

*Thermometry, enthalpimetry*

---

**EINIGE ANWENDUNGEN DER THERMOMETRISCHEN  
METHODE ZUR ANALYSE UND CHARAKTERISIERUNG  
VON FEINDISPERSEN KIESELSÄUREN UND SILIKATEN\***

*H. Strauß und R. Rutkowski*

VEB CHEMISCHE FABRIK FÄHRBRÜCKE, 9513 LANGENBACH, DDR

(Eingegangen am 2. June 1984)

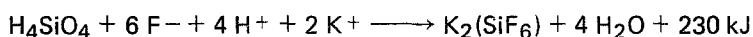
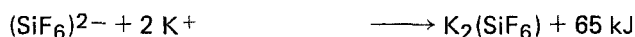
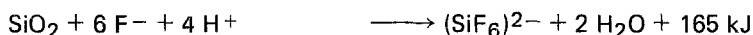
The authors describe the determination of the  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$  and moisture contents of finely dispersed silicic acids and silicates by means of thermochemical methods. Special interest is paid to the determination of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as well as to the advantages of the method and to disturbing factors. The possibility of using kinetic-catalytic analysis with thermometric end-point detection for Cu and Mn determination is discussed. In the second part of the paper the authors deal with the heat of wetting and heat of immersion of finely dispersed silicic acid, and give data for their determination under circumstances of industrial analysis too. Differences in the heats of wetting were found for the different types of silicic acid. These studies require further measurements to be made.

Im Rahmen unserer Arbeiten zur Analyse und Charakterisierung von feindispersen Kieselsäuren und Silikaten, haben wir uns in den zurückliegenden Jahren insbesondere der thermometrischen Analyse (thermometrische Konzentrationsanalyse, Directinjectionenthalpimetry) zugewandt und haben jetzt auch begonnen, die dazu vorhandenen Geräte für kalorimetrische Messungen einzusetzen. Vorzugsweise beschäftigen wir uns dabei mit Fällungskieselsäuren. Bei kalorimetrischen Messungen ist aber der Vergleich mit nach anderen Verfahren hergestellten Kieselsäuren interessant und aufschlußreich.

Nach Erwerb des "Spectrothermom"-Gerätes der Ungarischen Optischen Werke, Budapest, führten wir 1971 im VEB Chemische Fabrik Fährbrücke die thermometrische Konzentrationsanalyse in die Routineanalytik ein. Jetzt arbeiten wir mit "Dithermanal"-Geräten des Typs OD 501/A des Eisenforschungsinstituts Budapest und besitzen dazu verschiedene Zusatzgeräte, wie das "Thermorobot" zur automatischen Durchführung des Meßvorganges. In Auswertung mehrerer Studien-Aufenthalte am Eisenforschungsinstitut in Budapest und den Ungarischen Optischen Werken konnte festgestellt werden, daß die thermometrische Analyse besonders geeignet ist zur Bestimmung von  $\text{SiO}_2$ , der Hauptkomponente unserer Kieselsäureprodukte.

\* Überarbeitete Fassung einer Vorlesung zum 3. Seminar über thermometrische Analyse, Marienbad, CSSR, 1983.

Bereits eingeführte Verfahren haben sich hier bewährt [1], die durch folgende Reaktionsgleichungen gegeben sind:



Dabei ist die leichte Löslichkeit der synthetischen Kieselsäuren in Alkalilaugen und Flußsäure von besonderem Vorteil.

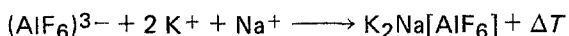
Bei der chemischen Analyse der Kieselsäuren verwenden wir derzeit die empfindlichste der angegebenen Reaktionen. Als Injektionsreagenzien kommen sowohl die oft beschriebene Flußsäure–Harnstoff-Mischung [2] als auch die Kaliumhydrogenfluorid;Salzsäurelösung [3] zur Anwendung. Dabei wird eine Standardabweichung von  $\pm 0.26\%$   $\text{SiO}_2$  absolut erreicht [4].

Soll nun der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt nach dieser Methode im Metallsilikaten bestimmt werden, ist eine vorherige Abtrennung des  $\text{SiO}_2$  unumgänglich, da z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}$  in gelöster Form ebenfalls mit Fluoridionen reagieren.

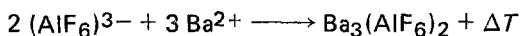
Als wir uns damals mit dieser Frage beschäftigten, wurde in der Glasanalytik gerade die Abtrennung der Kieselsäure von Begleitelementen als Polyäthylenoxid-Koagulat [5] eingeführt, und auf dieser Grundlage konnten wir ein kombiniertes Verfahren der thermometrisch–photometrischen Bestimmung von  $\text{SiO}_2$  in gefällten Natriumaluminiumsilikaten vorschlagen [6].

Sehr interessant erschienen aber auch in diesem Zusammenhang Arbeiten, die eine aufeinanderfolgende thermometrische Bestimmung von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus flußsaurer/salzsaurer Lösung ermöglichen.

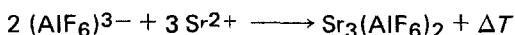
Schon sehr früh hatten Sajó und Sipos [7] ein solches Verfahren auf der Grundlage folgender Gleichungen beschrieben:



Als vorteilhaft wurde dann die Ausfällung des  $(\text{AlF}_6)^{3-}$  als  $\text{Ba}_3(\text{AlF}_6)_2$  [8] nach der Gleichung



und später die Ausfällung von  $(\text{AlF}_6)^{3-}$  als  $\text{Sr}_3(\text{AlF}_6)_2$  [9] nach der Gleichung



vorgeschlagen und eingeführt.

Auf Grund der guten Löslichkeit von  $\text{SrSiF}_6$  bot es sich dann aber auch an, zuerst  $(\text{AlF}_6)^{3-}$  durch Injektion von  $\text{Sr}^{2+}$  und dann  $(\text{SiF}_6)^{2-}$  durch Injektion von  $\text{K}^+$  zu bestimmen. Bei der Anwendung all dieser Verfahren, auf das uns interessierende Natriumaluminiumsilikat mit etwa 6%  $\text{Na}_2\text{O}$ , stellte sich heraus, daß anwesendes  $\text{Na}_2\text{O}$  derart störte, daß bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Unterbefunde auftraten.

Bei Anwendung der Reagenskombination, zuerst  $\text{Sr}^{2+}$  und dann  $\text{K}^+$ , konnte durch die erhaltenen Ergebnisse geschlußfolgert werden, daß beim Auflösen der Probe in Flußsäure anwesendes  $\text{Na}_2\text{O}$  das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z.T. als  $\text{Na}_3(\text{AlF}_6)$  ausgefällt hatte, und so die Minderbefunde am  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu erklären waren [10]. Verfährt man aber bei der Auflösung der Probe in der Weise, daß man diese zuerst in Salzsäure suspendiert und dann Flußsäure zugibt, so wird die vorherige Ausfällung von  $\text{Na}_3(\text{AlF}_6)$  unterdrückt und es gelingt in Natriumaluminiumsilikaten eine störungsfreie aufeinanderfolgende thermometrische Bestimmung von zuerst  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und dann  $\text{SiO}_2$  aus der gleichen Lösung [11]. Die Standardabweichungen betragen  $\pm 0.11\%$  für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\pm 0.30\%$  für  $\text{SiO}_2$  absolut.

In diesem Zusammenhang, eben bei der thermometrischen Bestimmung von zwei Komponenten aus einer Lösung, soll auf die Notwendigkeit der Ausführung von Vorversuchen mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung oder mit Hilfe von Standardwaagen oder Standardlösungen hingewiesen werden, um die durch die Hintergrundlösung und/oder Begleitelemente möglichen Wirkungen und Störungen zu erkennen.

Als besonders vorteilhaft erwies es sich dabei, den Verlauf der Temperaturänderung nach der Reagensinjektion nicht nur digital zu verfolgen, sondern auch die Temperaturänderung in Form eines geschriebenen Enthaliogramms aufzuzeichnen und auszuwerten.

Bei den durchgeführten Versuchen zur Ausarbeitung eines Verfahrens der aufeinanderfolgenden Bestimmung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  konnten wir die nach der Injektion ausgelösten Reaktionen auf diese Weise sehr gut verfolgen und entsprechende Rückschlüsse ziehen. Dabei wurden an einer zu analysierenden Lösung mit konstanter Zusammensetzung von 700 mg  $\text{SiO}_2$  (als  $(\text{SiF}_6)^{2-}$ ) und etwa 100 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (als  $(\text{AlF}_6)^{3-}$ ) folgende Reagenskombinationen angewandt:

1. Injektion	2. Injektion
$\text{CaCl}_2$	$\text{KCl}$
$\text{KCl}$	$\text{CaCl}_2$
$\text{BaCl}_2$	$\text{KCl}$
$\text{KCl}$	$\text{BaCl}_2$
$\text{SrCl}_2$	$\text{KCl}$
$\text{KCl}$	$\text{SrCl}_2$

Über die Ergebnisse aus diesen Versuchen wurde bzw. wird berichtet [12, 13] und es ist zu schlußfolgern, daß in Natriumaluminiumsilikaten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  erfolgreich mit der Reagenskombination  $\text{SrCl}_2\text{—KCl}$  bestimmbar sind.

Die Verwendung der Reagenskombination  $\text{CaCl}_2\text{—KCl}$  bzw.  $\text{KCl—CaCl}_2$  erscheint hier aussichtsreich in Form der gleichzeitigen Injektion der Reagenzien, unter der Voraussetzung, daß die Kinetik der Bildung und Ausfällung von  $\text{KCa}(\text{AlF}_6)$  reproduzierbar verläuft und der Einfluß des  $\text{KCl}$ -Überschusses und der  $\text{Na}_2\text{O}$ -Matrix genau bekannt sind. Die Reagenskombination  $\text{BaCl}_2\text{—KCl}$  bzw.  $\text{KCl—BaCl}_2$  bietet die ungünstigsten Voraussetzungen der Bestimmung von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dies scheitert einmal an der Ausfällung von  $\text{BaSiF}_6$  bei Zugabe von zuerst  $\text{BaCl}_2$  und bei der Kombination  $\text{KCl—BaCl}_2$  zeigt sich die signifikante Störung durch  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Die dritte Hauptkomponente von Natriumaluminiumsilikaten ist das  $\text{Na}_2\text{O}$ . Wie aus Versuchen ersichtlich, ist eine thermometrische Bestimmung von  $\text{Na}_2\text{O}$  als  $\text{K}_2\text{Na}(\text{AlF}_6)$ , nach Abtrennung des  $\text{SiO}_2$ , möglich [14]. Auch bei der Bestimmung anderer Komponenten in den hier behandelten Kieselsäuren und Silikaten ist die thermometrische Analyse gut einsetzbar.

Der Wassergehalt worunter man die anhaftende Feuchte und das chemisch gebundene Wasser in Form der Silanolgruppen versteht, spielt eine wichtige Rolle. Einmal ist dieser bei der Qualitätsbestimmung und zum zweiten bei der anwendungstechnischen Charakterisierung der Kieselsäuren und Silikate von Bedeutung.

Mit Hilfe der inversen Direktinjektionsenthalpimetrie [15], unter Verwendung von Karl-Fischer-Reagens als Vorlage in der Meßzelle, hat Marik-Korda bereits über die Bestimmung von Kristallwasser [16] und Feuchte in Kohlen [17] berichtet. In Anwendung dieser Arbeitsweise auf feindisperse Kieselsäuren konnte auch hier die anhaftende Feuchte bestimmt werden.

Im allgemeinen ist es üblich, die anhaftende Feuchte der Kieselsäuren nach Erhitzen auf 100 bis 105° gravimetrisch zu bestimmen. Bekannt ist auch, daß nach dieser Arbeitsweise bestimmte Restwassermengen, die z.B. in den Poren der Substanz verbleiben, erst bei höheren Temperaturen entweichen, wobei jedoch auch Silanolgruppen der Kieselsäuren angegriffen werden.

Bei den Untersuchungen zeigte sich dann, daß durch die inverse Direktinjektionsenthalpimetrie die gesamte anhaftende Feuchte ermittelt wird, die Silanolgruppen der Kieselsäure sich aber nicht mit dem Karl-Fischer-Reagens umsetzen [18, 19]. Eine Feuchtebestimmung, inclusive Einwägen, dauert durchschnittlich nur 5 bis 10 min. Das Verfahren ist für Reihenuntersuchungen gut geeignet. Weiter ist in Kieselsäuren der Sulfatgehalt von Bedeutung.

Zur Ausfällung der Kieselsäuren aus Natronwasserglaslösung wird meist Schwefelsäure verwendet. Das beim Fällprozeß entstehende Natriumsulfat wird vom Fällprodukt eingeschlossen und adsorbiert, muß jedoch bei der Filtration mit anschließendem Waschen weitgehend entfernt werden.

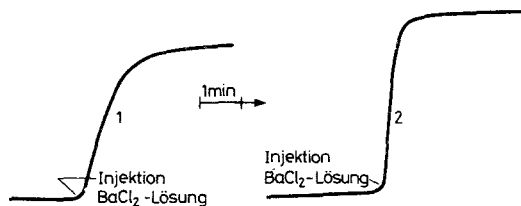
Zur thermometrischen  $\text{SO}_3$ -Bestimmung wird vorzugsweise die  $\text{BaSO}_4$ -Ausfällung empfohlen. Obwohl das Verfahren mit einer  $\Delta H = -46.9$  kJ/mol nicht sehr empfindlich ist, wurden übereinstimmende und reproduzierbare Werte erhalten. Dabei haben wir die von Brandstetr und Mitarbeiter [20] beschriebene Arbeitsweise angewandt. In der zu analysierenden Lösung sollten in 250 ml mindestens 50 mg  $\text{SO}_3$  enthalten sein. Im Bereich von 0.7 bis 4%  $\text{SO}_3$  wurde eine Standardabweichung von  $\pm 0.06\%$   $\text{SO}_3$  absolut erreicht. Die Untersuchungen sind schnell und unkompliziert durchführbar.

Bei ergänzenden Untersuchungen, durch Aufnahme von Enthalpieprogrammen, konnte gefunden werden, daß bei niedrigen  $\text{SO}_3$ -Vorgaben dieses Ergebnis nur bei Anwesenheit von festem  $\text{BaSO}_4$  als Kristallisationsbeschleuniger erreicht werden kann (Abb. 1 und 2).

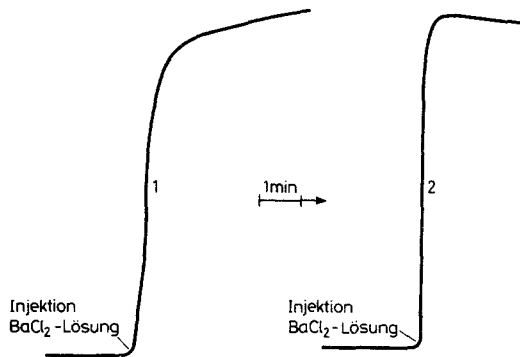
Bei der  $\text{SO}_3$ -Bestimmung in Form gefällter Sulfate ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ) ist es auch üblich, zur Herabsetzung deren Löslichkeit und deren schnelleren Ausfällung, wasserlösliche Alkohole zuzusetzen. Untersuchungen mit diesem Hilfsmittel sind hier nicht

angezeigt. Die Injektion der  $\text{BaCl}_2$ -Lösung bewirkt mit dem Alkohol, der sich in der zu analysierenden Lösung befindet, eine hohe Verdünnungswärme (Abb. 3 und 4) [21].

Die Analytik von hochdispersen Kieselsäuren und Silikaten wäre nicht vollständig erörtert, wollte man sie nur auf die Bestimmung der Haupt- und Nebenbestandteile beschränken.



**Abb. 1** Enthalpiogramm von 50 mg  $\text{SO}_3$ /250 ml Lösung. Kurve 1: ohne  $\text{BaSO}_4$ , Kurve 2: mit  $\text{BaSO}_4$ .



**Abb. 2** Enthalpiogramm von 100 mg  $\text{SO}_3$ /250 ml Lösung. Kurve 1: ohne  $\text{BaSO}_4$ , Kurve 2: mit  $\text{BaSO}_4$ .

Besonders beim Einsatz der Kieselsäure in der gummi-verarbeitenden Industrie ist es üblich, noch die geringen Mengen an Eisen und den beiden Spurenelementen Kupfer und Mangan anzugeben. Letztere sind in Gummichemikalien nicht erwünscht, da sie auf Grund ihrer katalytischen Wirkung die Haltbarkeit von Gummiartikeln herabsetzen, indem der Luftsauerstoff durch Aktivierung allmählich zersetzend wirkt. Der ISO-Normentwurf für die hier behandelten Kieselsäuren beschränkt die Gehalte an Kupfer und Mangan auf 50 bzw. 100 mg/kg. Soweit uns bekannt, werden in den Prüfnormen zur Bestimmung der Gummigifte die Spektralphotometrie und die Atomabsorptionsspektrometrie eingesetzt. Stehen einem Laboratorium thermochemische Analysengeräte zur Verfügung, sollte der Einsatz solcher Geräte zur Spurenbestimmung erwogen werden.

Mit viel Erfolg werden heute zur Spurenbestimmung Methoden der kinetisch-katalytischen Analyse verwendet. Man erhält die analytische Information über die Quantität

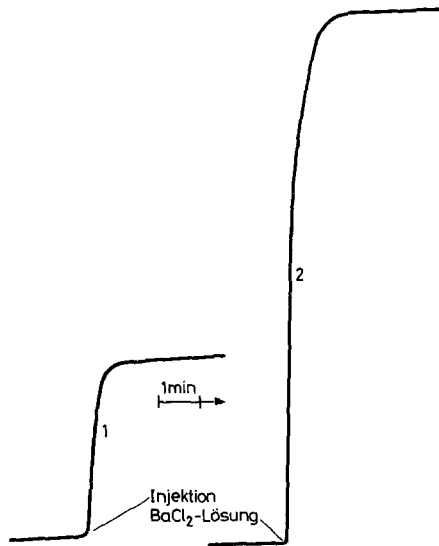


Abb. 3 Enthalpiogramm von 50 mg SO<sub>3</sub>/250 ml Lösung. Kurve 1: mit BaSO<sub>4</sub>, Kurve 2: ohne BaSO<sub>4</sub>, mit 20 Vol. % CH<sub>3</sub>OH.

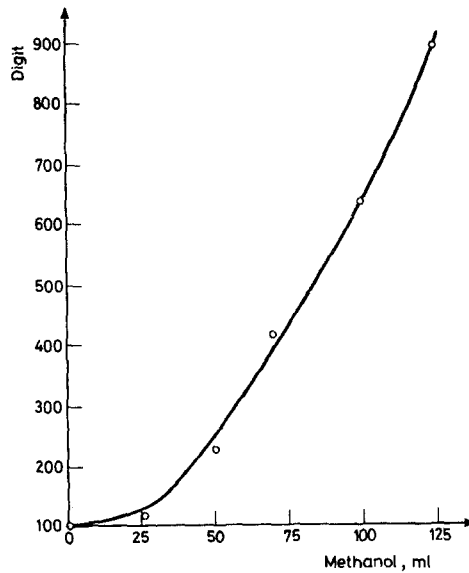


Abb. 4 Einfluß von ansteigenden Methanolvolumen auf die Verdünnungswärme. 100 mg SO<sub>3</sub> + 40 ml HCl (1 + 1) + x ml CH<sub>3</sub>OH + 500 mg BaSO<sub>4</sub>/250 ml. Injektions: 10 ml ges. BaCl<sub>2</sub>-Lösung. 1 Digit = 5 · 10<sup>-4</sup> K

einer Substanz, aus der Beobachtung des zeitlichen Ablaufs einer Systemveränderung, die durch die zu bestimmende Substanz verursacht wird. Bei diesen kinetischen Analyseverfahren tritt die Zeit als zusätzliche Meßgröße auf.

Besondere Bedeutung haben dabei Methoden, bei denen katalysierte Reaktionen zur Bestimmung eines Katalysators angewendet werden (kinetisch—analytische Methoden).

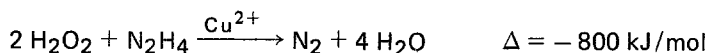
Der Reaktionsablauf kann mit chemischen, elektrochemischen und physikalischen Methoden verfolgt werden, wobei in letzter Zeit zunehmend thermometrische Messungen angewandt werden [22]. Da von allen Möglichkeiten zur Verfolgung von Reaktionsabläufen die thermische Indizierung die universellste ist, sollte sich diese Technik gut und oft anwenden lassen.

Besonders Redox-Reaktionen spielen in der Katalymetrie eine wichtige Rolle. So katalysieren Kupfer und Mangan den Zerfall von Wasserstoffperoxid; diese Reaktion ist thermometrisch gut erfaßbar. Folgende Verfahren seien kurz angegeben: — Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Cu(II) nach der katalytisch—kinetischen Differenzmethode mit der Cu(II)-katalysierten Zersetzung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in ammoniakalischer Lösung [23].

— Die Cu(II)-katalysierte Zersetzung wird auch in Gegenwart von Pyridin als Aktivator vorgenommen [24].

— In einer weiteren Arbeit wird die gleiche Reaktion eingesetzt, aber durch Zusatz von Cyanid die Zersetzung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verzögert. Unterschiedliche Kupfer-Konzentrationen ergeben unterschiedliche Verzögerungszeiten [25].

— Die Kupferbestimmung mit dem Reaktionssystem



kann unter Verwendung einer besonderen Vorrichtung, dem "Thermo-Stat", sehr empfindlich gestaltet werden [26].

In einer Reihe von Arbeiten wird auch die Anwendung katalysierter Reaktionen zur Endpunktsbestimmung in der Maßanalyse beschrieben. Die Indikatorreaktion wird thermometrisch verfolgt und so z.B. die komplexometrische Kupferbestimmung mit Hilfe der Zersetzungsreaktion H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> vorgenommen [27].

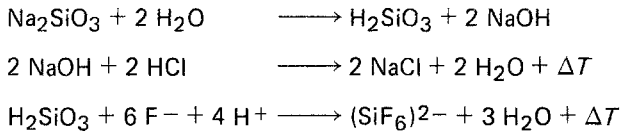
Zu beachten ist dabei, daß Mn(II) die Zersetzung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ebenfalls katalysiert. So ergeben sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer und Mangan Selektivitätsprobleme.

Zum anderen bietet sich, unter bestimmten Voraussetzungen, eine Summenbestimmung beider Elemente an.

Ergänzend soll noch darauf hingewiesen werden, daß die für die Herstellung von gefällten Kieselsäuren notwendige Natronwasserglaslösung ebenfalls thermometrisch analysiert werden kann.

Von Brandštetr und Mitarbeiter [28] wurde ein Verfahren zur aufeinanderfolgenden Bestimmung von Na<sub>2</sub>O (Gesamtalkali) und SiO<sub>2</sub> beschrieben. Dabei kommt es zu

folgenden Reaktionen:



Das Verfahren konnte unter betriebsspezifischen Bedingungen bei Verwendung der Automatisierungseinheit "Thermorobot" getestet und eingeführt werden. Die Standardabweichungen betragen bei  $\text{Na}_2\text{O} \pm 0.06\%$  absolut und bei  $\text{SiO}_2 \pm 0.10\%$  absolut [29].

Über die thermometrische Analyse hinaus sind andere Charakterisierungsmöglichkeiten bekannt, bei denen die hier abgehandelten Kieselsäuren und Silikate thermische Effekte auslösen. So stößt man in der Literatur auch auf Publikationen, die sich mit der Bestimmung der Benetzungswärme solcher Substanzen befassen.

Bei der Benetzungswärme  $-\Delta_w H$  handelt es sich um Wärmeeffekte, die bei der Eingabe eines Pulvers in eine Flüssigkeit, oft Wasser, erhalten werden. Der Vorgang verläuft zumeist schnell und ist in der Regel exotherm.

Die Benetzungswärme setzt sich zusammen aus der Adsorptionswärme  $-\Delta_a H$  und der Immersionswärme  $-\Delta_{\text{imm}} H$ . Unter der Immersionswärme wird die Benetzungswärme bei mit der Immersionsflüssigkeit gesättigter Oberfläche verstanden.

Die Bedeutung dieser Definition soll am Beispiel eines engporigen und weitporigen Silicagels aus der Literatur [30] gezeigt werden:

	$-\Delta_w H$	$-\Delta_{\text{imm}} H$
engporiges Gel	88.51 J/g	1.80 J/g
weitporiges Gel	62.05 J/g	4.61 J/g

Neben den Angaben der Benetzungswärme in J/g und cal/g werden in der Literatur häufig die oberflächenbezogenen Werte in  $\text{mJ/m}^2$  (entsprechend  $\text{Erg/cm}^2$ ) angeführt.

Die Kenntnis der Größe der Benetzungs- und Immersionswärme bringt grundlegende Informationen über die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Benetzungsflüssigkeit [31, 32]. Zudem wurde auf dieser Grundlage von Harkins und Jura [33] ein Verfahren zur kalorimetrischen Bestimmung der Oberfläche entwickelt, worüber erst kürzlich wieder publiziert wurde [34].

In der Literatur findet man vorrangig Angaben über die Benetzungswärmen von Kieselsäuren, die durch Flammenhydrolyse oder nach dem Lichtbogenverfahren hergestellt werden. Solche Kieselsäuren sind nicht porös, so daß die Porosität bei der Bestimmung der Benetzungswärme nicht als Störfaktor eingeht.

In der Tabelle 1 sind in der Literatur aufgeführte Werte zusammengestellt, soweit möglich, mit Angabe der Vorbehandlung der untersuchten Substanz. Als Benetzungsflüssigkeit wurde Wasser verwendet. Im Rahmen unserer meßtechnischen Möglichkeiten haben wir versucht von einer Anzahl Kieselsäuren verschiedener Herstellungsverfahren und Produzenten die Benetzungswärme in Wasser zu messen. Die übliche Vorbehandlung der Proben, durch Entgasen im Vakuum bei Temperaturen über



Tabelle 1 Benetzungswärmen der Kieselsäuren aus Literaturangaben

	$-\Delta H$ cal/g	Oberfläche BET, $m^2/g$	$-\Delta H$ , $mJ/m^2 =$ Erg/cm <sup>2</sup>	Literaturstelle
Cab—O-Sil		223 (110 °C, im Vakuum)	161 ± 2	[35]
Hi—Sil 215 Fällungskieselsäure		143 (110 °C, im Vakuum)	379 ± 6	[35]
Aerosil			165	[31]
Aerosil TK 800		129 (150 °C, im Vakuum) (reine Oberfläche)	505	[34]
Aerosil TK 800	1.28 (200 °C, im Vakuum)	192.6	27.8	[36]
Aerosil OX 50	6.3 (200 °C, im Vakuum)	59.1	444.8	[37]
Silicagel weitporig	20.54 (200 °C, im Vakuum)	322	266.7	[38]
Fällungskieselsäure hochmikroporös		47,1	1330	[39]

100°, konnte nicht vorgenommen werden. Es erfolgte ein Ausheizen der Probe bei 200°, um sicher zu gehen, daß die anhaftende Feuchte weitestgehend entfernt ist. Dabei wurde in Kauf genommen, daß bei dieser Temperatur bereits ein geringer Abbau der Silanolgruppen auf der Oberfläche der Kieselsäuren erfolgt. Grundsätzlich interessierte aber die Frage, ob unter den eingeschränkten Meßbedingungen, Unterschiede in den Benetzungswärmen der verschiedenen Kieselsäuren festzustellen waren.

Nach Ausheizen der Probe bei 200° wurde diese in einer Feststoffpipette eingewogen, die Feststoffpipette in einer Haltevorrichtung unter der Verschlussplatte der Meßzelle des Dithermanals eingesetzt und in die Meßzelle eingefahren. Als Immersionsflüssigkeit dienten 100 ml Wasser von 25,0 °C ± 0.2 °C. Nach Erreichen der konstanten Vorperiode, wurde die Probe in die Immersionsflüssigkeit eingedrückt. Das Maximum des Temperaturanstiegs wurde nach 90 bis 120 Sekunden erreicht. Die Bestimmung der Wärmekapazität der Meßzelle wurde elektrisch vorgenommen unter Verwendung des Calorifers Typ 2101 (EMG, Esztergom).

In der Tabelle 2 sind die Meßergebnisse [40] für verschiedene Kieselsäuretypen aufgeführt.

Es ist aus der Tabelle 2 ersichtlich, daß es die Werte für die oberflächenbezogene Benetzungswärme ermöglichen, zwischen Fällungskieselsäuren und pyrogen oder thermisch hergestellten Kieselsäuren zu unterscheiden. Die beiden letzteren zeigen einen deutlichen Unterschied bei den Werten für J/g. Bei den Fällungskieselsäuren mit

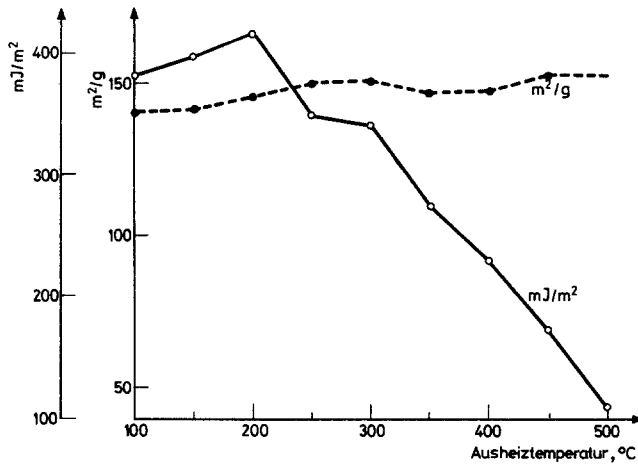


Abb. 5 Abhängigkeit der Benetzungswärme und der Oberfläche einer Fällungskieselsäure der Ausheiztemperatur

Tabelle 2 Übersicht der Meßergebnisse von Benetzungswärmen der Kieselsäuren

	$-\Delta_{\omega}H$ J/g	Oberfläche BET, $m^2/g$	$-\Delta_{\omega}H$ , $mJ/m^2$
Pyrogene Kieselsäuren (Flammenhydrolyse)	46–55	200–380	140–180
Thermische Kieselsäuren (Lichtbogenverfahren)	24–26	130	180–200
Fällungskieselsäuren	45–68	140–210	280–420
Fällungskieselsäuren	44–54	50–100	520–1000

einer Oberfläche  $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$  ergeben sich zwischen den Werten nur geringfügige Abweichungen. Hauptsächlich solche werden in der Gummiindustrie eingesetzt.

Es sind auch Ergebnisse publiziert worden [36, 37, 38], bei denen Substanzen auf unterschiedliche Temperaturen erhitzt und dann deren Benetzungswärme und Oberfläche bestimmt wurden.

Ergänzend konnte das am Beispiel einer Fällungskieselsäure vorgenommen werden [40]. Die Meßergebnisse sind in Abbildung 5 dargestellt. Festzustellen ist, daß die thermische Behandlung der Fällungskieselsäure bis zu einer Temperatur von  $500^\circ$  keinen wesentlichen Einfluß auf die Oberfläche hat. Bei der Benetzungswärme erfolgt zunächst ein Anstieg der Werte bis  $200^\circ$ . Das ist darauf zurückzuführen, daß die anhaftende Feuchte mit Erhöhung der Temperatur sich verringert. Bei weiterer Temperaturerhöhung ist ein Abfall der Werte zu beobachten, was auf einen Abbau der Silanolgruppen auf der Kieselsäureoberfläche zurückzuführen ist.

Der mit dem Abbau der Silanolgruppen auf der Kieselsäuroberfläche konform gehende Benetzungswärmeabfall stimmt auch mit den Werten überein, die bei pyrogen oder thermisch hergestellten Kieselsäuren gefunden wurden. Gegenüber Fällungskieselsäuren weisen diese ein viel geringere Silanolgruppendichte auf und haben damit einen entsprechend niedrigen Glühverlust.

Aus den Untersuchungen ist zu ersehen, daß über die Bestimmung der Benetzungswärme auch unter vereinfachten Meßbedingungen Unterscheidungsmöglichkeiten von verschiedenen Kieselsäuretypen bestehen. Die Messungen sind rasch ausführbar, was Routineuntersuchungen ermöglicht. Inwieweit die Meßergebnisse insbesondere zur anwendungstechnischen Charakterisierung der feindispersen Kieselsäuren herangezogen werden können, bedarf sicherlich noch weiterer Untersuchungen.

Die bei uns durchgeführten Untersuchungen, inclusive der Diskussion der Ergebnisse, machen aber auch deutlich, daß durch Präzisionsbestimmungen von Benetzungswärmen an feindispersen Kieselsäuren weiteres Zahlenmaterial zu ermitteln ist.

Diese Ergebnisse sollen denen aus der Literatur gegenübergestellt werden und tragen in der Konsequenz dazu bei, daß sich die Erkenntnisse auf dem Gebiet der feindispersen Kieselsäure immer mehr vervollkommen.

## Literatur

- 1 J. Brandštetr, J. Huleja, I. Sajó und H. Strauß, *Z. Analyt. Chem.*, 305 (1980) 385.
- 2 I. Sajó und B. Sipos, *Z. Analyt. Chem.*, 220 (1960) 23.
- 3 Kl. Doering, *Silikattechnik*, 22 (1971) 417.
- 4 H. Strauß und R. Rutkowski, *Plaste und Kautschuk*, 21 (1974) 30.
- 5 J. Lange, *Silikattechnik*, 24 (1973) 224.
- 6 H. Strauß und R. Rutkowski, *Plaste und Kautschuk*, 21 (1974) 662.
- 7 I. Sajó und B. Sipos, *Tonind. Ztg.*, 92 (1968) 3.
- 8 I. Lanitz, *Ingenieurarbeit*, Hermsdorf, 1971.
- 9 I. Sajó, *Hung. Scient. Instruments*, 51 (1981) 1.
- 10 H. Strauß und R. Rutkowski, *Vortrag, 2. thermoanalytische Symposium, Budapest, 1980.*
- 11 H. Strauß, R. Rutkowski, J. Brandštetr und I. Sajó, *Silikattechnik*, 34 (1983) 280.
- 12 H. Strauß und R. Rutkowski, *Poster, 2. tschechoslowakische Konferenz über Kalorimetrie, Prag—Liblice, 1982.*
- 13 H. Strauß, R. Rutkowski, J. Brandštetr und I. Sajó, *Publikation in Vorbereitung.*
- 14 I. Sajó, B. Sipos, H. Strauß und R. Rutkowski, *Publikation in Vorbereitung.*
- 15 P. Marik-Korda, *J. Thermal. Anal.*, 13 (1978) 357.
- 16 P. Marik-Korda, *Vortrag, 1 tschechoslowakische Konferenz über Kalorimetrie, Liblice, 1977.*
- 17 P. Marik-Korda, M. Mike und A. Szabó, *Poster, 2. tschechoslowakische Konferenz über Kalorimetrie, Prag—Liblice, 1982.*
- 18 P. Marik-Korda und H. Strauß, *Vortrag, 3. Seminar über thermometrische Analyse, Marienbad, 1983.*
- 19 P. Marik-Korda, K. Eröss-Kiss und H. Strauß, *J. Thermal Anal.*, 29 (1984) 157.
- 20 J. Brandštetr, J. Huleja und Z. Voborsky, *Stavivo*, 58 (1980) 468.
- 21 H. Strauß und R. Rutkowski, *nicht publizierte Ergebnisse.*
- 22 H. Müller, *Mitteilungsblatt Chem. Ges. DDR*, 28 (1981) 9.
- 23 S. Pantel und H. Weisz, *Anal. Chim. Acta*, 68 (1974) 311.
- 24 M. Otto und J. Lerchner, *Z. Chem.*, 22 (1982) 389.

- 25 H. Weisz, S. Pantel und W. Meiners, *Anal. Chim. Acta*, 82 (1976) 145.
- 26 D. Klokow, G. Karenovics und W. Meiners, *Anal. Chim. Acta*, 100 (1978) 485.
- 27 H. Weisz und S. Pantel *Anal. Chim. Acta*, 62 (1972) 361.
- 28 J. Brandštetr, J. Huleja und St. Honzova, *Slevarenstvi*, 25 (1977) 426.
- 29 H. Strauß und R. Rutkowski, *Hung. Scient. Instruments*, 54 (1982) 41.
- 30 G. Wirsing, *Z. Analyt. Chem.* 302 (1980) 97.
- 31 J. J. Chessick und A. C. Zettlemoyer, *Advances in Catalysis*, 9 (1959) 263.
- 32 J. Schröder, *Journal of Colloid and Interface Science*, 72 (1979) 279.
- 33 W. D. Harkins und G. Jura, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1362.
- 34 St. Partyka, F. Rouquerol und J. Rouquerol, *Journal of Colloid and Interface Science*, 68 (1979) 21.
- 35 D. R. Mataya und J. G. Wightman, *Journal of Colloid and Interface Science*, 44 (1973) 162.
- 36 A. M. Khalil, *Journal of Colloid and Interface Science*, 66 (1978) 509.
- 37 R. Sh. Mikhail, A. M. Khalil und S. Nashed, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 27 (1977) 17.
- 38 R. Sh. Mikhail, A. M. Khalil und S. Nashed, *Thermochim. Acta*, 24 (1978) 383.
- 39 J. A. G. Taylor und J. A. Hockey, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 2169.
- 40 H. Strauß und R. Rutkowski, nicht publizierte Ergebnisse.

**Zusammenfassung** – Unter Anwendung der thermochemische Methode werden die Bestimmungen von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$  und Feuchte in feindispersen Kieselsäuren und Silikaten beschrieben. Besonders eingegangen wird auf die aufeinanderfolgende Bestimmung von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie der hierbei beobachteten Vorteile und Störungen. Über die Möglichkeit der Verwendung der kinetisch–katalytischen Analyse mit thermometrischer Indikation zur Bestimmung von Cu und Mn werden Ausführungen gemacht. Der zweite Teil des Vortrages befaßt sich mit der Benetzung- und Immersionswärme von feindispersen Kieselsäuren und Angaben zur Bestimmung dieser auch unter betriebsanalytischen Bedingungen. Für verschiedene Kieselsäuretypen werden unterschiedliche Benetzungswärmen gefunden. Auf die Notwendigkeit der Weiterführung solcher Messungen wird verwiesen.

**Резюме** – Описано определение термохимическими методами двуокиси кремния, окиси алюминия, окиси натрия, трехокиси серы и влаги в тонкодисперсных кремневых кислотах и силикатах. Наряду с преимуществом этого метода и мешающих факторов, особое внимание уделено определению двуокиси кремния и окиси алюминия. Обсуждена возможность использования кинетического каталитического анализа с термометрическим установлением конечной точки при определении меди и марганца. Авторы касаются теплот смачивания и погружения тонкодисперсной кремневой кислоты и приводят данные для их определения в условиях промышленного анализа. Найдены различия в теплотах смачивания для различных типов кремневой кислоты. Проведенные исследования показали необходимость дальнейших измерений.