

Analytisch-technische Untersuchungen.

Über die Entwässerung analytischer Niederschläge durch Glühen.

Von Dr. W. MIEHR, Dr. P. KOCH und Dr. J. KRATZERT.

Centrallaboratorium und Forschungsinstitut des Didier-Konzerns.

Veröffentlichungen des wissenschaftlichen Fachausschusses des Bundes deutscher Fabriken feuerfester Erzeugnisse, Bericht Nr. 24.

(Eingeg. 7. Dezember 1929.)

Einleitung.

Eine Arbeit von W. Miehr und P. Koch über die Verwendung des o-Oxychinolins im keramischen Industrielaboratorium¹⁾ hatte in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Fr. L. Hahn, H. Vieweg und H. Brunée²⁾ zu dem Ergebnis geführt, daß nach der Ammoniakmethode stets bis zu 2% mehr Tonerde gefunden wurde als nach der „Oxin“-Methode (bei TiO_2 -haltigen Silicaten abzüglich TiO_2 , also reines Al_2O_3). Diese Differenz schien nicht sowohl durch Fehler der Oxin-Methode, als vielmehr durch Unsicherheiten bei der Bestimmung des Aluminiums als Oxyd verursacht zu sein, da es bei Gemeinschaftsversuchen der im Wifa vereinigten Laboratorien des Bundes deutscher Fabriken feuerfester Erzeugnisse bisher nicht gelungen war, befriedigend übereinstimmende Ergebnisse bei der Bestimmung der Tonerde zu erzielen. Nun befindet sich der Analytiker in der Keramik insofern in einer üblen Lage, als für die keramisch wichtigsten Stoffe, Tonerde und Kieselsäure, keine geeigneten Testsubstanzen (Verbindungen mit genau bekanntem Gehalt an den zu bestimmenden Bestandteilen) vorhanden sind. Der bei der Ausarbeitung und Nachprüfung analytischer Verfahren übliche Weg, daß man von einer reinen Verbindung ausgeht, und daß man die Übereinstimmung des Verhältnisses der Auswaage zur Einwaage mit dem theoretisch berechneten Verhältnis als Beweis für die Richtigkeit ansieht, ist also nicht begehbar. Es bleibt nur übrig, die analytischen Teiloperationen selbst einer kritischen Bearbeitung zu unterziehen.

Die fällungsanalytischen Bestimmungsmethoden zerfallen, abgesehen vom Aufschluß, in zwei Teiloperationen.

1. Die quantitative Abscheidung des zu bestimmenden Elements oder der Verbindung aus einer Lösung in einer Form, die sich in eine von Fremdstoffen freie, bekannte Verbindung überführen läßt. Dabei ist es nicht unbedingt nötig, daß schon die Fällungsform eine chemisch reine Verbindung darstellt.
2. Überführung in die Wägungsform, die chemisch rein und hinreichend beständig sein muß, d. h. sie muß sich so behandeln lassen, daß sie keine Gewichtsveränderung durch Zersetzung, Wasseraufnahme, Kohlensäureaufnahme und andere nicht vermeidbare Einflüsse erleidet.

Wir beschränken uns hier auf die Betrachtung der zweiten Teiloperation. Die Überführung in die Wägungsform geschieht in den meisten Fällen durch Glühen. Die meisten analytischen Vorschriften für die Glühbehandlung sind wenig genau definiert, insbesondere was die anzuwendende Temperatur anbetrifft. Die subjektive Auffassung des betreffenden Analytikers, vor allem aber Unterschiede im Bau des Brenners, im Heiz-

wert und Druck des verwendeten Gases, im Druck der verwendeten Preßluft, Größe der Flamme, Tiegelgewicht und Tiegeloberfläche bedingen verschiedene Temperaturen. Es gibt leider noch keine genügend billige und einfach genug zu bedienende Einrichtung, die es dem Analytiker gestattet, bestimmte Temperaturen, vor allem über 1000°, zu erreichen und einzuhalten.

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche wurde ein Effix-Muffelofen³⁾ benutzt. Auf den Boden der Innenmuffel aus Siliciumcarbid wurde eine Chamotteplatte gelegt. Die Temperaturmessung erfolgte durch Pt-Pt. Rh.-Thermoelement, dessen Lötstelle mit etwas Chamottemörtel an der untergelegten Platte befestigt wurde. Die Substanzen wurden in unglasierte Porzellanschiffchen eingewogen. Für analytische Reihenanalysen ist jedoch Bedienung und Temperaturmessung des Ofens noch zu umständlich und der Ofen zu teuer.

Es war notwendig, Kriterien aufzufinden für das wirkliche Vorliegen des durch Glühen zu erreichenden Endzustandes, d. h. einer chemisch reinen Verbindung, z. B. von reinem wasserfreien Aluminiumoxyd. Die Feststellung der Gewichtskonstanz reicht nicht aus, vielmehr ist erst dann das Vorhandensein einer einheitlichen Verbindung gewährleistet, wenn das Produkt vollkommen kristallisiert ist. Es handelt sich also hierbei um Kristallisation im festen Zustand. Als Kontrolle für das Vorhandensein einer Kristallstruktur kann natürlich allgemein die Aufnahme des Debye-Scherrer-Röntgendiagramms dienen. Diese Methode wurde von uns allgemein benutzt. In manchen Fällen kommt man auf einfacherem Wege zum Ziele.

Für die Röntgenaufnahmen wurden aus der bei 100° getrockneten Substanz mittels eines organischen Bindemittels Stäbchen von 1 mm Dicke hergestellt, die in die Glühschiffchen mit eingesetzt wurden. Die Aufnahmekammer hatte 115 mm Durchmesser, Röhrenbelastung: 40 bis 45 kV, 7 bis 8 mA, Belichtungszeit im allgemeinen drei Stunden.

I. Die Entwässerung von Aluminiumhydroxyd.

Bei der Fällung von Aluminium als Hydroxyd entsteht ein Niederschlag von unsicherem Wassergehalt, der durch Glühen in das Oxyd übergeführt und so gewogen wird.

Nun ist aus der Schmelzflusselektrolyse bekannt, daß zur vollkommenen Entwässerung von Aluminiumhydroxyd eine Temperatur von mindestens 1200° notwendig ist. Daß diese Tatsache in der analytischen Chemie bisher kaum berücksichtigt worden ist⁴⁾, liegt wohl daran, daß es mit den Einrichtungen des analytischen Laboratoriums meist nicht möglich ist, diese Temperatur zu erreichen. Die mit dem Gebläse zu erzielende Temperatur liegt zwischen 1000 und 1100°. Sie ist natürlich infolge der unvermeidlichen Wärmeverluste durch Ausstrahlung und Leitung wesentlich niedriger als die errechenbare Verbrennungstemperatur der Leuchtgas-Luft-Flamme und, wie oben gesagt, sehr wechselnd.

Es war von Interesse, aufzufinden, ob die Differenzen der von verschiedenen Laboratorien gefundenen Ton-

³⁾ R. Müller, Komm.-Ges., Essen.

⁴⁾ Das amerikanische Bureau of Standards schreibt neuerdings eine Mindestglüh Temperatur von 1200° vor, ohne jedoch anzugeben, wie diese erreicht wird.

¹⁾ Tonind.-Ztg. 52, 2057/58, 2076/77 [1928]. (Wifabericht Nr. 14).

²⁾ Ztschr. analyt. Chem. 71, 125 [1927].

erdemengen zum Teil durch verschiedene Glühtemperaturen bewirkt wurden.

Zur Herstellung des Ausgangsmaterials für die Versuche wurde eine wässrige Lösung von Aluminiumchlorid zur Analyse (Kahlbaum) in der Hitze mit Ammoniak ausgefällt, filtriert und durch wiederholtes Aufrühren des Rückstandes mit immer neuen Mengen heißen Wassers und Filtrieren chlorfrei gewaschen. Der Rückstand ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) wurde nach Möglichkeit abgepreßt und abgesaugt, bei 100° getrocknet, analysenfein gepulvert (Stahlmörser) und noch einmal wiederholt mit heißem Wasser extrahiert. Schließlich wurde bei 100° vorgetrocknet, analysenfein gerieben und bei 100° im Trockenschrank gelassen, bis das Gewicht nicht mehr abnahm. Durch Einhalten einer Abkühlungszeit von jedesmal $\frac{1}{4}$ h konnte Gewichtskonstanz bis auf einige Zehntelprocente erreicht werden. Das Präparat blieb dann an der Luft stehen, bis das Gewicht nicht mehr zunahm (Gewichtszunahme etwa 11%). Die so beschriebene Alterung dauerte wochenlang.

Es wurden Mengen von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ g in unglasierte bei 1300° gewichtskonstant geglühte Porzellanschiffchen eingewogen, geglüht und untersucht.

1. Zunächst wurde rein analytisch verfahren. Es wurde je 1 h bei 900° , dann bei 1000 , 1100 , 1150 , 1200 , 1300 und 1350° und noch eine weitere Stunde bei 1350° geglüht. Höhere Temperaturen anzuwenden, war nicht angängig, da bei 1400° die Schiffchen an der Unterlageplatte anfangen festzukleben. Es war jedoch nach dem Glühen bei 1200 und 1300° eine kaum noch merkliche, zwischen 1300 und 1350° dagegen gar keine Gewichts-differenz mehr wahrzunehmen, gleichgültig, ob das geglühte Produkt im Chlorcalcium- oder Phosphor-pentoxyd-Exsikkator erkaltet war. Das bei 1350° geglühte und $\frac{1}{2}$ h im Phosphor-pentoxyd-Exsikkator gebliebene Produkt wurde als reines Aluminiumoxyd angesehen, sein Gewicht gleich 100 gesetzt und die bei niedrigeren Temperaturen beobachteten Gewichte wurden darauf bezogen. Durch Subtraktion von 100 von den so erhaltenen Werten ergab sich der Wassergehalt in Prozenten.

2. Als weitere Möglichkeit, die notwendige Glüh-temperatur aufzufinden, erschien das Studium der abnehmenden Reaktionsfähigkeit, z. B. der Wasseraufnahmefähigkeit. Wir nahmen an, daß die Wasseraufnahmefähigkeit bei ausreichendem Glühen der Tonerde vollkommen verschwinden mußte nach vollkommenem Übergang in kristallisierten Korund. Ebenso wie durch die Bildung des Korundgitters erst die letzten Reste des Wassers verdrängt werden, so verliert andererseits die Molekel erst bei gegenseitiger vollkommener Absättigung ihrer Valenzen durch die Gitterbildung die Fähigkeit, zu reagieren, z. B. Wasser aufzunehmen. Durch unzureichend geglühtes Aluminiumoxyd wird nicht nur an der Luft, sondern sogar im Chlorcalcium-Exsikkator begierig Wasser angezogen bis zum Erreichen des jeweiligen Sättigungszustandes, der von der vorherigen Glüh-temperatur abhängt. Unzureichend geglühtes Aluminiumoxyd zeigt erhebliche Gewichts-differenzen, je nachdem, ob es nach dem Glühen im Phosphor-pentoxyd- oder im Chlorcalcium-Exsikkator erkaltete, ja auch je nachdem, wie lange es vor dem Wägen im Chlorcalcium-Exsikkator verweilte. Diese Differenzen verschwinden nach dem Glühen bei 1350° praktisch vollständig. Das Aluminiumoxyd ist nicht mehr hygroskopisch.

Die unter 1 und 2 entwickelten Untersuchungen wurden in einem Versuch vereinigt. Es wurde nach dem einstündigen Glühen und nach einhalbstündigem, sowie nach einstündigem, zweistündigem und etwa zwanzigstündigem Verweilen im Chlorcalcium-Exsikkator gewogen.

Nachstehend wird über eine Reihe von vier Versuchen berichtet, die gleichzeitig in demselben Ofen durchgeführt wurden. Um den Leser nicht unnötig mit Zahlen zu belasten, werden die Originaldaten nur auszugsweise wiedergegeben. Im übrigen wird nur eine Tabelle der errechneten prozentischen Wassergehalte bei den verschiedenen Glüh-temperaturen angegeben.

Tabelle 1.
Entwässerung von Aluminiumhydroxyd*).

	Gewicht				Wassergehalt im Mittel %
	g	g	g	g	
Einwaage (Bei 100° getrocknete und an der Luft gealterte Substanz)	0,7138	0,6011	0,7440	0,7229	42,1
Glüh-temperatur 1100°					
Glüh-dauer 1 h					
Aufenthalt im Exsikkator $\frac{1}{2}$ h	0,5039				0,8
" 1 h	0,5059	0,4292			1,2
" 2 h	0,5070	0,4306	0,5322		1,5
" 20 h	0,5078	0,4312	0,5330	0,5162	1,6
Glüh-temperatur 1200°					
Glüh-dauer 1 h					
Aufenthalt im Exsikkator $\frac{1}{2}$ h	0,5006				0,1
" 1 h	0,5012	0,4206			0,2
" 2 h	0,5017	0,4208	0,5262		0,3
" 20 h	0,5021	0,4213	0,5269	0,5103	0,4
Glüh-temperatur 1350°					
Glüh-dauer 2 h					
Aufenthalt im Exsikkator $\frac{1}{2}$ h	0,5000	0,4201	0,5246	0,5088	0,0
(P_2O_5) 1 h	0,5002	0,4201	0,5249	0,5088	0,0
(CaCl_2) 1 h					

u. s. f.

* Die jeweils aus derselben Einwaage erhaltenen Daten stehen senkrecht untereinander.

Es mag von Interesse sein, daß das Ausgangsprodukt mehr Wasser enthält als der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entsprechen würde (41,4%). Ein noch älteres Präparat enthielt über 43% Wasser. Das bei 100° getrocknete Aluminiumhydroxyd hat etwa 11% Wasser weniger und kommt also der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ näher (34,6%).

Nach dem Glühen bei 900° wurden 3 bis 4% zuviel Aluminiumoxyd gefunden, bei 1000° etwa 1,5 bis etwa 3%, je nach der Dauer des Verweilens im Exsikkator. Bei 1100° betrug der Wassergehalt noch 0,8 bis 1,6%, bei 1150° bis 0,7%. Bei 1200° geglühtes Aluminiumoxyd ist noch merklich hygroskopisch, gibt aber, wenn nach einhalb- bis einstündigem Verweilen im Exsikkator gewogen wird, brauchbare Werte, bei 1300° geglühtes Aluminiumoxyd ist praktisch gewichtskonstant und nicht mehr hygroskopisch.

3. Ein sehr elegantes Verfahren, die Abnahme der Reaktionsfähigkeit und damit die Entwässerung der Tonerde zu verfolgen, ist die Lackbildung mit Alizarin. L. Schmelew⁵⁾ benutzte das Verfahren, um freies Aluminiumoxyd in Silicatgemengen, besonders Kaolinen und Tonen, festzustellen.

Er fand, daß die Fähigkeit des Oxyds, Lacke zu bilden, nach dem Erhitzen geringer wurde und ganz aufhörte nach dem Glühen bei 1450 bis 1580° und wies darauf hin, daß die Erscheinung mit der Korundbildung zusammenhänge, da Korund mit Alizarin keine Färbung gibt. Zur Ausführung der Reaktion brachte er ein kleines Quantum des pulverförmigen Silicatgemenges in einem Reagensglas mit alkoholischer Lösung von Alizarin SX extra unter Schütteln zum Sieden. Die Alizarinlösung wurde vorher bei Siedetemperatur mit Borsäure gesättigt, um mögliche Färbung durch Alkalien und Erdalkalien zu vermeiden. Nach dem Absitzen wurde dekantiert und der Satz durch Dekantieren mit heißer gesättigter alkoholischer Borsäurelösung gewaschen.

⁵⁾ Institut für keramische Forschung Moskau 1928, Heft 11 (russisch, Zusammenfassung deutsch).

Tabelle 2. Wassergehalt von geglühtem Aluminiumhydroxyd.

Bei 100° getrocknete und an der Luft gealterte Substanz			Glühtemperatur: 900° Glühdauer: 1 h			Glühtemperatur: 1000° Glühdauer: 1 h		
Aufenthalt im Exsikkator	Wassergehalt %	Abweichung %	Aufenthalt im Exsikkator	Wassergehalt %	Abweichung %	Aufenthalt im Exsikkator	Wassergehalt %	Abweichung %
	42,1	+ 0,7 - 0,4	1/2 h	3,0	—	1/2 h	1,4	—
			1 h	3,5	+ 0,2 - 0,3	1 h	2,3	+ 0,3 - 0,2
			2 h	4,1	± 0,3	2 h	2,8	+ 0,4 - 0,3
			20 h	4,0	+ 0,4 - 0,2	20 h	2,7	+ 0,5 - 0,3
Glühtemperatur: 1100° Glühdauer: 1 h			Glühtemperatur: 1150° Glühdauer: 1 h			Glühtemperatur: 1200° Glühdauer: 1 h		
Aufenthalt im Exsikkator	Wassergehalt %	Abweichung %	Aufenthalt im Exsikkator	Wassergehalt %	Abweichung %	Aufenthalt im Exsikkator	Wassergehalt %	Abweichung %
1/2 h	0,8	—	1/2 h	0,4	—	1/2 h	0,1	—
1 h	1,2	± 0,0	1 h	0,6	+ 0,1	1 h	0,2	- 0,1
2 h	1,5	- 0,1	2 h	0,7	+ 0,1	2 h	0,3	- 0,1
20 h	1,6	- 0,1	20 h	0,7	+ 0,1	20 h	0,4	- 0,1
Glühtemperatur: 1300° Glühdauer: 1 h			Glühtemperatur: 1350° Glühdauer: 1 h			Glühtemperatur: 1850° Glühdauer: 2 h		
Aufenthalt im Exsikkator	Wassergehalt %	Abweichung %	Aufenthalt im Exsikkator	Wassergehalt %	Abweichung %	Aufenthalt im Exsikkator	Wassergehalt %	Abweichung %
1/2 h	0,0	—	1/2 h	0,0	—	(P ₂ O ₅) 1/2 h	0,0 (Fixpunkt)	—
20 h	0,1	+ 0,1	20 h	0,1	± 0,1	(CaCl ₂) 20 h	0,1	+ 0,1

Wir konnten auf die Zugabe von Borsäure verzichten, da ja reine Tonerde vorlag. Die an der Luft getrockneten Proben wurden verglichen.

Wie aus der Abbildung zu ersehen, zeigen die bei 100, 800 und 1000° behandelten Präparate keine merk-

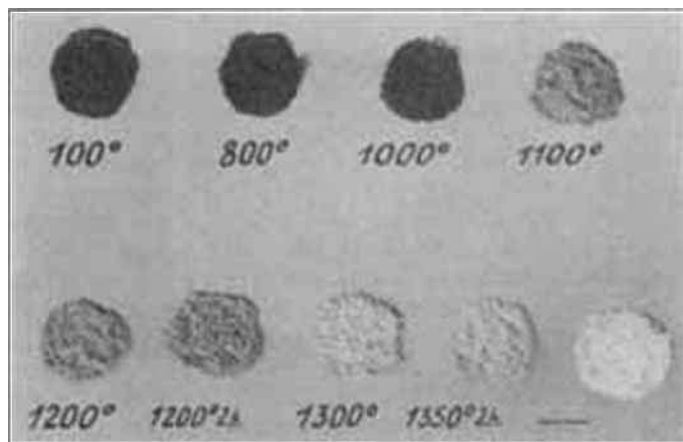


Abb. 1.

Abnahme der Lackbildungsfähigkeit mit der Glüh-temperatur.

lichen Farbunterschiede. Erst bei 1100° äußert sich die beginnende Korundbildung durch merkliche Abnahme der Farbstärke. Bei 1200° geglühtes Aluminiumoxyd wird noch schwach angefärbt; es ist aber kein Unterschied zwischen 1 h und 2 h lang geglühtem Material zu erkennen. Auch in der Wasseraufnahmefähigkeit unterschieden sich 1 h und 2 h bei 1200° geglühte Präparate nicht. Das bei 1300 und 1350° geglühte Aluminiumoxyd zeigt noch einen Stich ins Rote. Zum Vergleich ist noch eine Probe bei 1300° geglühtes, aber nicht mit Alizarin behandeltes Aluminiumoxyd abgebildet. Nach dem obengenannten Verf. verschwindet die Färbefähigkeit völlig erst bei 1450 bis 1580°, Temperaturen also, die für analytische Zwecke zu hoch sind. Doch ist die Empfindlichkeit der Reaktion nach Schmolews Angaben 0,08 bis 0,04%, so daß schon geringe Spuren reaktionsfähigen Aluminiumoxyds eine Färbung hervorrufen.

4. Die endgültige Bestätigung für die Annahme, daß es sich wirklich um Korundbildung handelt, lieferte die Röntgenaufnahme. Bei 1200° geglühte Tonerde zeigte ein ausgezeichnetes Debye-Scherrer-Diagramm des Korunds. Nach dem Glühen bei 1300° hatte die Intensität der Linien deutlich zugenommen, während das 1 h und das 2 h bei 1200° geglühte Produkt keinen Unterschied zeigte. Die bei 1100° 1 h geglühte Tonerde hatte noch etwas verwaschene Banden, die zum Teil nicht mehr genau mit den Linien des α -Korunds zur Deckung gebracht werden konnten. Dagegen wies die bei derselben Temperatur 2 h geglühte Probe schon das normale Korundspektrum auf; die Linienintensitäten waren etwas geringer als bei der 1200°-Probe. Die bei den noch niedriger gebrannten Proben erhaltenen ziemlich verwaschenen Linien entfernten sich, je niedriger die Temperatur war, desto mehr von den Korundlinien und scheinen den Linien des Hydrargillits zuzustreben. Die Erscheinung wurde bis 500° verfolgt. Hier hatte die Tonerde je nach der Dauer des Verweilens im Exsik-

Röntgendiagramme von Tonerde, bei verschiedenen Temperaturen erhitzt.

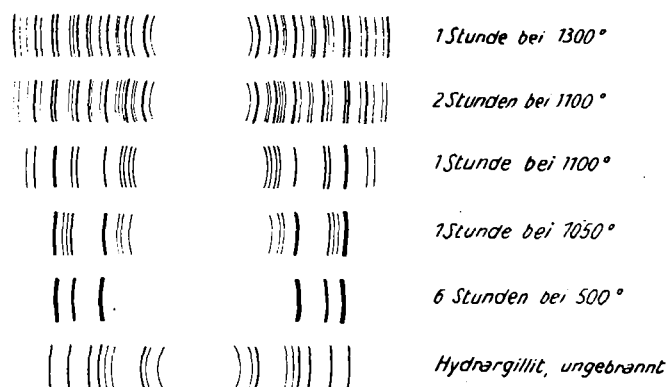


Abb. 2.

kator noch 4 bis 7% Wasser, das sind etwa 1/4 bis 1/2 Molekel H₂O. Das nur bei 100° getrocknete und gealterte Produkt hatte etwas verwaschene Banden, die den Linien des Bauxits entsprachen.

Es ist nicht leicht einzusehen, warum die Korundbildung unter 1200° beginnt, und erst bei 1300°, ganz sogar

erst bei 1450 bis 1580°, zu Ende geht. Jedenfalls findet in dem Maße, wie das Wasser entweicht, ein ganz allmählicher Umbau des Oxydhydratgitters (Bauxit bzw. Diaspor oder Hydrargillit) in das Korundgitter statt, der erst bei sehr hohen Temperaturen zu Ende geführt wird. Die Tatsache ist auch keramisch von Interesse. Ein aluminiumoxydhaltiger Stein wird die letzten Reste Wasser erst bei Brenntemperaturen zwischen 1450 und 1580° verlieren, also nahe beim Erweichungsbeginn. Eine Menge von $\frac{1}{10}\%$ Wasser würde bei dieser Temperatur, wenn sich der Dampf auf Atmosphärendruck entspannt hat, etwa das 25–30fache Volumen der Tonerde, aus welcher es entweicht, einnehmen. Vielleicht wird durch diese mit dem Entweichen des Wassers zusammenhängenden Erscheinungen das schwammartige Gefüge mancher calcinierter Tonerdesorten verursacht, die die hohe Porosität der hieraus erzeugten keramischen Massen bedingen. Verwendet man an Stelle dieser Tonerde Elektrokorund von entsprechender Feinheit, so wird das Gefüge wesentlich dichter.

Für die analytische Chemie des Aluminiumoxyds lassen sich aus den geschilderten Beobachtungen folgende Grundsätze ableiten, die allgemein für die Bestimmung als Oxyd gelten, gleichgültig, ob es sich um fällungsanalytische Bestimmung handelt nach Ausfällung des Aluminiums durch Ammoniak oder andere Basen oder durch Hydrolyse, oder ob eine Rückstandsbestimmung nach Zerstörung einer organischen Aluminiumverbindung durch Abbrauchen vorgenommen wird.

1. Das Aluminiumoxyd muß bei mindestens 1200°, besser noch bei 1300° gewichtskonstant geglüht werden. Ein gewöhnliches Leuchtgas-Luft-Gebläse reicht dafür nicht aus.

2. Das geglühte Oxyd darf im Chlorcalcium-Exsikkator höchstens um wenige Zehntelprozente an Gewicht zunehmen.

3. Das geglühte Oxyd darf durch Alizarin höchstens spurenweise angefärbt werden. Es empfiehlt sich, als Vergleichssubstanz für gelegentliche Kontrollen ein Färbepräparat aus ausreichend geglühtem Aluminiumoxyd herzustellen.

Werden diese Bedingungen nicht eingehalten, so sind die Ergebnisse um mindestens 0,8% *) zu hoch und schwanken je nach den Glüh- und Abkühlungsbedingungen — oft genug ist nicht einmal das Glühen vor dem Gebläse vorgeschrieben⁷⁾ — um 3% oder mehr, können also allein durch den Fehler beim Glühen bis etwa 4% zu hoch sein.

Demgegenüber treten die Fehler bei der Fällung des Aluminiumhydroxyds, die fast alle den scheinbaren Tonerdewert noch mehr vergrößern, zurück, z. B. das Mitreißen von Verunreinigungen wie Kieselsäure, Alkalien, basischen Salzen, vielleicht sogar Platin (aus dem Schmelztiegel stammend). Immerhin beträgt nach unseren Versuchen⁸⁾ der Kieselsäuregehalt der geglühten Tonerde 1 bis 2%.

Es braucht daher nicht wunderzunehmen, wenn bei Gemeinschaftsanalysen verschiedener Laboratorien bei der Bestimmung der Tonerde in Chamottesteinen Differenzen der Tonerdewerte von ganzen Prozenten auftreten.

*) Vgl. S. 251, Glühtemperatur 1100°, Glühdauer 1 h, Aufenthalt im Exsikkator $\frac{1}{2}$ h.

⁷⁾ Lunge-Berl, VII. Auflage (1922), Band II, S. 583, oben, u. a. O.

⁸⁾ Zit. Einl. S. 1, Anm. 1, Tabelle.

II. Die Entwässerung von gefällttem Aluminiumphosphat.

Der Chemikerausschuß des Vereins deutscher Eisenhüttenleute⁹⁾ schlägt für die Bestimmung der Tonerde die Fällung als Phosphat vor (Wöhler-Chaucel). Die Methode weist verschiedene Vorzüge gegenüber dem Ammoniakfällungsverfahren auf. Es wird in saurer Lösung gearbeitet. Fernerhin wird die Tonerde ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) direkt bestimmt, während bei der Fällung als Hydroxyd das Eisen mit ausfällt und daher in einer besonderen Probe bestimmt und abgezogen werden muß. Auch die Filtration läßt sich trotz des größeren Fällungsvolumens besser durchführen. Es war deshalb von Interesse, festzustellen, bei welcher Temperatur das Phosphat konstant geglüht werden muß, vorausgesetzt, daß es überhaupt möglich ist, das Aluminiumphosphat wasserfrei zu erhalten, ohne schon merkliche Verluste durch Entweichen von Phosphorsäure befürchten zu müssen. Weiterhin sollte auch hier nachgewiesen werden, wie groß der Fehler durch unzureichendes Glühen des Phosphates sein würde.

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials wurde eine Lösung von Aluminiumchlorid „zur Analyse“ (Kahlbaum) in mehreren Portionen nach der vom Chemikerausschuß angegebenen Vorschrift, jedoch ohne Zugabe von Ammoniumthiosulfat, ausgefällt unter Beachtung der dort vorgeschriebenen Konzentrationen. Nach dem Filtrieren und Auswaschen wurde bei 120° gewichtskonstant getrocknet und an der Luft bis zur abermaligen Gewichtskonstanz stehen gelassen. Zur Kontrolle der Entwässerung diente wie beim Aluminiumoxyd das Glühen bei steigenden Temperaturen bis zur Gewichtskonstanz und bis zum Aufhören der Wasseraufnahmefähigkeit, sowie die Aufnahme des Debye-Scherrer-Röntgenbildes.

Auf die Wiedergabe der Originaldaten wird verzichtet. Es folgt ein Auszug aus den errechneten Wassergehalten bei verschiedenen Glühtemperaturen (Tab. 3).

Es fällt zunächst auf, daß Wassergehalt wie Wasseranziehung wesentlich geringer sind als bei der Tonerde, immerhin aber noch deutlich merkbar. Das vor dem Gebläse geglühte Aluminiumphosphat wird je nach der Zeit des Verweilens im Exsikkator etwa $\frac{1}{2}$ bis 1% Wasser enthalten. Bei 1200° ist der Wassergehalt auf 0,2 bis 0,5 gesunken. Bei 1300° haben Wassergehalt und Wasseranziehung praktisch aufgehört. Jedoch findet bei einstündigem Glühen bei 1300° schon ein Gewichtsverlust (Verdampfung von Phosphorsäure) von 0,1 bis 0,2% statt, wie ein besonderer Versuch zeigte, der sich über mehrere Stunden erstreckte. Dieser Verlust dürfte jedoch, da für analytische Zwecke nicht stundenlang geglüht wird, praktisch keine Rolle spielen. Im Röntgenbild zeigen sich noch keine Korundlinien. Dagegen deuten die scharfen auftretenden Linien auf ein anderes Kristallgitter, das sich mit der Brenntemperatur ändert.

Bei 1350° ist, wie aus der Tabelle zu ersehen, schon ein erheblicher Gewichtsverlust festzustellen. Im Röntgenbild sind die Korundlinien schon deutlich zu sehen.

Bei der Bestimmung des Aluminiums als Phosphat ist also zu beachten:

1. Das vor dem Gebläse geglühte Aluminiumphosphat enthält noch bis zu 1% Wasser. Nur bei Anwendung eines guten Gebläses, wenn das Aluminiumphosphat nicht länger als $\frac{1}{2}$ bis höchstens 1 h vor dem Wägen im Exsikkator bleibt, läßt sich dieser Fehler auf etwa $\frac{1}{2}\%$ herabdrücken.

2. Das Aluminiumphosphat sollte besser bei 1200 bis 1300° gewichtskonstant geglüht werden. Bei 1300° ist unnötig langdauerndes Glühen zu vermeiden, da sonst P_2O_5 -Verluste zu befürchten sind.

⁹⁾ Bericht Nr. 48, erstattet von Dr. H. I. van Royen, S. 2 u. 5.

Tabelle 3. Wassergehalt von geglühtem Aluminiumphosphat.

Bei 120° getrocknete und an der Luft gealterte Substanz			Glühtemperatur: 900° Glühdauer: 1 h			Glühtemperatur: 1000° Glühdauer: 1 h		
	Wasser- gehalt %	Abweichung %	Aufenthalt im Exsikkator	Wasser- gehalt %	Abweichung %	Aufenthalt im Exsikkator	Wasser- gehalt %	Abweichung %
	9,1	+ 0,1	$\frac{1}{2}$ h 20 h	1,3 1,5	— + 0,1	$\frac{1}{2}$ h 20 h	0,7 1,1	— $\pm 0,1$
Glühtemperatur: 1100° Glühdauer: 1 h			Glühtemperatur: 1200° Glühdauer: 1 h			Glühtemperatur: 1300° Glühdauer: 1 h		
Aufenthalt im Exsikkator	Wasser- gehalt %	Abweichung %	Aufenthalt im Exsikkator	Wasser- gehalt %	Abweichung %	Aufenthalt im Exsikkator	Wasser- gehalt %	Abweichung %
$\frac{1}{2}$ h 20 h	0,6 0,8	— $\pm 0,0$	$\frac{1}{2}$ h 20 h	0,2 0,5	— $\pm 0,1$	$\frac{1}{2}$ h 20 h	0,0 (Fixpunkt) 0,2	— $\pm 0,0$
Glühtemperatur: 1350° Glühdauer: 1 h			Glühtemperatur: 1350° Glühdauer: 2 h					
Aufenthalt im Exsikkator	Wasser- gehalt %	Abweichung %	Aufenthalt im Exsikkator	Wasser- gehalt %	Abweichung %			
$\frac{1}{2}$ h 20 h	— 0,4 — 0,1	— — 0,1	$\frac{1}{2}$ h 20 h	— 0,7 — 0,4	— + 0,1			

3. Eine höhere Glühtemperatur als 1300° darf nicht angewandt werden, da sonst beträchtliche P_2O_5 -Verluste eintreten.

III. Die Entwässerung von gefällter Kieselsäure.

Der Aufschluß von Silicaten und die Abscheidung und Bestimmung der Kieselsäure ist analytisch besonders schwierig. Die verhältnismäßig einfachste Methode der Kieselsäurebestimmung, die indirekte Bestimmung durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure ist nur sehr beschränkt anwendbar. Die Abscheidung der Kieselsäure durch Salzsäure ist sehr langwierig und mühsam. Infolge der kolloidalen Beschaffenheit und Löslichkeit eines Teiles der Kieselsäure ist man gezwungen, die Abscheidungsoperation mit dem Filtrat ein oder mehrere Male zu wiederholen. Sogar das Verfahren der Ultrafiltration mit Hilfe von Membranfiltern wird jetzt für die Abscheidung der Kieselsäure herangezogen¹⁰⁾. Dabei kann man sich doch infolge Fehlens geeigneter Kontrollmöglichkeiten eines Gefühls der Unsicherheit nicht erwehren. Hier ist es natürlich besonders wichtig, festzustellen, ob etwa ebenso wie bei der Tonerdebestimmung beim Glühen des Niederschlags ein Fehler gemacht wird, der die Fehler bei der Abscheidung und Filtration bei weitem übersteigt, zumal ja bekannt ist, daß auch Kieselsäure merklich hygroskopisch ist.

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials wurde reine Kieselsäure (Kahlbaum) mit Soda aufgeschlossen. Die Kieselsäure wurde in der aus der Silicatanalyse bekannten Weise abgeschieden, bei 110° eingetrocknet, nach dem Aufnehmen mit Salzsäure und Wasser filtriert und mit Wasser chlorfrei gewaschen¹¹⁾.

Zum Schluß wurde bei 110° getrocknet, bis das Gewicht nicht mehr abnahm und schließlich an der Luft bis zur Sättigung mit Wasser stehengelassen. (Tab. 4.)

Wassergehalt und Wasseraufnahmefähigkeit sind bei der Kieselsäure durchweg gering. Die Kieselsäure erfordert niedrigere Glühtemperaturen als die Tonerde.

In Übereinstimmung damit steht, daß nach Ausweis der Röntgenaufnahme die Kristallisation früher einsetzt. Schon die bei 1000° geglühte Probe läßt Andeutungen der Tridymitlinien — in diese Modifikation wandelt sich die Kieselsäure beim Erhitzen um — erkennen. Sie werden bei 1100° deutlicher, und von 1200° an liegt ein wohldefiniertes Tridymitspektrum vor.

Für die analytische Chemie der Kieselsäure ergibt sich daraus, daß zum Glühen im allgemeinen die Temperatur eines guten Gebläses ausreicht. Der dabei gemachte Fehler liegt in der Größenordnung der übrigen analytischen Fehler und kann für gewöhnliche Analysen vernachlässigt werden. [A. 14.]

¹⁰⁾ H. Hart, Zement 1927, Nr. 13 u. 32.

¹¹⁾ Bei der Silicatanalyse muß die Kieselsäure, um Verluste durch Durchlaufen zu vermeiden, mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen werden.

Tabelle 4. Wassergehalt von geglühter Kieselsäure.

Bei 110° getrocknete und an der Luft gealterte Substanz			Glühtemperatur: 900° Glühdauer: 1 h			Glühtemperatur: 1000° Glühdauer: 1 h		
	Wasser- gehalt %	Abweichung %	Aufenthalt im Exsikkator	Wasser- gehalt %	Abweichung %	Aufenthalt im Exsikkator	Wasser- gehalt %	Abweichung %
	20,3	$\pm 0,3$	$\frac{1}{2}$ h 20 h	0,9 1,5	— $\pm 0,1$	$\frac{1}{2}$ h 20 h	0,5 0,7	— $\pm 0,1$
Glühtemperatur: 1100° Glühdauer: 1 h			Glühtemperatur: 1200° Glühdauer: 1 h			Glühtemperatur: 1300° Glühdauer: 1 h		
Aufenthalt im Exsikkator	Wasser- gehalt %	Abweichung %	Aufenthalt im Exsikkator	Wasser- gehalt %	Abweichung %	Aufenthalt im Exsikkator	Wasser- gehalt %	Abweichung %
$\frac{1}{2}$ h 20 h	0,2 0,3	— $\pm 0,1$	$\frac{1}{2}$ h 20 h	0,0 0,2	+ 0,1 $\pm 0,0$	$\frac{1}{2}$ h 20 h	0,0 0,2	$\pm 0,0$ — 0,1
Glühtemperatur: 1300° Glühdauer: 2 h								
Aufenthalt im Exsikkator	Wasser- gehalt %	Abweichung %						
$\frac{1}{2}$ h 20 h	0,0 (Fixpunkt) 0,2	— $\pm 0,0$						