

DK 546.32:546.33:545.828:666.112.3

Die quantitative flammenphotometrische Bestimmung von Natrium und Kalium im Kalk-Natron-Glas.

Von FRIEDRICH HEGEMANN und BARBARA PFAB, München.

(Eingegangen am 1. Februar 1955.)

Zur schnellen Bestimmung der Na- und der geringen K-Gehalte im Kalk-Natron-Glas wird der Aufschluß mit Flußsäure und Oxalsäure angewandt und überprüft. — Arbeitsvorschrift — Reproduzierbarkeitsmessungen — Vergleiche zwischen chemisch-analytisch und flammenphotometrisch ausgeführten Glasanalysen.

1. Einführung und Aufgabestellung.

Über ein Verfahren zur genauen Bestimmung von Natrium mit dem Zeiss'schen Flammenphotometer ist bereits [1] berichtet worden¹⁾. Die erzielte Reproduzierbarkeit der Analysenwerte beträgt $\pm 0,5\%$ des jeweiligen Gehaltswertes. Bei diesem Verfahren beansprucht der Aufschluß mit Flußsäure und Perchlorsäure und die Fällung des Ca, das in einem zusätzlichen Arbeitsgang abgetrennt werden muß, so viel Zeit, daß der eigentliche Vorteil des flammenphotometrischen Verfahrens, seine Schnelligkeit, nicht recht zur Geltung gelangt. Außerdem ist die Herstellung der NaClO_4 -Eichlösungen zeitraubend, weil zur Vermeidung des sich potenzierenden Verdünnungsfehlers eine Reihe von NaCl -Einwaagen sorgfältigst mit HClO_4 abgeraucht werden müssen. Hinzu kommt, daß beim Flußsäure-Perchlorsäureaufschluß und der anschließenden Ca-Fällung unter Umständen Alkaliverluste auftreten können, die nicht vernachlässigt werden dürfen, wie GEILMANN und Mitarbeiter in jüngster Zeit [4] festgestellt haben.

Für eine schneller ausführbare flammenphotometrische Alkalianalyse liegt der Gedanke nahe, eine Aufschlußmethode zu suchen, bei der das Lösen der Alkalien und das Ausfällen des Ca in einem Arbeitsgang durchgeführt werden können. Die Alkalien müssen dabei in Form von Salzen anfallen, die als p.a.-Substanzen auch käuflich erhältlich sind, so daß die Eichlösungen rasch und einfach hergestellt werden können. Weiterhin gehört es zur Aufgabestellung der vorliegenden Untersuchung, daß in der Analysenlösung nebeneinander die Na- und, wenn überhaupt vorhanden, die geringen K-Gehalte der Kalk-Natron-Gläser bestimmt werden können.

¹⁾ Die Untersuchungen wurden mit einem Flammenphotometer [2] ausgeführt, das sich aus folgenden Teilen zusammensetzte: Konstantzerstäuber nach H. Zoellner [3]; Brenner und optischer Teil vom Zeiss-Flammenphotometer (1950); Interferenzfilter von Schott & Gen., Mainz; Sekundärelektronenvervielfacher von Maurer, Neuffen; Spannungsstabilisator von RSV, Miesbach; Lichtanzeige mit dem Spektroskopphotometer von Zeiss.

Das Flammenphotometer von Zeiss wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, zur Verfügung gestellt. Es sei auch an dieser Stelle verbindlichst dafür gedankt.

2. Der Flußsäure-Oxalsäure-Aufschluß.

Nach den bisherigen Untersuchungen der Verfasser entspricht der gestellten Aufgabe am besten der von TANANAEFF und BABKO 1928 [5] beschriebene Silikaufschluß mit Flußsäure und Oxalsäure. In etwas modifizierter Form (genauere Anweisung s. unten) läßt er sich für die flammenphotometrische Bestimmung der Alkalien in Kalk-Natron-Gläsern wie folgt anwenden: Die Glasprobe wird auf dem Wasserbad mit HF aufgeschlossen und die Masse zur Trockene eingedampft. — Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, zum Sieden erhitzt, mit überschüssiger Oxalsäure versetzt und das Gemisch zur Trockene eingedampft. — Die überschüssige Oxalsäure wird bei 190° absublimiert (Sbl. 189°). — Der wäßrige Auszug dieses Rückstandes, der die Alkalien als Oxalate enthält, wird auf ein bestimmtes Volumen (Analyselösung) gebracht und teilweise in die Flamme zerstäubt. — (Das im Unlöslichen zurückgehaltene Na kann von Fall zu Fall nach Lösen des Rückstandes in verdünnter HCl bestimmt werden.)

Um die Genauigkeit des Verfahrens zu ermitteln, wurden einmal Glasproben, deren Zusammensetzung auf chemischem Wege bestimmt worden war, flammenphotometrisch analysiert²⁾. Außerdem wurden Mischungen von NaCl , CaCO_3 und Quarzglas untersucht, deren Na-Gehalt etwa dem eines Kalk-Natronglases entsprach³⁾. Diese künstliche Analysenmischung wurde zum Vergleich herangezogen, weil der chemischen Alkali-Bestimmung meist ein systematischer Fehler anhaftet, dessen Größe nicht immer abgeschätzt werden kann. Allerdings darf auch umgekehrt der Aufschluß eines Gemisches nicht von vorneherein dem Aufschluß eines Glases, einer Schmelzbildung, gleichgesetzt werden.

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Analysen zeigen, daß bei den Glasproben und den künstlichen Gemischen durch den Aufschluß gleiche Na-Mengen in den Ca-

²⁾ Chemisch sorgfältig analysierte Glasproben wurden in freundlicher und dankenswerter Weise von verschiedenen Glashütten zur Verfügung gestellt.

³⁾ Um bei den künstlichen Mischungen durch das Aufschäumen des CaCO_3 Na-Verluste zu vermeiden, wurde dieses zuerst in der Pt-Schale mit HF versetzt und dann erst das NaCl und SiO_2 eingewogen. Der Inhalt der Pt-Schale wurde dann genau so weiterbehandelt wie die Glasprobe.

Oxalatrückständen bei gleichen Fällungsbedingungen zurückgehalten werden. Man kann also aus der Analyse eines Gemisches, bei der praktisch alles eingesetzte Na wiedergefunden wird, folgern, daß beim Flußsäure-Oxalsäureaufschluß keine nennenswerten Alkaliverluste auftreten, vermutlich deswegen nicht, weil beim Flußsäure-Oxalsäureaufschluß beträchtlich niedrigere Temperaturen angewendet werden als beim Flußsäure-Perchlorsäureaufschluß. (Vgl. auch GEILMANN und GÄNSSLE [4].)

Wichtig für ein möglichst verlustloses Arbeiten ist ein ruhiges Eindampfen der mit Oxalsäure versetzten

Alkalibestimmung stören können: Der quantitative Na- und K-Nachweis wird erwartungsgemäß von den Oxalationen nicht beeinträchtigt. Der Ca-Einfluß ist wegen der Schwerlöslichkeit des Ca-Oxalates (geringer als 0,0006%) zu vernachlässigen [4].

Der Zeitbedarf des Verfahrens beträgt nach der am Schluß der Arbeit gegebenen ausführlichen Arbeitsvorschrift für die Probezerkleinerung und den Aufschluß bis zur Fertigstellung der Analysenlösung etwa 1 Std., für die flammenphotometrischen Bestimmungen einschließlich der Steilheitsbestimmung [1] und der Auswertung der Photometerwerte weitere $1\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde.

Tabelle 1. Na₂O-Gehalt der Analysenlösung und des Ca-Oxalatrückstandes.

1		2		3		4		5		6	
Einwaage mg	Bekannter Wert n. d. chem. Analyse bzw. d. NaCl-Einwaage % Na ₂ O	gefunden in der Analyselösung % Na ₂ O	relative Abweichung von 1 %	gefunden im Ca-Oxalat- rückstand % Na ₂ O	Verlust bezogen auf Gesamt- Na ₂ O %	gefunden in 2 + 4 % Na ₂ O	Behandlung der Probe				
Glas 1972	14,77	14,82	+ 0,3	0,13	0,9	14,95	Oxalsäure zum Fluoridrückstand gegeben, dann mit H ₂ O versetzt. Oxalatrückstand 1× mit 30 ml H ₂ O aufgekocht, kalt nachgewaschen.				
Gemisch 57,0 NaCl 45,9 CaCO ₃ 155,0 SiO ₂	14,36	14,23	— 0,9	0,10	0,7	14,33					
Gemisch 56,9 NaCl 36,6 CaCO ₃ 148,8 SiO ₂	15,11	14,99	— 0,8	0,06	0,4	15,05	Fluoridrückstand mit H ₂ O aufgekocht, dann erst Oxalsäure dazugegeben. Oxalatrückstand 1× mit 30 ml H ₂ O aufgekocht, kalt nachgewaschen.				
Gemisch 53,8 NaCl 50,3 CaCO ₃ 175,4 SiO ₂	12,28	12,29	≤ 0,1	0,004	0,03	12,29	Fluoridrückstand mit H ₂ O aufgekocht, dann erst Oxalsäure dazu. Oxalatrückstand 4× mit je 20 ml H ₂ O ausgekocht (Δ Arbeitsvorschrift).				
Glas 195,4	14,77	14,93	+ 1,1	< 0,0005	—	14,93					
Glas 577,1	12,98	12,69	— 2,1	0,22	1,7	12,91	Oxalsäure zum Fluoridrückstand, dann mit H ₂ O versetzt. Oxalatrückstand 1× mit H ₂ O aufgekocht, kalt nachgewaschen.				
Glas 575,0	12,98	13,02	+ 0,3	0,06	0,4	13,08	nach Arbeitsvorschrift.				

Lösung in einem auf 190° aufgeheizten Trockenschrank. Diese Lösung neigt infolge Krustenbildung leicht zum Versprätzen.

Es muß von vornherein damit gerechnet werden, daß beim Flußsäure-Oxalsäureaufschluß merkliche Alkalimengen im Rückstand verbleiben. Um den einfachen Arbeitsgang zu wahren, sind die Bedingungen zu ermitteln, unter denen der Ca-Oxalatrückstand nur noch geringe, zu vernachlässigende Na-Mengen zurückhält. Das ist zu erreichen, wenn der trockene Fluoridrückstand erst mit Wasser aufgekocht und anschließend mit Oxalsäure versetzt wird. Dadurch liegt bei der Zugabe der Oxalsäure NaF bereits gelöst vor, wodurch Einschlüsse fester Na-Salze durch entstehendes Ca-Oxalat vermieden werden (Tabelle 1). Der Na-Gehalt des Rückstandes einer Glaseinwaage von 0,2 g ist auf diese Weise bereits nach viermaligem Auswaschen mit je 20 ml kochendem Wasser zu vernachlässigen. Die Rückstände größerer Einwaagen lassen sich erheblich umständlicher auslaugen.

Es ist noch auf die Frage einzugehen, ob die Bestandteile der Analysenlösung die flammenphotometrische

3. Die Natriumbestimmung.

Die chemische Zusammensetzung von Kalk-Natron-Gläsern schwankt zwischen 71,0—73,0% SiO₂; 0,5 bis 1,0% Al₂O₃; 8,0—10,5% CaO; 1,0—4,0% MgO; 12,5 bis 15,3% Na₂O; unter 1% K₂O; 0,3—0,7% SO₃. Nach dem Flußsäure-Oxalsäureaufschluß von 0,2 g Glas kann die auf 100 ml aufgefüllte Analysenlösung 0,022 bis 0,018% Na neben weniger als 0,003% K als Oxalate und Spuren von Ca-Oxalat enthalten. Wegen des großen Na-Überschusses gegenüber den K- und Ca-Gehalten können also für die Na-Bestimmung reine Na-Oxalatlösungen verwandt werden. Die Genauigkeit, mit der sich diese Na-Eichlösungen durch direktes Einwiegen ansetzen lassen (Na-Oxalat ist Urtitersubstanz), bildet einen wesentlichen Vorteil des Flußsäure-Oxalsäureverfahrens gegenüber vielen anderen Methoden. Es wird häufig übersehen, daß es wegen der ungünstigen Steigung der Na-Eichkurve (doppellogarithmisch aufgetragen beträgt sie 1:2) unbedingt notwendig ist, die Eichpunkte exakt festzulegen. Die Na-Oxalatlösungen sind, wenn sie in ausgedämpften Jenaer Glasflaschen aufbewahrt werden, drei Wochen titerbeständig.

Um die Reproduzierbarkeit der Analysenwerte zu ermitteln, wurden 17 Einzelaufschlüsse von einem Tafelglas gemacht und jeweils an verschiedenen Arbeitstagen der Na₂O-Gehalt flammenphotometrisch bestimmt. Die Reproduzierbarkeit von ± 0,4%, die sich aus den Werten der Tabelle 2 errechnet, ist sehr befriedigend.

Der Mittelwert von 15,41% Na₂O stimmt mit dem nach der Flußsäure-Perchlorsäuremethode flammenphotometrisch gefundenen von 15,42% [1] ausgezeichnet überein. Der chemische, nach dem Smith-Verfahren ermittelte Wert beträgt 15,32 und 15,35% Na₂O.

Die Tabelle 3 bringt eine Gegenüberstellung der chemisch und flammenphotometrisch gefundenen Na₂O-Werte von 14 Glasproben. Danach fallen die flammenphotometrischen Werte meistens höher aus als die chemischen. Es kann als wahrscheinlich angenommen werden, daß die flammenphotometrische Methode in Bezug auf die Alkaliverluste beim Aufschluß mit einem geringeren Fehler be-

Tabelle 2.
Reproduzierbarkeit der Na-Bestimmung.
Flammenphotometrisch gefundener Na₂O-Gehalt

15,52
15,42
15,31
15,43
15,36
15,45
15,41
15,37
15,39
15,51
15,38
15,38
15,42
15,44
15,38
15,49
15,34
Mittel 15,41 ₁
± 0,05 ₈ % Na ₂ O bzw.
± 0,3 ₈ % des jeweiligen Gehaltswertes.

Wie die Reproduzierbarkeitsmessungen ergeben haben, kann es auf ± 0,06% Na₂O (absolut) bestimmt werden. Für die Kaliumbestimmung ist dann unter Berücksichtigung des GAUSS'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes eine Streuung von ± 0,03₆% K₂O zulässig. Da Kalium in Kalk-Natron-Gläsern nur in Spuren vorkommt, dürfen die Methoden zur K₂O-Bestimmung mit einem wesentlich größeren relativen Fehler belastet sein als der Na₂O-Nachweis.

Nachdem für die Na-Bestimmung ein befriedigendes Verfahren ausgearbeitet worden war, mußte versucht werden, ob sich auch die K-Bestimmung unter den gegebenen Aufschluß- und Konzentrationsverhältnissen quantitativ durchführen läßt. Wie bereits vorher erwähnt, enthält die auf 100 ml aufgefüllte Analysenlösung — bei 0,2 g Probeinwaage — höchstens 0,002% K₂O. Die niedrigste flammenphotometrisch noch quantitativ zu erfassende K-Konzentration liegt unter Beachtung der gesetzten Fehlergrenze von ± 0,07% Alkalioxyd unter 0,00004% K₂O in der Analysenlösung. Mit für das rote Kaliumdublet 7698/7664 Å empfindlichen Flammenphotometern (z. B. ausgestattet mit rotempfindlichem Sekundärelektronen-Vervielfacher) kann bei diesen Konzentrationen noch mit genügender Genauigkeit gearbeitet werden.

Neben der Forderung nach großer K-Nachweispmpfindlichkeit des Gerätes muß beachtet werden, daß der zeh- bis tausendfache Na-Überschuß die Intensität der Kaliumlinien stark beeinflußt [7]. Es läßt sich daher für die K-Bestimmung nicht vermeiden, daß den K-Oxalat-Eichlösungen dem Na-Gehalt der Analysenlösung entsprechende Mengen Na-Oxalat zugesetzt werden. Für exakte K-Bestimmungen müßte man zu jedem Na-Gehalt der Analysenlösungen einen K-Eichlösungssatz haben.

Um ein praktisch brauchbares Analysenverfahren zu finden, ist zunächst zu klären, um wieviel der Na-Gehalt der K-Eichlösungen vom Na-Gehalt der Analysenlösungen abweichen darf, ohne daß der dadurch bedingte Fehler in der K-Bestimmung außerhalb der Fehlergrenze liegt. Hierzu wurden die relativen⁴⁾ Intensitäten J [1, 6] von drei verschiedenen Konzentrationssätzen gemessen, deren jeweiliger Na-Gehalt dem niedrigsten, mittleren und höchsten Na-Gehalt in Kalk-Natron-Gläsern entspricht (Tabelle 4). Neben den J-Werten sind in Tabelle 4

Tabelle 3. Na₂O-Analysen von Glasproben.

	Probe	Na ₂ O-Wert		relative Abweichung %
		chemisch %	flammenphotometrisch %	
nach dem Smith-Verfahren	1	15,16	15,37	+ 1,3
	2	13,07	13,32	+ 1,9
	3	15,25	15,32	+ 0,5
	4	15,35	15,42	+ 0,5
chemisch nach dem Zink-uranylacetatverfahren	5	14,73	14,87	+ 0,9
	6	14,67	14,76	+ 0,6
	7	14,76	14,77	0
	8	14,90	14,81	- 0,6
	9	14,83	14,96	+ 0,9
	10	12,95	12,92	- 0,2
	11	12,98	13,03	+ 0,4
	12	14,77	14,89	+ 0,8
	13	14,80	14,95	+ 1,0
	14	13,46	13,50	+ 0,3

lastet ist, als die allgemein üblichen chemischen Verfahren mit ihren vielen Einzelarbeitsschritten.

Bei einer (hier nicht angeführten) Glasanalyse konnte zwischen den chemischen und flammenphotometrischen Werten bisher keine Übereinstimmung erzielt werden.

4. Die Kaliumbestimmung.

Zunächst eine Überschlagsrechnung über die zulässigen Fehlergrenzen: Für die Alkalibestimmung in Kalk-Natron-Gläsern ist eine relative Genauigkeit von ± 0,5% des gesamten Alkalioxydgehaltes gefordert. Natriumoxyd als der Hauptbestandteil muß daher mit einer großen relativen Genauigkeit ermittelt werden.

Tabelle 4. Durch verschiedene Na₂O-Gehalte von Eich- und Analysenlösung verursachter Fehler in der K₂O-Bestimmung.

%K ₂ O	%Na ₂ O	log J	$\frac{\Delta}{\text{einem Glas mit \%K}_2\text{O}}$	$\frac{\Delta}{\text{\%K}_2\text{O}}$	Eichlösungssatz
0,00140	0,0286	0,405	0,70	—	△ 14,3% Na ₂ O im Glas
0,000560	0,0286	0,0	0,28	—	
0,000224	0,0286	0,650—1	0,112	—	
0,000112	0,0286	0,404—1	0,055	—	
0,000056	0,0286	0,129—1	0,038	—	
0,00140	0,0320	0,429	0,740	0,040	△ 16% Na ₂ O im Glas
0,000224	0,0320	0,635—1	0,113	0,001	
0,000056	0,0320	0,146—1	0,029	0,001	
0,00140	0,0251	0,381	0,675	0,025	△ 12,5% Na ₂ O im Glas
0,000224	0,0251	0,680—1	0,104	0,008	
0,000056	0,0251	0,132—1	0,025	0,003	

⁴⁾ bei Verwendung einer K-Bezugslösung ist

$$J = \frac{I \text{ Probelösung}}{I \text{ Bezugslösung}}$$

die Fehler eingetragen, die entstehen, wenn man den mittleren Lösungssatz als K-Eichlösungen für die K-Bestimmung in den beiden anderen Konzentrationsbereichen verwendet. Diese Fehler liegen alle in der gesetzten Grenze von etwa $\pm 0,04\%$ K_2O . Man kann also die K-Bestimmung in Kalk-Natron-Gläsern mit einer einzigen Eichkurve ausführen. Die K-Eichkurve (Bild 1) braucht

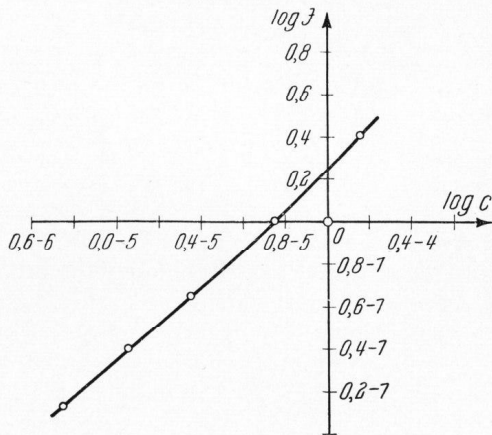


Bild 1. Eichkurve für Kalium als Oxalat mit Zusatz von 0,0286 g $Na_2O/100$ ml H_2O im Bereich von $1,4 \cdot 10^{-3}$ g $K_2O/100$ ml H_2O bis $0,05 \cdot 10^{-3}$ g $K_2O/100$ ml H_2O .

nur einmal aufgestellt zu werden, da die bei der Na-Analyse notwendige tägliche Steilheitsbestimmung wegen des größeren zulässigen Streubereiches der K-Werte entfällt.

In Tabelle 5 sind K-Vergleichsanalysen aufgeführt. Die Übereinstimmung der chemischen und flammen-

Tabelle 5. K_2O -Analysen.

bekannter Wert % K_2O	gefunden % K_2O	Na_2O -Gehalt der Analyselösung %
0,447 als KCl im künstl. Gemisch	0,436	0,0299
0,60 im Glas (chem. Wert)	0,47	0,0282
0,10 im Glas (chem. Wert)	0,11	0,0296

photometrischen K_2O -Werte ist befriedigend, wenn man berücksichtigt, daß auch die chemische Spurenanalyse mit geringerer relativer Genauigkeit arbeitet.

5. Arbeitsvorschrift.

Es wird lediglich die Vorschrift für die Durchführung des Flußsäure-Oxalsäureaufschlusses und für das Ansetzen der entsprechenden Eichlösungen gegeben. Das flammenphotometrische Meß- und Auswertverfahren wurde in [1] für die Na-Bestimmung eingehend beschrieben. Es läßt sich ohne weiteres auf die K-Bestimmung übertragen.

5,1. Aufschluß und Herstellung der Analysenlösung.

0,2 g gepulvertes Kalk-Natron-Glas (Korngröße 0,5—1 mm) werden in einer Platinschale (\varnothing 7 cm) mit

10 ml HF 40%ig versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit 10 ml H_2O unter Rühren aufgeköcht und mit 0,5 g fester Oxalsäure versetzt. Dann stellt man die Platinschale in einen kleinen Trockenschrank aus Aluminium oder Kupferblech, der auf 190 bis 200° aufgeheizt ist. Im Trockenschrank soll ein kräftiger Konvektionsstrom herrschen (notfalls schließt man die Tür nicht ganz), um ein rasches Abdampfen zu ermöglichen. Den von der überschüssigen Oxalsäure befreiten Oxalatrückstand nimmt man mit 20 ml heißem Wasser auf und bringt ihn unter sorgfältigem Durchrühren zum Kochen. Die erkaltete Flüssigkeit wird dekantiert und in einen 100 ml-Meßkolben (geeicht) filtriert (Blaubandfilter). Das Auskochen und Dekantieren wird noch dreimal wiederholt. Sollte sich die Flüssigkeit in der Pt-Schale nicht schnell genug abkühlen, so benutzt man ein Kühlbad (Porzellanschale mit kaltem Wasser). Mit nochmals 20 ml wird der Ca-Oxalatrückstand auf das Filter gespült. Der Inhalt des Meßkolbens ist die Analysenlösung, die in die Flamme zerstäubt wird.

5,2. Eichlösungen.

5,21. Natrium.

Für die Na-Eichlösungen werden jeweils 0,68 g, 0,63 g und 0,58 g Na-Oxalat direkt in einen 1000 ml-Meßkolben (geeicht) eingewogen und dieser mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Die Lösung mit 0,063% Na-Oxalat (\triangle etwa 0,029% Na_2O) wird als Bezugslösung[1] verwandt. Im übrigen verfährt man wie in [1] beschrieben wurde.

5,22. Kalium.

Für die K-Eichlösungen stellt man sich die folgenden drei Ausgangslösungen her:

Lsg. I: 0,62 g Na-Oxalat in 100 ml H_2O gelöst,

Lsg. II: 0,122 g K-Oxalat in 250 ml H_2O gelöst,

Lsg. III: 10 ml von Lösung II in 250 ml H_2O gelöst.

K-Eichlösungssatz:

5 ml Lsg. II + 10 ml Lsg. I in 100 ml H_2O gelöst
 \triangle etwa 0,00125% K_2O + 0,029% Na_2O .

20 ml Lsg. III + 10 ml Lsg. I in 100 ml H_2O gelöst
 \triangle etwa 0,0002% K_2O + 0,029% Na_2O .

10 ml Lsg. III + 10 ml Lsg. I in 100 ml H_2O gelöst
 \triangle etwa 0,0001% K_2O + 0,029% Na_2O .

5 ml Lsg. III + 10 ml Lsg. I in 100 ml H_2O gelöst
 \triangle etwa 0,00005% K_2O + 0,029% Na_2O .

20 ml Lsg. II + 0,163 g Na-Oxalat in 1000 ml gelöst
 \triangle K-Bezugslösung = etwa 0,0005% K_2O + 0,029% Na_2O .

6. Zusammenfassung.

Für die schnelle chemische Vorbereitung von Kalk-Natron-Glasproben zur flammenphotometrischen Alkali-Bestimmung ist der Flußsäure-Oxalsäureaufschluß sehr geeignet. Mit diesem Verfahren werden in einem Arbeitsgang die Probe aufgeschlossen und das die flammenphotometrische Na-Bestimmung störende Ca abgeschieden. Die im Ca-Oxalatrückstand des Aufschlusses verbleibenden Alkaligehalte sind so gering, daß sie die geforderte Genauigkeit von $\pm 0,5\%$ des jeweiligen Gehaltes nicht beeinträchtigen.

Die nach dem Aufschluß anfallende Analysenlösung enthält außer den Na- und K-Oxalaten keine Nebenbestandteile. Die Oxalat-Eichlösungen lassen sich daher sehr einfach und genau (für Na durch direkte Einwaagen) ansetzen. Die Na- und die geringen K-Gehalte (K_2O unter 1%) können in einer Analysenlösung bestimmt werden. Die Flußsäure-Oxalsäuremethode erfüllt somit drei für ein geeignetes flammenphotometrisches Analysenverfahren wichtige Bedingungen: Große Genauigkeit, geringer Zeitbedarf und einfache Eichlösungen.

Reproduzierbarkeitsmessungen ergeben für die Na-Bestimmung, die entsprechend dem großen Na_2O -Gehalt der Glasproben besonders sorgfältig ausgeführt werden muß, einen relativen Fehler von $\pm 0,4\%$ des jeweiligen Gehaltswertes. Nach Vergleichsanalysen liegen die flammenphotometrischen Na_2O -Werte meistens etwas höher als die chemischen.

Der Zeitbedarf für zwei Parallelbestimmungen von Na und K in Kalk-Natron-Glasproben beträgt etwa 2 Stunden, einschließlich des Aufschlusses.

Schrifttum.

- [1] HEGEMANN, F. und PFAB, B.: Ein Verfahren zur genauen Bestimmung von Natrium mit dem Zeiß'schen Flammenphotometer. *Glastechn. Ber.* **26** (1953) S. 238–241.
- [2] HEGEMANN, F., CAIMANN, V. und ZOELLNER, H.: Systematische Untersuchungen zur genauen Bestimmung von Natrium mit dem Flammenphotometer von C. Zeiss, Jena. *Ber. Dtsch. keram. Ges.* **31** (1954) S. 315–320. [Ref. *Glastechn. Ber.* **28** (1955) S. 103.]
- [3] ZOELLNER, H.: Ein neuer Zerstäuber für Flammenphotometrie. *Glas-Email-Keramo-Technik* **5** (1954) S. 164 bis 166. [Ref. *Glastechn. Ber.* **27** (1954) S. 327.]
- [4] GEILMANN, W. und GÄNSSLE, A.: Über einige bei der Bestimmung der Alkalien in Silikaten mögliche Fehlerquellen. *Glastechn. Ber.* **27** (1954) S. 80–88.
- [5] TANANAEFF, N. A. und BABKO, A. K.: Maßanalytische Bestimmung der Alkalien im Glas. *Ukrain. chem. J., wiss. Teil* **4** (1929) S. 539.
- [6] HEGEMANN, F. und PFAB, B.: Über Korrekturverfahren für die flammenphotometrische Natrium-Bestimmung bei Gegenwart von Kalzium. *Glastechn. Ber.* **27** (1954) S. 189 bis 192.
- [7] SCHÄFER, K. und STAAB, K.: Mechanismus der Beeinflussung der Linienintensität bei der Flammenphotometrie. *Naturwiss.* **39** (1952) S. 375–376. [Ref. *Glastechn. Ber.* **26** (1953) S. 42.] (25170)

DK 541.127:666.1.031.13:546.33/284:546.284-31:549.514.51

Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen.*)

V. Die Umsetzung von Natriumdisilikat und Disilikat-Quarz-Gemischen.

VON CARL KRÖGER UND FRIEDRICH MARWAN, Aachen.

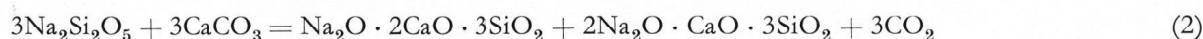
(Eingegangen am 28. Oktober 1954.)

Für die Umsetzung von Natriumdisilikat wie auch Natriumdisilikat-Quarz-Gemischen (Glas bzw. Sinter) mit Kalkstein konnte eine beträchtlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit als für die entsprechend zusammengesetzten Gemische aus Soda-Kalkstein-Quarz nachgewiesen werden. Die höchsten Umsätze wie auch Reaktionsgeschwindigkeiten ergaben diejenigen Gemische, die pro Mol Kalkstein 2 Mole kristallines Disilikat, $1/2$ Mol glasiges Trisilikat bzw. 1 Mol Hexasilikat-sinter enthalten.

Glasiges Disilikat ist reaktionsträger als kristallines. Der Gültigkeitsbereich der zur Beschreibung des kinetischen Ablaufs der Reaktionen geeigneten Formeln wird aufgezeigt, ferner die Voraussetzungen, die es gestatten, eine vom Überschub der wirksamen Komponente unabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu errechnen. Aus den für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten aufgestellten Diagrammen folgt, daß hier von den aus der Quarz-Kalkstein-Soda-Umsetzung bekannten Unstetigkeitsstellen nur die bei $\approx 765^\circ C$ auftritt und eine kleinere bei $\approx 795^\circ$. Entsprechendes gilt auch für die Temperaturabhängigkeit der pro Zeiteinheit errechneten Quadrate der Reaktionsschichtdicken.

Bei Temperaturen um 765° nehmen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit dem Molenbruch SiO_2/Na_2O bis zum Wert 3,5 etwa proportional zu, darüber bleiben sie konstant. Die erhaltenen Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen lassen dann noch Schlußfolgerungen bezüglich der vorliegenden Reaktionsmechanismen zu.

Für die Umsetzung von Soda-Kalkstein-Quarz-Gemischen war im III. Teil dieser Reihe [3] gezeigt worden, daß hier ein anderer Typ der Kohlendioxidbindung aus den Gemengen vorliegt als im System $Na_2O-SiO_2-CO_2$ [1], und zwar derart, daß der Anstieg der Kurven bei höheren Umsetzungsgraden erheblich abflacht. Dies konnte damit im Zusammenhang stehen, daß die Umsetzung im quaternären System zeitlich zweistufig gemäß den folgenden Gleichungen verläuft, daß sich zuerst also Natriumdisilikat bildet, das dann in langsamer Reaktion mit Kalkstein weiter zu den ternären Metasilikaten reagiert.



Es mußte also geprüft werden, ob Reaktion (2) langsamer oder schneller als Reaktion (3) abläuft. Im letzteren Fall ist die sofortige Bildung der ternären Metasilikate

*) Teil IV: *Glastechn. Ber.* **28** (1955) H. 2, S. 51–57.

erwiesen. Die Geschwindigkeit der Anfangsumsetzung gemäß (3) erfährt nun im Gebiet des Schmelzpunktes des Eutektikums aus Doppelkarbonat und den kalksteinhaltigen Sodamischkristallen einen sprunghaften Anstieg (vgl. [3] Bild 16). Zur Erklärung hierfür war in [3] S. 205 ein Reaktionsmechanismus aufgestellt, der neben der Bildung der ternären Metasilikate die intermediäre Bildung von Natriumdisilikat-Quarz-Schmelzen berücksichtigt, die der formelmäßigen Zusammensetzung von Tri- ($Na_2Si_2O_5 \cdot SiO_2 =$ eutektische Schmelze, $Sp = 789^\circ$), Tetra- ($Na_2Si_2O_5 \cdot 2SiO_2$) usw. Silikat entsprechen. Zum Weiterumsatz des Kalksteins stehen da-

her nicht nur reines Natriumdisilikat sondern auch solche Disilikat-Quarz-Sinter an. In der folgenden Arbeit sind nun nicht nur die Geschwindigkeiten der Umsetzung von Natriumdisilikat-Kalkstein-Gemischen untersucht, son-