelle 2. Die abgeschiedene Kieselsäurehauptmenge wurde bei diesen Messungen, wie es meist üblich ist, über 11 cm Rotbandfilter filtriert. In der letzten Spalte von Tabelle 2 ist der Minusbetrag aufgeführt, der bei Nichtberücksichtigung des kolloid gelösten Kieselsäureanteiles das Analysenergebnis verfälscht. In Tabelle 3 sind Analysenergebnisse von Kieselsäuredoppelbestimmungen aufgeführt. Es ist unschwer zu erkennen, daß durch die Flußsäurebehandlung das Kieselsäureendergebnis immer um einige hundertstel Prozent höher ausfällt. Der Fehlbetrag im SiO₂-Endergebnis ohne HF-Behandlung entspricht ziemlich genau dem Kieselsäurekolloidanteil, wie ein Vergleich der Spalte „Kolloider SiO₂-Anteil“ mit der Spalte „Fehlbetrag ohne HF“ in Tabelle 3 zeigt. Die aufgeführten Quarzsandanalysen beweisen, daß die

höheren SiO₂-Werte dem wahren SiO₂-Gehalt näher liegen. Der SiO₂-Gehalt dieses Quarzsandes wurde durch Fluorieren zu 99,85% bestimmt.

3. Zusammenfassung

Die fotometrische Restkieselsäurebestimmung in der bisher üblichen Ausführungsform erfaßt nur den echt gelösten SiO₂-Anteil im Filtrat der Kieselsäurehauptabscheidung. Je nach Scheidefähigkeit des verwendeten Papierfilters befindet sich jedoch auch eine wechselnde Menge Kieselsäure kolloid im Filtrat. Dieser Anteil reagiert nicht mit Ammoniummolybdat und entgeht der Bestimmung. Es wird gezeigt, daß die kolloid gelöste Kieselsäure durch einen Flußsäurezusatz, mit nachfolgender Dekomplexierung des gebildeten SiF₆²⁻ durch B(III), erfaßbar ist. Kieselsäurebestimmungen mit und ohne HF-Behandlung werden gegenübergestellt. In allen Fällen bringt die HF-Behandlung eine merkbare Erhöhung des SiO₂-Endergebnisses. Mit Quarzsand läßt sich zeigen, daß die Kieselsäurewerte mit HF-Behandlung dem durch Fluorieren bestimmten Kieselsäuregehalt näher kommen als die Werte ohne HF-Behandlung.

Die HF-Behandlung verlängert den Zeitaufwand für die fotometrische Restkieselsäurebestimmung nur unwesentlich.

4. Literatur

- [1] GEBHARDT, F. und KIMMEL, S.: Beiträge zur Kieselsäurebestimmung in Gläsern. Vergleich verschiedener Methoden bei fluor- und/oder borhaltigen Gläsern. Glastechn. Ber. 36 (1963) S. 212–217 und die dort zit. Lit.
- [2] FLESSA, W.: Versuche zur kolorimetrischen Bestimmung der Restkieselsäure im Filtrat einer SiO₂-Abscheidung mit Salpetersäure als reduzierte Silicomolybdänsäure. (Fachauschußvortrag.) (48469)

DK 666.11.01:543.544.2:546.226-31:666.112.3

Ein adsorptionschromatografisches Verfahren zur Bestimmung des Schwefelgehaltes in Natron-Kalk-Gläsern

VON ERNST WINTER, Weiden

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

(Eingegangen am 11. September 1968)

Die Sulfationen werden aus der Aufschlußlösung des Glases durch Adsorption an Aluminiumoxid abgetrennt, mit Ammoniak eluiert und mit einem Überschuß an eingestellter BaCl₂-Lösung gefällt. Nachfolgend wird der Bariumüberschuß in der Fällungsflüssigkeit komplexometrisch ermittelt. Das Verfahren ermöglicht eine sehr genaue Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes in Natron-Kalk-Gläsern.

Kleine Mengen Natriumsulfat werden vielen Gläsern zur Erleichterung des Schmelzens und Läuterns zugesetzt. Durch die bessere Benetzung des Quarzes in den

sulfathaltigen Erstschnmelzen wird das Einschmelzen und durch die Abspaltung von SO₂ bei höheren Temperaturen die Läuterung des Glases begünstigt. Dem im Glas

zurückbleibenden Sulfatanteil kommt Bedeutung für das gelegentlich zu beobachtende „Schäumen“ und für das Auftreten von Spätgipfen zu. Aus diesen Gründen und um über ein Verfahren zu verfügen, mit dem Eichproben für moderne Schnellinstrumente (Spektrometer) untersucht werden können, besteht in Glashütten-Laboratorien ein Bedürfnis für ein einfaches aber sehr genaues Schwefelbestimmungsverfahren. Es versteht sich fast von selbst, daß besonders für die Untersuchung von Eichproben der Zeitbedarf des Verfahrens gegenüber der Genauigkeit zurücktritt.

Neben der klassisch-gravimetrischen Schwefelbestimmung durch BaSO_4 -Fällung, deren Störanfälligkeit bekannt ist, werden in der Literatur eine Reihe, auf unterschiedlichen Methoden beruhende Verfahren propagiert: z. B. Reduktion des Sulfats, nach HF/HClO_4 -Aufschluß, zu Schwefelwasserstoff und Abtrennung des H_2S mit anschließender mikromaßanalytischer Bestimmung [3]; Trennung des Sulfats, nach Na_2CO_3 Aufschluß, durch Elektrodialyse und nachfolgende spektralfotometrische Bestimmung als Chloranilsäure [4]. Weiter wird ein Hochtemperatur-Verbrennungsverfahren mit Zuschlägen von Zinn und Eisen [5] und ein Verbrennungsverfahren [6] bei Temperaturen um 1350°C empfohlen. Die Verbrennung bei den relativ niedrigen Temperaturen weist Mängel auf. Auf Grund des chemischen Gleichgewichts können etwa 3% des vorhandenen Schwefels als Schwefeltrioxid vorliegen, das an kälteren Stellen im Verbrennungsrohr und in den vorgeschriebenen Filtern teilweise absorbiert wird. Dies führt in Verbindung mit nicht vollständiger Ausbringung zu beachtlichen Minusfehlern. Schließlich ist auch ein Hochtemperaturverfahren bekannt, welches ohne Zuschläge arbeitet [7]. SO_2 wird in diesem Fall bei Temperaturen von 1600 bis 1750°C innerhalb von 30 min mit CO_2 als Trägergas ausgetrieben, in einer Vorlage absorbiert und jodometrisch titriert.

Die empfohlenen Methoden versprechen entweder nicht die gewünschte Genauigkeit oder erfordern einen größeren apparativen Aufwand, wie Hochfrequenzöfen, Mikrodestillations- oder Elektrodialyse-Apparaturen. Das nachfolgend beschriebene chromatografische Verfahren benötigt keine Sondergeräte und ist trotz äußerster Einfachheit von guter Genauigkeit.

Die chromatografische Sulfatabtrennung mit anschließender gravimetrischer oder maßanalytischer Bestimmung des eluierten Sulfates ist für die Schwefelbestimmung in Stahl- und Eisenlegierungen ein durchaus bekanntes Verfahren [1, 2].

1. Experimenteller Teil

Die Glasprobe wird mit Na_2CO_3 aufgeschlossen und die Kieselsäure entfernt. Nachfolgend werden die Sulfationen aus der Lösung durch Adsorption an Aluminiumoxid abgetrennt¹⁾, mit Ammoniak eluiert, als Bariumsulfat gefällt und der Bariumüberschuß komplexometrisch bestimmt. Es werden folgende Reagenzien verwendet: Salzsäure (1:10), Salzsäure (1:20), Am-

moniaklösung (1:10), Ammoniaklösung (1:100), (Salzsäure und Ammoniaklösung der Dichte 1,19 bzw. 0,91 werden mit Wasser entsprechend verdünnt), Bariumchloridlösung: 1,2216 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Wasser lösen und im Meßkolben zu 1 l auffüllen. DGITE-Lösung (Äthylenglykol-bisaminoäthyl-äther-tetraessigsäure): 0,4755 g des bei 105°C getrockneten DGITE werden unter Zugabe von 1 g NaOH in Wasser gelöst und auf 250 ml aufgefüllt. In einer Polyäthylenflasche ist diese Lösung haltbar. SO_3 -Standardlösung: 0,2721 g Kaliumsulfat werden in einen 250 ml Meßkolben gelöst und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

1.1. Aufschluß und Kieselsäureabscheidung

Etwa 2,5 g Glaspulver werden in einer Platinschale (Inhalt etwa 70 ml) mit 6 g Na_2CO_3 vermischt und mit weiteren 1,5 g überschichtet. Man erhitzt mit aufgelegtem Deckel in einem elektrischen Ofen etwa 10 min auf 1100°C .

Zur erkalteten Schmelze gibt man unter Abspülen des Deckels 30 ml Wasser und läßt auf dem Wasserbad den Schmelzkuchen zerfallen. Nach Überführen in eine Porzellankasserolle wird mit 30 ml HCl angesäuert und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 5 ml Salzsäure durchfeuchtet, zerstoßen und nach Zugabe von 30 ml heißem Wasser noch 10 min auf dem Wasserbad erwärmt. Die Kieselsäure wird anschließend abfiltriert, das Filtrat soll etwa 100 ml betragen.

1.2. Abtrennung der Sulfationen durch Adsorptionschromatografie

Man wäscht die mit Aluminiumoxid (Merck Nr. 1097) beschickte Adsorptionssäule²⁾ (Bild 1) mit 30 ml Wasser, säuert mit 10 ml verdünnter Salzsäure (1:20) an und saugt das Filtrat der SiO_2 -Abscheidung mit etwa 5 ml/min durch die Säule. Anschließend wird mit 50 ml Salzsäure (1:20) und mit 50 ml Wasser nachgewaschen. Das adsorbierte Sulfat wird nun nach Wechseln der Auffangflasche mit 5 ml Ammoniaklösung (1:10) herausgelöst und die Säule mit 40 ml Ammoniaklösung (1:100) nachgewaschen.

1.3. Indirekte Titration der Sulfationen

Das Ammoniak im Eluat wird verkocht. Nach dem Abkühlen säuert man mit 2 ml Salzsäure (1:10) an und

²⁾ Die Säule ist vor der ersten Benutzung durch mehrmaliges Be- und Entladen zu aktivieren. Bei Nichtgebrauch wird die Säulenfüllung unter 0,1 n Ammoniaklösung aufbewahrt.

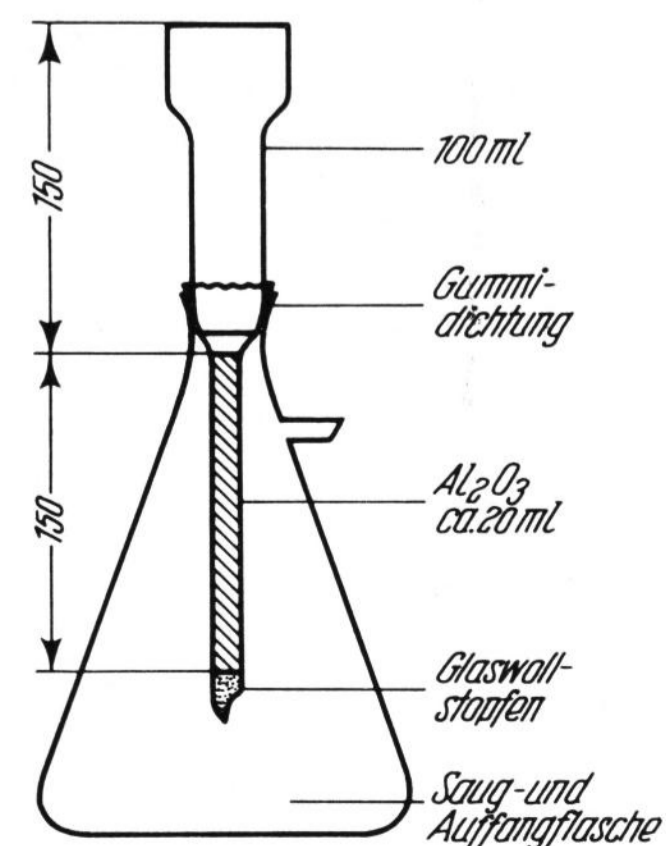


Bild 1. Aufbau der Adsorptionssäule.

¹⁾ Durch Adsorptionschromatografie an Aluminiumoxid lassen sich neben Sulfat noch eine Reihe weiterer Anionen abtrennen. Diese Trennungen sind in vielen Fällen schärfer als die mit Ionenaustauschern.

Tabelle 1. Zusammenstellung der Ergebnisse der Schwefelbestimmung in den RF-Eichgläsern

RF-Eichglas mit % SO ₃	theor. SO ₃ -Gehalt in %	analytisch bestimmter Schwefelgehalt in Gew.-% SO ₃	Mittelwerte in %
0,1	0,10	0,098; 0,094	0,096
0,2	0,20	0,203; 0,203	0,203
0,3	0,30	0,301; 0,304; 0,302; 0,300; 0,307; 0,300	0,302
0,4	0,40	0,401; 0,404	0,403
0,5	0,50	0,496; 0,496; 0,501; 0,492	0,496

Tabelle 2. Ergebnisse der Schwefelbestimmung (SO₃) in den technischen Gläsern DGG 7, 8 und 9 in Gew.-%

Laboratorium	Glas DGG 7	Glas DGG 8	Glas DGG 9
1	0,486; 0,486	0,269; 0,271	0,317; 0,313
2	0,474; 0,475; 0,490; 0,489; 0,487	0,274; 0,275; 0,274; 0,281; 0,282	0,321; 0,318; 0,322; 0,314; 0,320
3	0,485; 0,490; 0,482	0,276; 0,275; 0,271	0,322; 0,319; 0,316
4	0,485; 0,485; 0,482; 0,482; 0,484; 0,485; 0,488; 0,483	0,272; 0,272; 0,273; 0,269; 0,273; 0,275; 0,271; 0,267	0,311; 0,314; 0,315; 0,311; 0,314; 0,313; 0,318; 0,316

gibt einen gemessenen Überschuß an eingestellter Bariumchloridlösung zu. Die Fällung läßt man 10 bis 12 h stehen, gibt 5 ml Ammoniaklösung (25prozentig), zwei Indikatorpuffertabletten (Merck Nr. 8430) und 50 ml Aceton zu. Anschließend wird der Bariumüberschuß sofort mit der DGITE-Maßlösung bis zum scharf erkennbaren Umschlag von Rot (über Grau) nach Grün titriert.

1.4. Einstellen der Bariumchloridlösung

Zunächst wird die Bariumchloridlösung mit der DGITE-Maßlösung direkt titriert. In der Regel sind beide Lösungen genau äquivalent. Ist dies nicht der Fall, dann kann die stärkere Lösung entsprechend verdünnt oder mit einem rechnerischen Korrekturfaktor versehen werden.

Zum Einstellen der BaCl₂-Lösung werden nun Mengen von 5 bis 35 ml der SO₃-Standardlösung abgemessen, mit 2 ml Salzsäure (1:10) und einem gemessenen Überschuß an BaCl₂-Lösung versetzt und weiterverfahren wie unter „Indirekte Titration der Sulfationen“ beschrieben ist. Aus der gegebenen Menge SO₃-Standard und den verbrauchten ml BaCl₂-Lösung wird der Faktor der BaCl₂-Lösung berechnet.

2. Ergebnisse

Das beschriebene Verfahren wurde an Synthesegläsern, die im Labormaßstab unter kontrollierten Bedingungen für röntgenspektroskopische Eichmessungen hergestellt waren und an drei technischen Gläsern erprobt. Die SO₃-Bestimmungen an den technischen Gläsern wurden im Rahmen des Unterausschusses „Glasanalyse“ im Fachausschuß I der DGG „Physik und Chemie des Glases und der Glasrohstoffe“ durchgeführt³⁾. Die Analysenergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

³⁾ An dieser Untersuchung waren beteiligt: Prof. HAHN-WEINHEIMER, TH München, G. KRAFT, Metallgesellschaft (Frankfurt), R. SAUER, Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg, E. WINTER, Deutsche Tafelglas AG, Detag (Weiden).

Tabelle 3. Standardabweichung der Ergebnisse aus Tabelle 1 und Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen

Anzahl der Proben	Einzelanalysen	Standardabweichung	Reproduzierbarkeit der Einzelmessung (P = 99%)
5	16	s = ± 0,004% SO ₃	Δx ₉₉ = 0,012% SO ₃

3. Genauigkeit

Aus den Analysendaten der Tabelle 1 wurde nach den bekannten Regeln der mathematischen Statistik die Standardabweichung und die Reproduzierbarkeit für eine statistische Sicherheit von P = 99% berechnet. Das Ergebnis ist in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die Analysenergebnisse lassen erkennen, daß das beschriebene Verfahren gut reproduzierbare Werte liefert. Durch die Untersuchung der Synthesegläser ist bewiesen, daß die Ergebnisse auch „richtig“ sind. Die Methode kann für sehr genaue Schwefelbestimmungen im erprobten Konzentrationsbereich von 0,05 bis 0,70% SO₃ empfohlen werden.

4. Zusammenfassung

Ein Analysenverfahren zur Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes in Natron-Kalk-Gläsern wird beschrieben. Das Verfahren beruht auf einer adsorptionschromatografischen Abtrennung der Sulfationen. In einer Gemeinschaftsuntersuchung im Rahmen des Unterausschusses „Glasanalyse“ im FA I der DGG wurde der Schwefelgehalt nach dem beschriebenen Verfahren in drei technischen Gläsern bestimmt. Die Ergebnisse werden mitgeteilt.

Aus den Untersuchungsergebnissen von fünf Laborschmelzen mit bekanntem Schwefelgehalt konnte die Standardabweichung und die Reproduzierbarkeit des Verfahrens errechnet werden. Die Methode liefert im erprobten Konzentrationsbereich von 0,05 bis 0,70% SO₃ sehr genaue Ergebnisse.

5. Literatur

- [1] NYDAHL, F.: Bestimmung von Schwefel in Eisen und Stahl mit der Bariumchloridmethode nach chromatografischer Abtrennung als Schwefelsäure. (Orig. engl.) Anal. Chem. **26** (1954) S. 580–584.
- [2] LOUNAMAA, N. und FUGMANN, W.: Schwefelbestimmung in Stahl. Z. anal. Chem. **199** (1964) S. 98–108.
- [3] GEILMANN, W. und TÖLG, G.: Beiträge zur Mikrosilicanalyse II. Die Bestimmung des Sulfatgehaltes. Glastechn. Ber. **33** (1960) S. 332–338.
- [4] JENEMANN, H. und ZIMMERMANN, G.: Beitrag zur Bestimmung kleiner Schwefelgehalte in Gläsern und Glasrohstoffen unter Verwendung der Elektrodialyse und der spektralfotometrischen Bestimmung als Chloranilsäure. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 191–196.
- [5] WILLIAMS, J. P., FARNCOMB, F. J. und MAGLIOCCA, TH. S.: Determination of sulfur in glass. J. Amer. ceram. Soc. **40** (1957) S. 352–354. [Ref. Glastechn. Ber. **32** (1959) 2. 27.]
- [6] GEBHARDT, F. und SISTERMANN, A.: Beiträge zur Sulfatbestimmung in Kalk-Natron-Gläsern durch Verbrennung im Sauerstoffstrom. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 458–461.
- [7] JOHNSTON, W. D. und KESSLER, F. D.: Determination of sulfur in glass by sulfur dioxide evolution at high temperatures. Amer. ceram. Soc. Bull. **46** (1967) S. 570 bis 572. [Ref. Glastechn. Ber. **41** (1968) S. 66.] (48468)