

Thermometry, enthalpimetry

**BEITRAG ZUR AUFEINANDERFOLGENDEN
THERMOCHEMISCHEN BESTIMMUNG VON SiO_2
UND Al_2O_3 AUS FLUSSSAURER LÖSUNG**

*H. Strauß**, *R. Rutkowski**, *J. Brandštetr*** and *I. Sajó****

*VEB CHEMISCHE FABRIK FÄHRBRÜCKE, 9513 LANGENBACH, DDR

**TECHNISCHE UNIVERSITÄT, LEHRSTUHL FÜR CHEMIE, 66 238 BRNO, ČSSR

***EISENFORSCHUNGSINSTITUT, 1509 BUDAPEST, UNGARN

(Eingegangen am 27. Mai, 1985)

The first part of the paper gives a review of the literature dealing with thermochemical determinations of SiO_2 and Al_2O_3 in hydrofluoric acid solution. The results of experiments with constant samples weights of 700 mg SiO_2 and about 100 mg Al_2O_3 in hydrofluoric acid solution with differently combined injection reagents are discussed. The determinations were based on the analysis of precipitated sodium aluminium silicates.

The investigations revealed that combined SrCl_2/KCl solution should be used as injection reagent for determination of the Al_2O_3 and SiO_2 contents of sodium aluminium silicates in hydrofluoric acid.

In der thermochemischen Analyse stellt die aufeinanderfolgende Bestimmung von SiO_2 und Al_2O_3 eine sehr interessante Aufgabe dar, deren Lösung nicht einfach ist, aber die Realisierung der Aufgabe wirkt sich effektiv aus und ist für die Rationalisierung der Silicatanalyse von großer Bedeutung.

Die thermochemische Bestimmung von SiO_2 aus flußsaurer Lösung, dort als $[\text{SiF}_6]^{2-}$ vorliegend, nach der Fällungsreaktion



ist hier besonders angezeigt, da dieses Verfahren auch oft in Zusammenhang gebracht wird mit der Möglichkeit neben SiO_2 auch thermochemisch Al_2O_3 aus flußsaurer Lösung heraus bestimmen zu können, in welcher dieses als $[\text{AlF}_6]^{3-}$ vorliegt.

Am Anfang der Entwicklung solcher Verfahren stand die Arbeit von Sajó und Sipos [1], in welcher die Ausfällung des komplexen $[\text{AlF}_6]^{3-}$ als $\text{K}_2\text{Na}[\text{AlF}_6]$ (Elpasolith) nach



beschrieben wird. Die durch die Bildungs- und Niederschlagsreaktion verursachte Temperaturänderung wird gemessen. Bei der Bestimmung von SiO_2 und Al_2O_3 nebeneinander wird so vorgegangen, daß zu der in einer Flußsäure-Salzsäure-Mischung gelösten Probe zuerst durch Zugabe von K^+ das $[\text{SiF}_6]^{2-}$ als $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ ausgefällt wird und anschließend durch Zugabe von Na^+ das $[\text{AlF}_6]^{3-}$ als $\text{K}_2\text{Na}[\text{AlF}_6]$.

Die Anwendung dieser Verfahrensweise wird zur thermometrischen Schnellanalyse von Schamotte, Kaolin und Ton [1] beschrieben. Eine eingehende Arbeit von Mike [2] gibt Auskunft über mögliche störende Einflüsse von Begleitelementen bei der thermometrischen Analyse von Bauxiten. Strauß und Rutkowski [3] fanden, daß das Verfahren zur Analyse von gefällten Natriumaluminiumsilicaten nicht anwendbar ist.

In einer Arbeit von Lanitz [4] über die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung silicatischer Stoffe wird vorgeschlagen, die Ausfällung des $[\text{AlF}_6]^{3-}$ mit Ba^{2+} als $\text{Ba}_3[\text{AlF}_6]_2$ vorzunehmen. Obwohl so im Vergleich zur Elpasolith-Reaktion eine kleinere Temperaturänderung erhalten wird, ist die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse besser. Das Verfahren wurde zur Bestimmung von Al_2O_3 in Zement [5] und in Hochofenschlacke [6] beschrieben.

Auf der Grundlage der Ausfällung von $\text{KCa}[\text{AlF}_6]$ beschreibt Sajó [7, 8] die Bestimmung des Al_2O_3 aus flußsaurer Lösung. Bei der Bestimmung von SiO_2 und Al_2O_3 in Zement werden dabei die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten bei Bildung von $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ und $\text{KCa}[\text{AlF}_6]$ ausgenutzt, um die Bestimmung beider Komponenten nacheinander aus einer Lösung zu ermöglichen [9].

Später hat Sajó vorgeschlagen $[\text{AlF}_6]^{3-}$ mit Sr^{2+} als $\text{Sr}_3[\text{AlF}_6]_2$ auszufällen. Die Bestimmung von SiO_2 und Al_2O_3 gestaltet sich so, daß zuerst $[\text{AlF}_6]^{3-}$ als $\text{Sr}_3[\text{AlF}_6]_2$ und anschließend $[\text{SiF}_6]^{2-}$ als $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ ausgefällt werden. Die Anwendung des Verfahrens wurde bei der Präzisionsbestimmung von Al_2O_3 in Hochofenschlacke [6] eingesetzt. Es eignet sich aber auch zur Bestimmung kleiner Al-Gehalte in Messing [10] und von geringen Al_2O_3 -Mengen in gefällten Kieselsäuren [11].

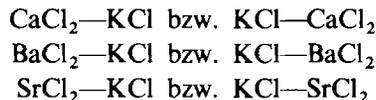
Um auf die thermochemische Bestimmung von SiO_2 und Al_2O_3 in gefällten Natriumaluminiumsilicaten einzugehen, so wurden an solchen Produkten schon Arbeiten [3, 12] vorgenommen.

Bei Anwendung der letztlich von Sajó vorgeschlagenen Arbeitsweise, zuerst Al_2O_3 -Bestimmung als $\text{Sr}_2[\text{AlF}_6]_2$ und dann SiO_2 -Bestimmung als $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ konnte bei experimentellen Untersuchungen mit Hilfe von Multifaktorenplänen nach Plakett und Burman [13] der störende Einfluß von Na_2O als der dritten Hauptkomponente von Natriumaluminiumsilicat festgestellt werden [14]. Es liegt die Vermutung nahe, daß das in der Substanz vorhandene Na_2O beim Auflösen der

Probe in Flußsäure einen Teil des Al_2O_3 als schwerlösliches $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ bindet und so der thermochemischen Bestimmung entzogen wird. Ändert man aber das Auflösen der Probe derart, daß diese zuerst mit verdünnter Salzsäure suspendiert wird und dann in Flußsäure gelöst wird, so findet die vermutliche Bildung von $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ nicht statt und eine störungsfreie aufeinanderfolgende thermochemische Bestimmung von Al_2O_3 und SiO_2 in Natriumaluminiumsilicaten [15] ist möglich.

Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten [14, 15] sollen hier die Ergebnisse von grundlegenden Versuchen mitgeteilt werden, die an konstanten Einwaagen von SiO_2 und Al_2O_3 , oder in Mischung beider, vorliegend als $[\text{SiF}_6]^{2-}$ und $[\text{AlF}_6]^{3-}$, mit verschiedenen Kombinationen von Reagenslösungen erhalten wurden. Vorzugsweise richteten sich die Einwaagen an SiO_2 und Al_2O_3 nach deren Gehalten in Natriumaluminiumsilicaten und betragen für SiO_2 700 mg und für Al_2O_3 etwa 100 mg. Darüber hinaus wurden aber auch Messungen mit anderen Konzentrationen ausgeführt, falls dies im Interesse des Erhaltes weiterer Ergebnisse lag. Zudem wurde der Einfluß von Na_2O auf die ausgelösten Reaktionen untersucht.

Folgende Kombinationen an Reagenslösungen kamen bei der Injektion in die zu analysierende Lösung zur Anwendung:



Die Temperaturänderung bzw. der Temperaturverlauf der durch die Injektion ausgelösten Reaktionen wurden in Abhängigkeit von der Zeit graphisch festgehalten und digital bestimmt.

Ziel dieser Versuche war es, durch Auswertung der Enthalpiogramme und der gemessenen Temperaturänderungen die gegenseitige Beeinflussung von SiO_2 und Al_2O_3 , auch in der Anwesenheit von Na_2O , bei deren thermochemischen Bestimmung festzustellen und daraus Erkenntnis für die Analytik abzuleiten.

Experimentelles

Geräte

Sämtliche Messungen wurden mit der Gerätekombination differential-thermo-metrisches Schnellanalysengerät Dithermanal, Typ OP 501/A (Eisenforschungsinstitut, Budapest) — DC-Milli-Pico-Meter MV 40 (VEB Präzitronek, Dresden) — Kompensationsschreiber OH-814/1 (Radelkis, Budapest) ausgeführt. Das MV 40 diente zur Verstärkung des Ausgangssignals des Dithermanals, welches vom Schreiber registriert wurde. Die Justierung des Ausschlages des Schreibers erfolgte

mit Hilfe der Kaliumdichromat-Ascorbinsäure-Standardreaktion. Die Auswertung der Enthalpiogramme erfolgte nach der Tangentenmethode.

Zur Bestimmung der Wärmekapazität der Meßzelle des Dithermanals diente ein justierter Heizwiderstand (Eisenforschungsinstitut, Budapest) in Verbindung mit dem spannungsstabilisierten Calorifer 2101 (EMG, Esztergom).

Reagenzien, Lösungen

Für die SiO_2 -Standardeinwaagen wurde reinstes, feinstvermahlendes Quarzmehl verwendet. Die Al_2O_3 -Standardlösungen mit etwa 1–2 mg Al_2O_3 /ml wurden aus $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ hergestellt und durch komplexometrischer Titration eingestellt.

Flußsäure, 38–40%; Salzsäure 1 + 1

Kaliumchloridlösung (280 g KCl/l)

Calciumchloridlösung (50 bzw. 100 g $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}/\text{l}$)

Bariumchloridlösung (gesättigt an $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)

Strontiumchloridlösung (500 g $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}/\text{l}$)

Herstellung der zu analysierenden Lösung und Durchführung der Messung.

700 mg Quarzmehl wurden in einen Auflösungskolben aus Polyäthylen gegeben, mit 18 ml Flußsäure, 38–40%, versetzt und der Auflösungskolben mit einem Steigrohr versehen. Durch Einsetzen des Kolbens in ein siedendes Wasserbad wurde nach 30 min die Auflösung des Quarzmehls verlustfrei erreicht. Nach Abkühlung wurden 40 ml Salzsäure, 1 + 1, sowie die Al_2O_3 -Standardlösung zugegeben, der Kolben wieder mit dem Steigrohr verschlossen und die Mischung nochmals 30 min im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung in einen 200 ml Plastemaßkolben übergeführt, mit Wasser verdünnt, auf die Meßtemperatur von 25 °C eingestellt, zur Marke aufgefüllt und die Lösung in den Meßbecher gegeben.

Die Injektionspipetten wurden immer wie folgt gefüllt: Pipette 1 und 2 mit je 10 ml Erdalkalilösung und Pipette 3 mit 14 ml Kaliumchloridlösung. Diese Verfahrensweise wurde gewählt um zu sichern, daß sich alle in der Meßzelle gemessenen und registrierten Temperaturänderungen auf ein Gesamtvolumen von 234 ml beziehen, unabhängig davon, ob bei einem Versuch jeweils alle drei Pipetten durch Injektion entleert wurden. Damit wurde erreicht, daß die gewonnenen Ergebnisse untereinander ohne Korrektur des Volumens der zu analysierenden Lösung verglichen werden konnten und so die Auswertung der Meßergebnisse vereinfacht wurde.

Die Reagensinjektionen wurden manuell ausgelöst und die Ablesung der Temperaturänderung erfolgte als deren Maximum am Digitalvoltmeter des Dithermanals. Parallel dazu wurde der Temperaturverlauf mit dem Kompensa-

tionsschreiber registriert. Eine jeweils darauffolgende Reagensinjektion war vom Verlauf der Nachperiode der vorangegangenen Injektion abhängig.

Da die benutzten Injektionslösungen nicht verdünnungswärmefrei waren, wurde von jeder Reagenskombination deren Verdünnungswärme gemessen. Alle Temperaturänderungen waren exotherm, auch die der Verdünnungswärmen. In der Regel wurde von jedem Versuch eine 4-fach Messung ausgeführt. Die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse war gut, auf Ausnahmen wird verwiesen.

Ergebnisse und Diskussion

Reagenskombination Calciumchlorid/Kaliumchlorid bzw. Kaliumchlorid/Calciumchlorid

Aus Vorversuchen zur Bestimmung der Verdünnungswärme wurde festgestellt, daß bei Anwendung von konzentrierten CaCl_2 -Lösungen, z. B. $500 \text{ g CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O/l}$, sich sofort nach Injektion dieser ein Niederschlag (CaF_2) bildet. Daher ist die Konzentration herabzusetzen. Als geeignet erwies sich eine Reagenslösung mit $50 \text{ g CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O/l}$.

Liegt in der zu analysierenden Lösung Al_2O_3 als $[\text{AlF}_6]^{3-}$ vor, so erhält man nach Injektion der CaCl_2 -Lösung eine geringe Temperaturerhöhung. Die nachfolgende Injektion der KCl-Lösung führt zu einem Stufenenthalpiogramm (Bild 1). Der Verlauf der in Bild 1 dargestellten Temperaturänderungen sollte sich nach [7, 8] wie folgt erklären lassen:

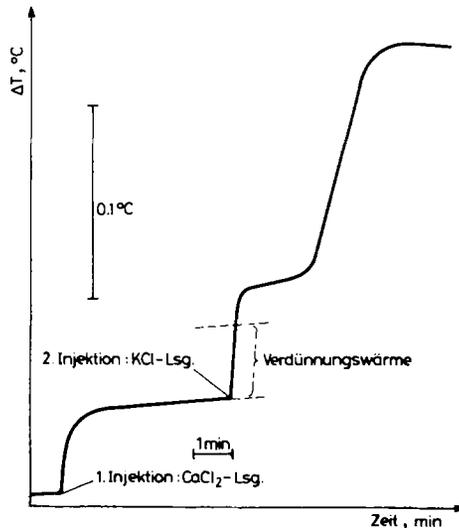


Abb. 1 Enthalpiogramm von 103,3 mg Al_2O_3

Die nach Zugabe der CaCl_2 -Lösung beobachtete Temperaturerhöhung besteht aus der Verdünnungswärme sowie Bildungswärme eines löslichen Calciumaluminiumfluoro-Komplexes. Die Injektion der KCl -Lösung ergibt in der 1. Stufe deren Verdünnungswärme sowie die Bildungswärme des $\text{KCa}[\text{AlF}_6]$, der nach etwa 2 min in der 2. Stufe der Hauptanteil der Temperaturerhöhung als Niederschlagswärme des $\text{KCa}[\text{AlF}_6]$ folgt.

Bei Vorliegen von nur SiO_2 als $[\text{SiF}_6]^{2-}$ beobachtet man nach Injektion der CaCl_2 -Lösung eine geringe Temperaturänderung (Verdünnungswärme), um dann nach Injektion der KCl -Lösung die für die $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ -Bildung und Ausfällung typische große Temperaturerhöhung (Bild 2) zu erhalten nach

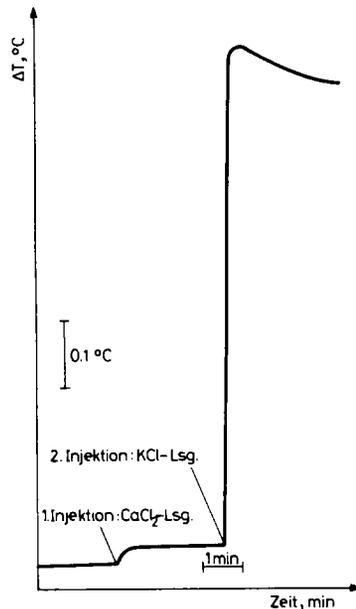


Abb. 2 Enthalpiogramm von 700,0 mg SiO_2

Sind in der zu analysierenden Lösung $(\text{AlF}_6)^{3-}$ und $[\text{SiF}_6]^{2-}$ nebeneinander enthalten, so wird nach Injektion der CaCl_2 -Lösung eine geringe Temperaturänderung gefunden, der nach Injektion der KCl -Lösung die $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ -Temperaturerhöhung folgt. Beobachtet man dann den Verlauf der Nachperiode des Enthalpiogramms, so zeigt sich nach etwa 5 min eine weitere Stufe, deren Ausbildung nach 1–2 min abgeschlossen ist (Bild 3). Diese Nachreaktion wird verursacht durch die Bildung des $\text{KCa}[\text{AlF}_6]$, deren Reaktionsbeginn gegenüber Bild 1 verzögert ist. Es

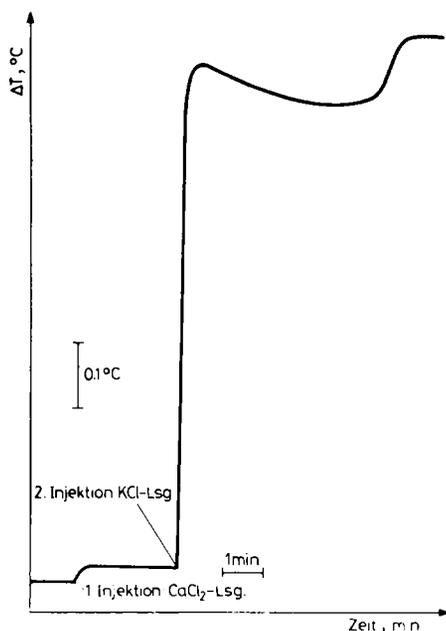


Abb. 3 Enthalpiogramm von 700,0 mg SiO_2 und 103,3 mg Al_2O_3

wird aber auch unter diesen Bedingungen nach Injektion der KCl-Lösung die in Bild 1 erhaltene 1. Stufe nicht mehr beobachtet.

Die Höhe der Temperaturänderung der Nachreaktion ist aber vom Al_2O_3 -Gehalt der zu analysierenden Lösung abhängig, wie sich aus Messungen mit abgestuften Al_2O_3 -Zugaben (Bild 4) zeigen läßt. Bei der Registrierung der Al_2O_3 -Stufe wurde sofort nach Überschreiten des Maximums der $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ -Stufe eine größere Empfindlichkeit gewählt, damit die Stufenausbildung deutlicher dargestellt werden kann.

Der Verlauf der Enthalpiogramme läßt folgendes erkennen: 1. Die für die abgestuften Al_2O_3 -Zugaben festgestellten Temperaturänderungen ergeben in deren Höhe bei den hier vorgenommenen Messungen keine lineare Abhängigkeit und 2. ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Ausbildung der Stufen unterschiedlich groß und zeigt die Tendenz, daß größere Al_2O_3 -Zugaben längere Reaktionszeiten ergeben.

Diese Beobachtungen stehen im direkten Zusammenhang mit den von Sajó und Sipos gemachten Angaben über die Bestimmung von Al_2O_3 in Produkten der Zementindustrie [9]. Dort wird weiter auch die Möglichkeit erörtert durch einen optimalen KCl-Überschuß die Kinetik der Bildung von $\text{KCa}[\text{AlF}_6]$ so einzustellen, daß die zur $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ und $\text{KCa}[\text{AlF}_6]$ -Bildung gehörenden Temperaturänderungen

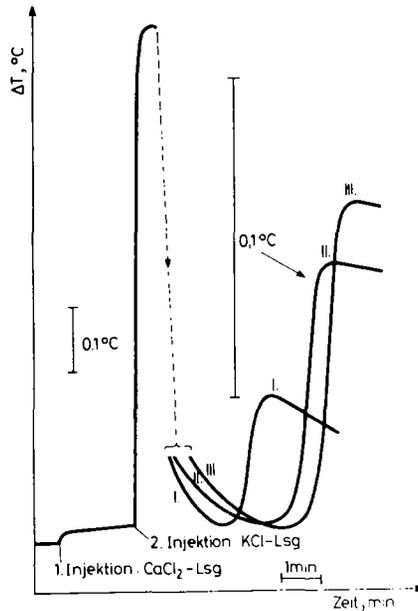


Abb. 4 Enthalpiogramme von 700,0 mg SiO₂ und 52,3 mg Al₂O₃ (I); 700,0 mg SiO₂ und 78,4 mg Al₂O₃ (II); 700,0 mg SiO₂ und 104,6 mg Al₂O₃ (III)

zeitlich weit genug auseinander liegen, um eine getrennte Auswertung der beiden Temperaturänderungen zu ermöglichen. Zu beachten ist, daß der Überschuß an KCl z. B. bei der Analyse von Substanzen mit sehr viel SiO₂ neben wenig Al₂O₃ in Gegenwart von Ca²⁺ schon durch die K₂[SiF₆]-Bildung derart verringert wurde, daß sich Auswirkungen auf die Kinetik der KCa[AlF₆]-Bildung ergeben können.

Weiter ist zu berücksichtigen, daß andere anwesende Komponenten wie Na₂O ebenfalls Einfluß nehmen. Messungen ergaben, daß bei Anwesenheit von Na₂O sich die zur KCa[AlF₆]-Reaktion gehörende Stufe schneller ausbildet, aber eine geringere Höhe aufwies. Anwesendes Na₂O kann [AlF₆]³⁻ als Na₃[AlF₆] binden oder es bildet sich bei der vorangegangenen Injektion von KCl-Lösung teilweise schwerlösliches K₂Na[AlF₆], so daß die Temperaturänderung der CaK[AlF₆]-Reaktion vermindert wird. Am Beispiel einer Analyse der Probe eines Natriumaluminiumsilicates mit 649 mg SiO₂, 82 mg Al₂O₃ und 62 mg Na₂O kann dies gezeigt werden. Unmittelbar nach Überschreiten des Maximums der K₂[SiF₆]-Bildung beginnt sich sofort die Al₂O₃-Stufe zu entwickeln, die aber in ihrer Höhe deutlich hinter der der 78 mg Al₂O₃-Stufe (Bild 4) zurückbleibt (Bild 5).

Injiziert man in die [AlF₆]³⁻ haltige Lösung zuerst die KCl-Lösung und dann die CaCl₂-Lösung, so erhält man ebenfalls das in Bild 1 gezeigte stufenförmige Enthalpiogramm der KCa[AlF₆]-Bildung mit praktisch der gleichen Tempera-

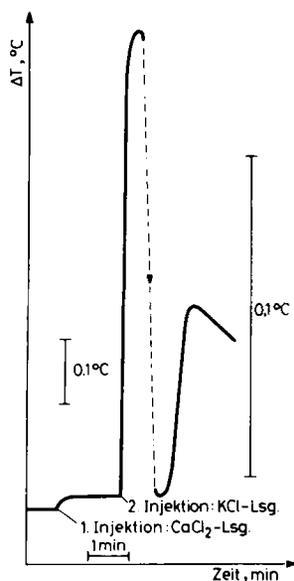


Abb. 5 Enthalpiogramm von 1000 mg Natriumaluminiumsilicat mit 649 mg SiO_2 , 82 mg Al_2O_3 und 62 mg Na_2O

turänderung. Verschiebungen der Stufenhöhen werden durch umgekehrt auftretende Verdünnungswärmen hervorgerufen.

Liegen $[\text{AlF}_6]^{3-}$ und $[\text{SiF}_6]^{2-}$ nebeneinander vor und es wird zuerst die KCl-Lösung und dann die CaCl_2 -Lösung injiziert, so kommt gegenüber dem in Bild 3 gezeigten Enthalpiogramm die $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ -Stufe signifikant höher an.

Werden KCl- und CaCl_2 -Lösung in die $[\text{AlF}_6]^{3-}$ enthaltende Lösung gleichzeitig eingespritzt, so wird das in Bild 6 dargestellte Stufenenthalpiogramm erhalten. Dabei wurde festgestellt, daß die zur Injektion vorgesehene Menge CaCl_2 -Lösung in ihrer Kapazität für die Bestimmung von etwa 100 mg Al_2O_3 begrenzt ist und bei höheren Al_2O_3 -Mengen mehr Ca^{2+} anzuwenden sind.

Über einen Bereich von 26 bis 155 mg Al_2O_3 und gleichzeitiger Injektion von KCl- und CaCl_2 -Lösung wurden Messungen vorgenommen aus den resultierenden digitalen Meßwerten wurde berechnet für die gegebenen Versuchsbedingungen der Regressionskoeffizient $b_x = 1,518 \text{ Digit} = 1,518 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ/\text{mg Al}_2\text{O}_3$. Für $\Delta H_{25^\circ\text{C}}$ der Bildung und Ausfällung von $\text{KCa}[\text{AlF}_6]$ wurden $-151 \text{ kJ/Mol Al}_2\text{O}_3$ gefunden.

Reagenskombination Bariumchlorid/Kaliumchlorid bzw.
Kaliumchlorid/Bariumchlorid

In der zu analysierenden Lösung mit nur $[\text{AlF}_6]^{3-}$ erhält man nach Injektion der BaCl_2 -Lösung auf Grund der Bildung und Fällung von $\text{Ba}_3[\text{AlF}_6]_2$ eine sofortige

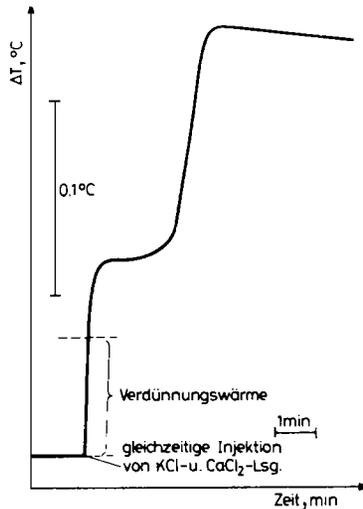
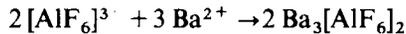


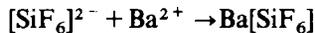
Abb. 6 Enthalpiogramm von 103,3 mg Al_2O_3

Temperaturänderung nach



Das Enthalpiogramm zeigt eine gut ausgebildete auswertbare Stufe. Die nachfolgende Injektion einer 2. BaCl_2 -Menge ergibt, daß die Reaktion bei Vorliegen von 99,2 mg Al_2O_3 nach der Injektion der 1. BaCl_2 -Menge quantitativ verlaufen ist. Die Injektion der KCl -Lösung ergibt dann nur deren Verdünnungswärme.

Liegen 700 mg SiO_2 in Form von $[\text{SiF}_6]^{2-}$ vor, zeigt, das Enthalpiogramm nach Injektion der BaCl_2 -Lösung und kurzer Verzögerung eine Temperaturänderung, die auf die Bildung und Fällung von $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$ nach



zurückzuführen ist.

Unter den gegebenen Versuchsbedingungen wurde im Bereich von 600 bis 900 mg SiO_2 der Bildung und Fällung von BaSiF_6 für $\Delta H_{25^\circ\text{C}} - 25,3 \text{ kJ/Mol SiO}_2$ gefunden. Somit beträgt diese Enthalpieänderung nur etwa 40% der Bildungs- und Fällungswärme von $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ ($\Delta H_{25^\circ\text{C}} = -63,5 \text{ kJ/Mol SiO}_2$). Zudem läuft die Reaktion langsamer ab. Das Maximum wird nach etwa 3 min erhalten (Bild 7).

Abgestufte Einwaagen von 100, 200 und 400 mg SiO_2 ergeben in den resultierenden Enthalpiogrammen unterschiedliche Verläufe, wobei die Bildung und Ausfällung von $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$ zur niedrigsten Einwaage hin immer langsamer und unvollständiger verläuft, indem nach 5 min die Reaktion noch nicht abgeschlossen ist (Bild 7).

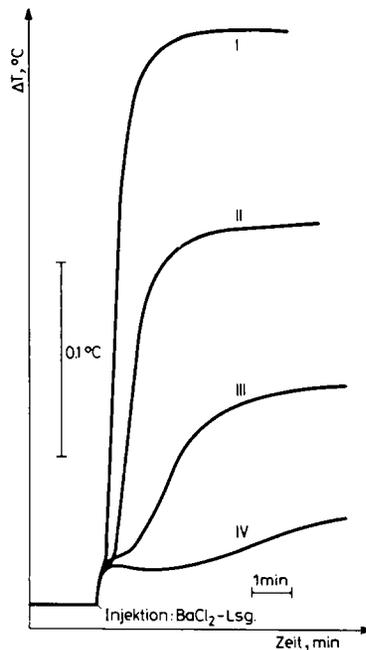


Abb. 7 Enthalpiogramme von 700,0 mg SiO₂ (I); 400,0 mg SiO₂ (II); 200,0 mg SiO₂ (III); 100,0 mg SiO₂ (IV)

Sind $[\text{AlF}_6]^{2-}$ und $[\text{SiF}_6]^{2-}$ in der zu analysierenden Lösung nebeneinander vorhanden, so ist das resultierende Enthalpiogramm wie folgt zu bewerten. Nach Injektion der BaCl₂-Lösung wird ein schwach ausgebildetes Stufendiagramm erhalten. Die 1. Stufe entspricht der Bildung und Fällung von Ba₃[AlF₆]₂, die 2. Stufe der von Ba[SiF₆], die aber nicht quantitativer verläuft wegen Unterschub an BaCl₂-Reagens. Die anschließende Injektion der KCl-Lösung ergibt die typische Stufe der K₂[SiF₆]-Bildung und -Fällung des noch nicht von Ba²⁺ gebundenen $[\text{SiF}_6]^{2-}$ (Bild 8). Werden abgestufte Al₂O₃-Mengen vorgelegt, ergeben sich entsprechend unterschiedliche Stufenhöhen für Ba₃[AlF₆]₂. Verändert man das Verhältnis Al₂O₃ zu SiO₂ drastisch, indem in der zu analysierenden Lösung z. B. 100 mg Al₂O₃ und 100 mg SiO₂ enthalten sind, so wird bei der Injektion der BaCl₂-Lösung eine Temperaturänderung gefunden, die auch vorher bei 100 mg Al₂O₃ gefunden wurde und SiO₂ reagiert auch noch nicht nach 10 min, da die restliche BaCl₂-Menge dazu nicht ausreicht. Die nachfolgende Einspritzung von KCl-Lösung ergibt dann die K₂[SiF₆]-Stufe.

Werden nun die Injektionsreagenzien in der umgekehrten Reihenfolge zugesetzt, also 1. Injektion mit KCl-Lösung und 2. Injektion mit BaCl₂-Lösung, so werden folgende Versuchsergebnisse erhalten: Bei Vorliegen von $[\text{AlF}_6]^{3-}$ allein wird nach Injektion der KCl-Lösung eine Temperaturänderung nicht festgestellt. Offensicht-

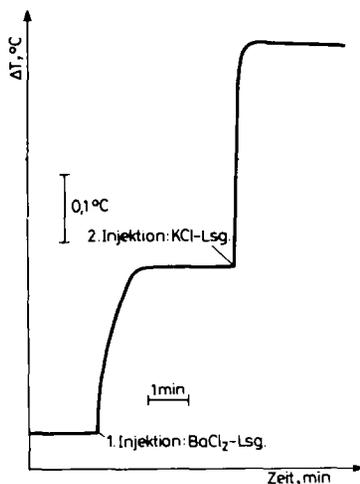


Abb. 8 Enthalpiogramm von 700,0 mg SiO_2 und 99,2 mg Al_2O_3

lich reagieren $[\text{AlF}_6]^{3-}$ und K^+ unter diesen Versuchsbedingungen nicht. Nach Injektion der BaCl_2 -Lösung entwickelt sich sofort das Enthalpiogramm aus Bildung und Fällung von $\text{Ba}_3[\text{AlF}_6]_2$. Liegen $[\text{AlF}_6]^{3-}$ und $[\text{SiF}_6]^{2-}$ nebeneinander vor, so entwickelt sich nach Injektion der KCl -Lösung die $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ -Stufe. Die nachfolgende Injektion der BaCl_2 -Lösung bewirkt die $\text{Ba}_3[\text{AlF}_6]_2$ -Stufe, die aber nur um 18% niedriger liegt als die der Messung von $[\text{AlF}_6]^{3-}$ allein.

Sind neben $[\text{AlF}_6]^{3-}$ und $[\text{SiF}_6]^{2-}$ noch zusätzlich 50 mg Na_2O in der zu analysierenden Lösung enthalten, so ist die SiO_2 -Stufe signifikant höher, während die Al_2O_3 -Stufe um weitere 12% verringert wird. Der Einfluß von Na_2O ist auch hier wieder deutlich erkennbar. Die Erhöhung der SiO_2 -Stufe könnte in Verbindung gebracht werden mit einer sich unvollständig abspielenden $\text{K}_2\text{Na}[\text{AlF}_6]$ -Fällung, die Erniedrigung der Al_2O_3 -Stufe könnte durch bereits umgesetztes $[\text{AlF}_6]^{3-}$ verursacht werden oder auch durch eine Bildung von $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ bereits bei der Herstellung der zu analysierenden Lösung.

Zur besseren Übersicht sind die bei den einzelnen Injektionen gemessene Digitalwerte in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Durch Messungen über den Bereich von 50 bis 198 mg Al_2O_3 errechnete sich aus den digitalen Werten der Regressionskoeffizient $b_x = 0,932$ Digit = $0,932 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ/\text{mg Al}_2\text{O}_3$. Für $\Delta H_{25^\circ\text{C}}$ der Bildung und Fällung von $\text{Ba}_3[\text{AlF}_6]_2$ wurden $-97 \text{ kJ/Mol Al}_2\text{O}_3$ gefunden.

Reagenskombination Strontiumchlorid/Kaliumchlorid bzw.
Kaliumchlorid/Strontiumchlorid

Bei allen Versuchen wurde die Injektion der SrCl_2 -Lösung aufeinanderfolgend

Tabelle 1 Zusammenstellung der digitalen Meßwerte für die Reagenzkombination BaCl₂/KCl bzw. KCl/BaCl₂ (1 Digit = 1 · 10⁻³ °C)

Injektion	Verdün-	99,2 mg	700,0 mg	99,2 mg	99,2 mg
	nungswärme	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
				700,0 mg	700,0 mg
				SiO ₃	SiO ₃
					50,0 mg
					Na ₂ O
	Digit	Digit	Digit	Digit	Digit
BaCl ₂ /KCl			+ 265 bis + 291	+ 250 bis + 274	---
1. Injektion:			(Ba[SiF ₆]-	(Ba ₃ [AlF ₆] ₂ -	
BaCl ₂ -			Bildung)	u. Ba[SiF ₆]-	
Lösung	+ 20	+ 116		Bildung)	
2. Injektion:					
BaCl ₂ -					
Lösung	+ 18	+ 17	+ 12	—	—
3. Injektion:				+ 340 bis + 360	
KCl-Lösung	+ 43	+ 39	+ 13	(Rest	—
				[K ₂ SiF ₆])	
KCl/BaCl ₂					
1. Injektion:					
KCl-Lösung	+ 53	+ 51	+ 835	+ 841	+ 857
2. Injektion:					
BaCl ₂ -					
Lösung	+ 17	+ 108	+ 6	+ 89	+ 75

zweimal vorgenommen, um Kenntnisse zu gewinnen über den quantitativen Verlauf der vorangegangenen Bildung und Fällung von Sr₃[AlF₆]₂ und über die Höhe der sogenannten Nachreaktionsverdünnungswärme.

Bei Vorliegen von [AlF₆]³⁻ allein erfolgt nach Injektion der 1. Menge SrCl₂-Lösung die Bildung und Fällung von Sr₃[AlF₆]₂. Die dazugehörige Temperaturänderung erreicht rasch ihr Maximum. Die Injektion der 2. Menge SrCl₂-Lösung ergibt nur die Nachreaktionsverdünnungswärme und zeigt, daß mit der Injektion der 1. Menge SrCl₂-Lösung die Reaktion quantitativ verlaufen ist.

Liegt in der zu analysierenden Lösung nur [SiF₆]²⁻ vor, so sind bei den SrCl₂-Injektionen keine signifikanten Temperaturänderungen zu beobachten, die eine Bildung und Fällung von Sr[SiF₆] oder SrF₂ anzeigen würden. Aus der nachfolgenden Injektion von KCl-Lösung resultiert die typische K₂[SiF₆]-Temperaturänderung.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von $[\text{AlF}_6]^{3-}$ und $[\text{SiF}_6]^{2-}$ und zudem noch 50 mg Na_2O werden nach den Injektionen der SrCl_2 -Lösung und dann der KCl -Lösung wiederum die erwarteten Temperaturänderungen erhalten. Der Verlauf der Enthaltogramme zeigt keine Besonderheiten. Die Werte für $\text{Sr}_3[\text{AlF}_6]_2$ fallen aber signifikant niedriger aus, indem nur 90% der Digitausbeute erhalten werden gegenüber der Messung von $[\text{AlF}_6]^{3-}$ allein. Hervorzuheben ist, daß unter diesen Versuchsbedingungen dann die weitere zusätzliche Anwesenheit von 50 mg Na_2O keinen Einfluß auf die Höhe der Temperaturänderung hat.

Bei der umgekehrten Arbeitsweise, also zuerst Injektion der KCl -Lösung und dann Injektion der SrCl_2 -Lösung, liegen die gemessenen Temperaturänderungen in der Höhe und in der Tendenz anders. Für $[\text{SiF}_6]^{2-}$ werden grundsätzlich größere Temperaturänderungen erhalten, einmal für $[\text{SiF}_6]^{2-}$ allein und dann ansteigend bei zusätzlicher Anwesenheit von Na_2O . Dagegen wird bei den Temperaturände-

Tabelle 2 Zusammenstellung der digitalen Meßwerte für die Reagenskombination SrCl_2/KCl bzw. KCl/SrCl_2 (1 Digit = $1 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$)

Injektion	Verdünnungswärme	99,2 mg	700,0 mg	99,2 mg	99,2 mg
		Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Al_2O_3
		99,2 mg	700,0 mg	700,0 mg	50,0 mg
		Al_2O_3	SiO_2	SiO_2	Na_2O
	Digit	Digit	Digit	Digit	Digit
SrCl_2/KCl					
1. Injektion:					
SrCl_2 -Lösung	+ 19	+ 159	+ 3	+ 144	+ 142
2. Injektion:					
SrCl_2 -Lösung	+ 14	+ 17	+ 3	+ 5	+ 4
3. Injektion:					
KCl -Lösung	+ 45	+ 38	+ 782	+ 777	+ 776
KCl/SrCl_2					
1. Injektion:					
KCl -Lösung	+ 48	+ 53	+ 835	+ 839	+ 857
2. Injektion:					
SrCl_2 -Lösung	+ 15	+ 146	+ 5	+ 121	+ 102
3. Injektion:					
SrCl_2 -Lösung	+ 13	+ 14	+ 5	+ 3	+ 3

rungen der $[\text{AlF}_6]^{3-}$ -Reaktionen eine sukzessive Verringerung festgestellt. Bei Anwesenheit von $[\text{SiF}_6]^{2-}$ werden nur 83% und bei zusätzlicher Anwesenheit von Na_2O nur 70% der ursprünglichen Digitalausbeute gegenüber der Reaktion mit $[\text{AlF}_6]^{3-}$ allein erreicht. Die Gründe hierfür dürften die gleichen sein wie bei den KCl/BaCl_2 -Versuchen diskutiert.

Die bei den einzelnen Reaktionen gemessenen Digitalwerte wurden in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Versuchsreihe KCl/SrCl_2 zeigt Übereinstimmung mit den Versuchen der Reihe KCl/BaCl_2 einmal bei den SiO_2 -Werten in deren absoluten Größen und zum anderen bei den Al_2O_3 -Werten im relativen Verhältnis und in der Tendenz deren Abfalls.

Im Bereich von 50 bis 198 mg Al_2O_3 ergab die Berechnung der digitalen Meßwerte den Regressionskoeffizienten $b_x = 1,362 \text{ Digit} = 1,362 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ/\text{mg Al}_2\text{O}_3$. Für $\Delta H_{25} \text{ }^\circ\text{C}$ der Bildung und Fällung von $\text{Sr}_3[\text{AlF}_6]_2$ wurden $-138 \text{ kJ}/\text{Mol Al}_2\text{O}_3$ erhalten.

Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpie

Von den in dieser Arbeit besprochenen und untersuchten Reaktionen wurden deren molare Reaktionsenthalpie berechnet nach Bestimmung der Wärmekapazität der Meßzelle durch die elektrische Methode in der Nachreaktionslösung und Verwendung des Regressionskoeffizienten b_x der jeweiligen Reaktion [16, 17]. Die Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt und gelten nur für das gegebene Reaktionsmedium.

Tabelle 3 $\Delta H_{25} \text{ }^\circ\text{C}$ -Werte der aufgeführten Reaktionen

Reaktion	$\Delta H_{25} \text{ }^\circ\text{C}$ [kJ/Mol]
$[\text{AlF}_6]^{3-} + 2\text{K}^+ + \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}_2\text{Na}[\text{AlF}_6]$	- 217
$[\text{AlF}_6]^{3-} + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{KCa}[\text{AlF}_6]$	- 151
$2[\text{AlF}_6]^{3-} + 3\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Ba}_3[\text{AlF}_6]_2$	- 97
$2[\text{AlF}_6]^{3-} + 3\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Sr}_3[\text{AlF}_6]_2$	- 138
$[\text{SiF}_6]^{2-} + 2\text{K}^+ \rightarrow \text{K}_2[\text{SiF}_6]$	- 63,5
$[\text{SiF}_6]^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Ba}[\text{SiF}_6]$	- 25,3

Schlußfolgerungen

Aus den Versuchen und Messungen ist der Schluß zu ziehen, daß in gefällten Natriumaluminiumsilicaten die Komponenten SiO_2 und Al_2O_3 nach dem von Sajó vorgeschlagenen Verfahren bestimmbar sind, indem zuerst durch Injektion von SrCl_2 -Lösung das Al_2O_3 und dann durch Injektion von KCl -Lösung das SiO_2

ermittelt wird. Der Störeinfluß von Na^+ -Ionen ist bei dieser Arbeitsweise minimiert. Die in Tabelle 2 enthaltenen Meßwerte zeigen aber auch, daß die Eichgeraden für Al_2O_3 und SiO_2 in Gegenwart beider für den interessierenden Konzentrationsbereich aufzustellen sind. Die hier gewonnenen Ergebnisse dienen zur Ausarbeitung einer Analysenvorschrift, deren Ausführung in [15] publiziert wurde und die sich in der Betriebsanalytik bewährt hat.

Die Reagenzkombination BaCl_2/KCl bzw. KCl/BaCl_2 bietet nur begrenzte Voraussetzungen für die Bestimmung von SiO_2 und Al_2O_3 in Natriumaluminiumsilikaten. Bei der Kombination BaCl_2/KCl müßte die BaCl_2 -Menge auf den zu erwartenden Al_2O_3 -Wert genau abgestimmt sein, damit ein großer Überschuß an Ba^{2+} nicht zur sofortigen anschließenden Ausfällung von $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$ führt, welches dann der $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ -Reaktion fehlen würde. Bei der Kombination KCl/BaCl_2 zeigt sich eine signifikante Störung durch die Na_2O -Komponente.

Die Verwendung der Reagenzkombination CaCl_2/KCl bzw. CaCl_2/KCl auf die Analyse von Natriumaluminiumsilikaten läßt zunächst nur Ansatzpunkte erkennen. Die Bestimmung von SiO_2 und Al_2O_3 durch gleichzeitige Injektion von CaCl_2 und KCl und aus den resultierenden Verlauf der Temperaturänderung erfordert genaue Kenntnis der Kinetik der $\text{KCa}[\text{AlF}_6]$ -Bildung und -Fällung und dem Einfluß des KCl -Überschusses sowie der Na_2O -Komponente auf die Reaktion.

Literatur

1. I. Sajó und B. Sipos, *Tonind-Ztg.*, 92 (1968) 88.
2. M. Mike, *Hung. Sci. Instruments*, 28 (1973) 47.
3. H. Strauß und R. Rutkowski, *Plaste und Kautschuk*, 21 (1974) 30.
4. I. Lanitz, *Ingenieurarbeit 1971*, Ingenieurschule für Elektrotechnik und Keramik, Hermsdorf.
5. J. Brandštetr, D. Funke, P. Rovnanikova und I. Sajó, *Silikattechnik*, 31 (1980) 47.
6. I. Sajó, *Hung. Sci. Instruments*, 51 (1981) 1.
7. I. Sajó, *J. Thermal Anal.*, 1 (1969) 349.
8. I. Sajó und B. Sipos, *Proceedings of the III. Analytical Conference*, Budapest, 1970, Bd. II. 417.
9. I. Sajó und B. Sipos, *Bull. Soc. Franc. Ceram.*, 3 (1970) 3.
10. I. Sajó und J. Brandštetr, *Thermochim. Acta*, 37 (1980) 325.
11. H. Strauß und R. Rutkowski, nichtveröffentlichte Ergebnisse.
12. H. Strauß und R. Rutkowski, *Plaste und Kautschuk*, 21 (1974) 662.
13. R. L. Plackett und I. P. Burman, *Biometrika*, 33 (1945) 305.
14. H. Strauß und R. Rutkowski, *Vortrag, II. Seminar für Thermometrie*, Budapest, 1980.
15. H. Strauß, R. Rutkowski, J. Brandštetr und I. Sajó, *Silikattechnik*, 34 (1983) 280.
16. K. Doering, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 258 (1972) 177.
17. J. Huleja, J. Brandštetr und E. Rovnanik, *Bull. Techn. Univ., Brno*, 1974, No. 1-4., 135.

Zusammenfassung — Die vorliegende Arbeit gibt eingangs einen Überblick von Publikationen, die sich mit der thermochemischen Bestimmung von SiO_2 und Al_2O_3 aus flußsaurer Lösung befassen. Davon ausgehend werden Versuche beschrieben und Ergebnisse diskutiert, die mit konstanten Einwaagen von 700 mg SiO_2 und etwa 100 mg Al_2O_3 aus flußsaurer Lösung und verschiedenen Kombinationen von Injektionsreagenzien erhalten wurden und die auf die Belange der Analyse von gefällten Natriumaluminiumsilicaten abgestimmt waren. Die vorgenommenen Untersuchungen führen zu dem Schluß, daß Al_2O_3 und SiO_2 in Natriumaluminiumsilicaten aus flußsaurer Lösung mit der Injektionsreagenzkombination SrCl_2/KCl bestimmt werden sollten.

Резюме — В первой части статьи приводится обзор литературных данных, касающихся термохимического определения двуокиси кремния и окиси алюминия в растворе фтористоводородной кислоты. Обсуждены результаты экспериментов, проведенных с постоянным весом двуокиси кремния (700 мг) и окиси алюминия (около 100 мг) в фтористоводородной кислоте, но с различной комбинацией инжестируемых реагентов. Определения основаны на анализе осажденных натрийалюминиевых силикатов. Исследования показали, что комбинированный раствор $\text{SrCl}_2\text{--KCl}$ может быть использован в качестве инъекционного реагента для определения двуокиси кремния и окиси алюминия в виде натрийалюминиевых силикатов в фтористоводородной кислоте.