

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Verwendet man zur Auswertung die Formel

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

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt eine Standardabweichung von  $\pm 0,04\%$  B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 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] DÖRFFEL, 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 electro-

negative 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.

Die Möglichkeiten der Bariumbestimmung werden nur um die Rücktitration mit Magnesiumchloridmaßlösung gegen den Indikator Eriochromschwarz T erweitert. Die Methoden beruhen auf der Löslichkeit des Bariumsulfats in Ammoniaklösung und die unterschiedliche Stabilität der Barium- und Blei-AeDTE-Komplexe in schwach saurer Lösung bei pH 5.

Auf dem Gebiet der Ionenaustauscher führte deren Entwicklung für analytische Zwecke ebenfalls zu neuen und einfachen Methoden der Abtrennung und Bestimmung dieser Elemente.

### 1. Ziel der Untersuchungen

Komplexometrie und Ionenaustauscher werden in der polnischen Glasindustrie bei der Betriebsanalyse von Natrium-Calcium-Magnesium-Gläsern und des weiteren auch bei Gläsern mit anderen Komponenten, wie z. B. Blei, Barium, Zink usw., angewendet.

In bezug auf das Verhältnis  $PbO/BaO > 3$  werden in der polnischen Glasindustrie vorwiegend zwei Sorten von Gläsern hergestellt: 1. Gläser, deren Gehalte an Calcium, Magnesium und Aluminium für die Technologie nicht wichtig sind und daher bei der Produktionskontrolle nicht bestimmt werden, und 2. Gläser, die Calcium bzw. Magnesium und Aluminium als Hauptbestandteile enthalten. Bei der Durchführung der im folgenden beschriebenen Untersuchung wurde vor allem die Gläser dieser Zusammensetzung berücksichtigt. Es sollten Verfahren zur Trennung und Bestimmung von Blei- und Bariumoxid entwickelt werden, die gleichzeitig eine einfache und genaue Analyse der übrigen Glaskomponenten ermöglichen. Außerdem waren die Anwendungsmöglichkeiten dieser Methoden bei der Analyse von Gläsern mit anderer Zusammensetzung zu überprüfen, insbesondere bei Gläsern mit anderen  $PbO/BaO$ -Verhältnissen.

### 2. Analysenverfahren

Es wurden zwei Analysenverfahren untersucht: Erstes Verfahren: Trennung von Barium- und Bleisulfat unter Ausnutzung der unterschiedlichen Stabilität von Barium- und Blei-AeDTE-Komplexen in schwach saurer Lösung.

Theoretisch sind drei Varianten dieses Verfahrens möglich:

- Trennung von Barium- und Bleisulfat in einer mit Acetat gepufferten Lösung (pH 5) durch Zugabe von AeDTE-Lösung im Überschuß;
- Auflösung der beiden Sulfate in einer ammoniakhaltigen Lösung mit AeDTE-Lösung im Überschuß (pH = 10) und darauffolgender selektiver Fällung von Bariumsulfat durch Herabsetzung des pH-Wertes auf pH 5;
- selektive Fällung von Barium mit Ammoniumsulfat aus AeDTE-Lösung bei pH 5.

Zweites Verfahren: Abscheidung von Blei als elektronegativer Chloridkomplex in der Adsorptionssäule mit stark alkalischem Anionenaustauscher.

Die Untersuchungen wurden mit folgenden Proben durchgeführt:

- Standardlösungen, die nur Barium- und Bleiionen enthielten;
- Lösungen, die aus einem Natrium-Calcium-Magnesium-Standardglas unter Zugabe von Barium- und Bleiionen hergestellt wurden.

Der Gesamtgehalt an BaO und PbO lag in den Versuchsproben zwischen 50 und 170 mg. Stellvertretend

für diejenigen Glaskomponenten, die ebenfalls durch komplexometrische Titration bestimmt werden können, wurde Calcium ausgewählt, bei dessen Anwesenheit die Gefahr einer gemeinsamen Fällung des Calciumsulfats mit dem Barium- und Bleisulfat besteht.

### 2.1. Erstes Verfahren

#### 2.1.1. Variante a)

Aus den Barium-Blei-Standardlösungen wurden die Sulfate mit Schwefelsäure ausgefällt, ebenso im Aufschluß (mit Fluß- und Perchlorsäure) des Standardglases. In den mit Acetat gepufferten Lösungen (pH 5) wurde bei erhöhter Temperatur das Bleisulfat durch Zugabe von AeDTE-Lösung im Überschuß wieder gelöst. Das bei diesen Versuchsbedingungen nicht lösliche Bariumsulfat konnte dann gravimetrisch bestimmt werden. Den Gehalt an PbO bestimmte man im Filtrat durch Rücktitration mit einer Zinksulfatstandardlösung gegen den Indikator PAN.

#### 2.1.2. Variante b)

Blei- und Bariumsulfat wurden bei erhöhter Temperatur in ammoniakhaltiger Lösung (pH 10) durch AeDTE-Lösung im Überschuß aufgelöst. Aus dieser Lösung wurde das Bariumsulfat selektiv durch Herabsetzung des pH-Wertes mit Salzsäure auf pH 5 wieder ausgefällt und abfiltriert. Die Bestimmung des Bariumgehaltes erfolgte dann gravimetrisch oder nach erneuter Auflösung des Sulfatniederschlags — an Hand der oben angegebenen Methode — durch Rücktitration mit einer Magnesiumchloridstandardlösung gegen den Indikator Eriochromschwarz T.

#### 2.1.3. Variante c)

Bei diesen Versuchen wurden die Barium-Blei-Standardlösungen sowie die mit Fluß- und Perchlorsäure aufgeschlossenen Glasstandardproben mit Acetat gepuffert (pH 5). Den Lösungen wurde AeDTE-Lösung im Überschuß zugesetzt und Barium dann bei erhöhter Temperatur mit Ammoniumsulfatlösung als Sulfat ausgefällt. Die Einzelbestimmung von Blei bzw. Barium erfolgte nach den unter 2.1.1. bzw. 2.1.2. angegebenen Methoden.

### 2.2. Zweites Verfahren

Die Versuche wurden in einer Adsorptionssäule (Querschnitt 2,55 cm<sup>2</sup>, Höhe 14 cm) mit dem chloridionengesättigten Anionenaustauscher Dowex 1 × 8 (Korngröße 0,1 bis 0,3 mm) durchgeführt. In bezug auf Bleiionen hatte die Adsorptionssäule eine Kapazität — umgerechnet auf PbO — von etwa 180 mg. Das Probenmaterial — Barium-Blei-Standardlösungen sowie Glasstandardproben nach dem Aufschluß mit Fluß- und Perchlorsäure — wurde so vorbereitet, daß es in 1 n Salzsäurelösung vorlag und die Bleikonzentration — umgerechnet auf PbO — 0,9 mg/ml nicht überschritt. Diese Lösungen schickte man mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 2 ml/min durch die Adsorptionssäule. Nach der Sorption von Blei wurde die Säule mit 1 n Salzsäure gewaschen, der Salzsäureüberschuß in der durchgelaufenen Lösung mit Ammoniak neutralisiert und das Barium als Sulfat ausgefällt. Die Einzelbestimmung des Bariumgehaltes erfolgte nach den bereits genannten Methoden. Dann eluierte man Blei, indem man durch die Säule nacheinander etwa 40 ml Wasser und 100 ml 0,01 n Salzsäure durchlaufen ließ. In dem Eluat wurde Blei aus acetathaltiger Lösung komplexometrisch gegen

den Indikator PAN oder aus ammoniakhaltiger Lösung gegen den Indikator Eriochromschwarz T bestimmt.

### 2.3. Calciumbestimmung

Die Calciumbestimmung wurde bei beiden Verfahren komplexometrisch mit dem Indikator nach PATTON und REEDER durchgeführt.

## 3. Diskussion der Ergebnisse

### 3.1. Erstes Verfahren

Die Untersuchungsergebnisse des ersten Verfahrens, Variante a) — selektive Lösung von Bleisulfat durch Behandlung der Blei- und Bariumsulfate mit AeDTE bei pH 5 — haben ergeben, daß die bekannten Schwierigkeiten der klassischen Analyse, die bei der Trennung von Blei- und Bariumsulfat durch Lösung in Ammoniumacetat auftreten, durch die Anwendung von AeDTE nicht behoben werden. Bei diesen Fällungsbedingungen, die auf Grund der Eigenschaften des Bleisulfatniederschlags eingehalten werden müssen, werden Bleiionen in das Kristallgitter des Bariumsulfats eingebaut. Außerdem beeinflußt auch das quantitative Verhältnis von PbO/BaO in starkem Maße den Trennungsgrad. Die mit den Standardlösungen durchgeführten Versuche haben des weiteren gezeigt, daß diese Abweichungen vom Sollwert immer bei dem Element auftreten, das in geringeren Mengen vorkommt. Darüber hinaus werden die Bestimmungen in den Lösungen des Standardglases durch gleichzeitiges Ausfällen von Calciumsulfat gestört. Diese Methode kann daher nur zur Analyse derjenigen Gläser verwendet werden, die Calcium in untergeordneten Mengen enthalten und bei denen das Verhältnis PbO/BaO > 1 ist. Außerdem muß der Bariumsulfatniederschlag zusätzlich gereinigt werden. Eine größere Genauigkeit ist damit aber für die Bleibestimmung nicht gesichert.

Die Ergebnisse des ersten Verfahrens, Variante b) — Lösung von Blei- und Bariumsulfat in ammoniakalischer AeDTE-Lösung bei pH 10 und selektiver Fällung von Bariumsulfat bei pH 5 — haben für die Barium-Blei-Standardlösungen eine gute Trennung der beiden Elemente ergeben. Dies ist auf die selektive Fällung des Bariumsulfats aus verdünnter, AeDTE-haltiger Lösung zurückzuführen. Bei der Analyse von Gläsern, die Calcium als Hauptbestandteil enthalten, wird allerdings eine gleichzeitige Ausfällung von geringen Mengen Calciumsulfat beobachtet. Der Bariumsulfatniederschlag muß in diesem Fall gereinigt werden. Der Fehler in der Calciumbestimmung ist dann sehr klein und kann vernachlässigt werden. Diese Analysenmethode eignet sich deshalb auch für Gläser ohne Calciumgehalt. Eine Abhängigkeit des Trennungsgrades von Barium und Blei vom PbO/BaO-Verhältnis besteht in diesem Fall nicht. Außerdem entfällt hier eine besondere Reinigung des Bariumsulfatniederschlags.

Die Bestimmungen von Barium und Blei nach dem ersten Verfahren, Variante c) — selektive Fällung von Barium als Bariumammoniumsulfat aus AeDTE-haltiger Lösung bei pH 5 — haben bei den Barium-Blei-Standardlösungen die geringsten Abweichungen vom Sollwert ergeben. Die Ergebnisse liegen innerhalb der bei analytischen Methoden zulässigen Fehlergrenze. Bei der Anwendung dieses einfachen, schnellen und genauen Verfahrens für die Glasanalyse ist aber darauf zu achten, daß die Gläser keine Elemente enthalten, die unter den Bedingungen für die Bleibestimmung mit AeDTE Komplexe bilden.

### 3.2. Zweites Verfahren

Bei Vorversuchen mit Barium-Blei-Standardlösungen hat man eine vollständige Trennung dieser Elemente festgestellt. Die Abweichungen der Istwerte von den Sollwerten liegen innerhalb der zulässigen Fehlergrenze. Das Verhältnis von PbO/BaO hat bei diesem Verfahren keine Bedeutung. Die Analyse der anderen Komponenten wird durch diesen Trennungsprozeß nicht beeinflußt, wie eine durchgeführte Calciumbestimmung ergeben hat. Allerdings ist eine selektive Elution von Blei notwendig, wenn Elemente vorhanden sind, die unter den genannten Bedingungen gleichzeitig adsorbiert werden.

## 4. Zusammenfassung

Aus der kurzen Besprechung der Methoden und ihrer Anwendungsmöglichkeiten in bezug auf verschiedene PbO/BaO-Verhältnisse kann man schließen, daß nur beim Ionenaustauschverfahren eine allgemeine Anwendung für die Glasanalyse möglich ist. Da das erste Verfahren mit der Variante c), d. h. selektive Fällung von Bariumsulfat aus AeDTE-haltiger Glaslösung bei pH 5, jedoch viel einfacher in der Durchführung ist, wurde es für die routinemäßige Betriebskontrolle einiger Glassorten empfohlen.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Blei- und Bariumbestimmungen von drei Industriegläsern zusammengefaßt. Die Gläser 1 und 2 enthalten außer PbO und BaO: als Hauptbestandteile SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O und Na<sub>2</sub>O; als Nebenbestandteile Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO. Glas 3 enthielt als weiteren Hauptbestandteil noch CaO. Die Bestimmungen wurden an 0,5 g-Proben nach Aufschluß mit Fluß- und Perchlorsäure vorgenommen. Blei bestimmte man komplexometrisch mit dem Indikator PAN, und zwar beim ersten Verfahren durch Rücktitration mit Zinksulfatmaßlösung und beim zweiten Verfahren durch Titration mit AeDTE direkt im Eluat. Barium wurde gravimetrisch als Bariumsulfat bestimmt. Die Auswertung der Versuche erfolgte an Hand von zwölf Analysenwerten mit einer Wahrscheinlichkeit von 95%.

71-1438

Tabelle 1. PbO- und BaO-Bestimmung an drei Industriegläsern

Glas Nr.	1. Verfahren			2. Verfahren		
	$\bar{x}$	$\mu = \bar{x} + t\bar{s}$	$v = \frac{\bar{s} \cdot 100}{\bar{x}}$	$\bar{x}$	$\mu = \bar{x} + t\bar{s}$	$v = \frac{\bar{s} \cdot 100}{\bar{x}}$
PbO 1	23,84	23,84 ± 0,048	0,36	24,00	24,00 ± 0,0523	0,39
PbO 2	24,64	24,64 ± 0,0354	0,17	24,64	24,64 ± 0,01	0,05
PbO 3	8,37	8,37 ± 0,0291	0,53	8,29	8,29 ± 0,015	0,29
BaO 1	2,77	2,77 ± 0,0438	2,06	2,86	2,86 ± 0,0417	1,89
BaO 2	2,67	2,67 ± 0,0690	1,62	2,72	2,72 ± 0,0585	1,35
BaO 3	3,37	3,37 ± 0,0251	1,17	3,26	3,26 ± 0,0505	2,42

$\bar{x}$  = Mittelwert,  $\bar{s}$  = Standardabweichung.