

## THERMOMETRISCHE BESTIMMUNG KLEINER MENGEN VON ALUMINIUM IN MESSING

ISTVÁN SAJÓ

*Eisenforschungsinstitut, Budapest (Ungarn)*

JIŘÍ BRANDŠTETR

*Lehrstuhl für Chemie, Technische Hochschule Brno, Brno (ČSSR)*

(Eingegangen am 8 November 1979)

### ABSTRACT

For rapid thermometric determination of aluminium, the precipitation reaction of hexafluoroaluminate with strontium chloride solution was used. The specific conditions in acid solution and the reasonable value of the heat of reaction allows small amounts of aluminium to be determined in brass, even in the presence of hexafluorosilicate anions.

### ZUSAMMENFASSUNG

Durch Auffinden von spezifischen Bedingungen für die Reaktion von Aluminium mit Strontiumsalz in verdünnter Fluorwasserstoffsäure und durch eine ausreichende molare Reaktionsenthalpie steht eine sehr schnelle und genaue Bestimmungsmethode auch für kleine Aluminiummengen in Messing zur Verfügung, die sich bei entsprechender Anpassung auch für die Analyse anderer Stoffe einsetzen lässt.

### EINLEITUNG

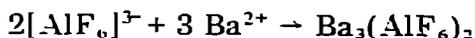
Die Bestimmung von kleinen Aluminiummengen in verschiedenen Metall-Legierungen stellte lange Zeit ein schwieriges Problem dar. Erst mit der Einführung der Atomabsorptionsspektrometrie wurde ein wesentlicher Fortschritt bei der Bestimmung kleiner und mittlerer Mengen zahlreicher Elemente (Aluminium eingeschlossen) in verschiedenen Materialien erreicht, wenngleich auch diese Bestimmungen nicht problemlos sind.

Zur thermometrischen Bestimmung von Aluminium wurden einige geeignete Reaktionen benutzt [1,2], die jedoch verschiedene Nachteile aufweisen [3]. Meistens handelt es sich um Vorschriften, die für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bestimmung in Gesteinsrohstoffen ausgearbeitet wurden [4–12].

In der thermometrischen Analyse finden vorzugsweise spezifische Reaktionen Verwendung bzw. solche, die durch Anpassung der Reaktionsbedingungen spezifisch gestaltet werden können [13].

Eine dieser Reaktionen ist die Fällung von Aluminium in Form des kom-

plexen Hexafluoroaluminats mit Bariumsalzen aus salz- und flusssäurer Lösung nach



Diese Bestimmung wurde für die Bestimmung von Aluminium in verschiedenen Silikaten entworfen [14], die nur mittlere  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{CaO}$ -Mengen enthalten.

Bei grösserem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt erfolgt unmittelbar oder etwas verzögert die  $\text{BaSiF}_6$ -Ausfällung, bei höheren Ca-Konzentrationen tritt Störung durch Bildung des komplexen, aber etwas löslichen Kalziumfluoroaluminats auf. Daher müssen bei Bestimmung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Portlandzementen und Klinkern zuerst die Sesquioxide (zusammen mit einem bestimmten Teil von  $\text{SiO}_2$ ) mit Ammoniak ausgefällt und von den grossen Ca-Mengen abfiltriert werden [15]. Später [16] wurde für die Ausfällung des Fluoroaluminats in Anwesenheit einer grösseren Kieselsäuremenge als thermometrisches Verfahren Strontiumchloridlösung als Reagens vorgeschlagen, besonders wegen eines grösseren Löslichkeitsunterschiedes zwischen  $\text{Sr}_3[\text{AlF}_6]_2$  und  $\text{Sr}[\text{SiF}_6]$ . Diese praktisch spezifische Reaktion hat sehr gute Anwendungsmöglichkeiten für die thermometrische Bestimmung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Silikaten, Eisen und Metall-Legierungen.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### *Lösungen und Reagenzien*

#### *Aluminiumstandardlösungen*

(a) 2,000 g metallisches Aluminium z.A. werden in 30 ml Salzsäure (1 + 1) in der Wärme gelöst und zu 2 l verdünnt. 1 ml entspricht 1 mg Al.

(b) Andernfalls ist eine äquivalente Menge kristallisiertes Aluminiumnitrat z.A. zu lösen und der genaue Al-Gehalt gravimetrisch oder komplexometrisch zu bestimmen.

#### *Reagenslösung*

60 g  $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 24 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  löst man in 110 ml Wasser unter Zusatz von 16 ml verdünnter Salzsäure (1 + 1). Wenn die Verdünnungswärme des Reagens schwach exotherm ist, erhöht man die Höhe der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Zugabe.

Messing mit Al-Gehalt kleiner 0,01%, verdünnte Salzsäure (1 + 1), verdünnte Flusssäure (1 + 1), verdünnte Salpetersäure (1 + 1).

### *Geräte und Apparatur*

Ein Dithermanal-Gerät (Vaskut, Budapest), mit Mess- und Vergleichszelle, wurde durch eine Programmierungseinheit EMG mit Quarzuhr zu einem Tischrechner EMG 666 mit Ausdrucker gekoppelt. Diese Einrichtung erlaubt den Messvorgang auf einen Träger zu programmieren und für jede konkrete Messung nur die betreffenden Parameter zu bestimmen, d.h. die Zahl der

simultan zu bestimmenden Komponente, die Zeitintervalle der Durchführung der einzelnen Vorgangsschritte und die Regressionskoeffizienten zur Berechnung der Ergebnisse. Falls die Konzentrationsabhängigkeit der zu bestimmenden Komponente zur Temperaturänderung nicht linear ist, was selten der Fall ist, vollzieht der Rechner die Korrektur auf der Grundlage einer Gleichung zweiten Grades.

### *Bestimmung der optimalen Säure-Konzentration in der Probelösung*

Unter Berücksichtigung eines niedrigen Al-Gehaltes in Messingen (bis 0,1–0,2%) werden 4 g Probe auf einer Schnellwaage mit Digitalanzeige mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,01$  g abgewogen. Für diese Metallmenge werden zum Auflösen 35 ml verdünnte Salpetersäure (1 + 1) benötigt. Ein ausreichender Überschuss an Fluorwasserstoffsäure wird durch Zugabe von 40 ml verdünnter Fluorwasserstoffsäure (1 + 1) in 200 ml der zu analysierenden Lösung gesichert. Jetzt ist diejenige Menge an zuzugebender Salzsäure zu bestimmen, damit die Verdünnungswärme bei Verwendung von 12 ml Strontiumchlorid-Reagenslösung gleich Null ist. Diese wird wie folgt ausgeführt: 20 g aluminiumfreier Messing werden in 175 ml verdünnter Salpetersäure (1 + 1) unter leichten Erwärmen aufgelöst, nach Abkühlen 225 ml verdünnte Salzsäure (1 + 1) zugegeben und in einen 500 ml-Messkolben zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung werden je 100 ml in vier 200 ml-Plastemesskolben abgemessen. Dazu werden 0, 5, 10, 15 ml verdünnte Salzsäure (1 + 1) und 40 ml verdünnte Fluorwasserstoffsäure (1 + 1) gegeben und zur Marke aufgefüllt.

Im Messgerät wird die Verdünnungswärme mit 12 ml Reagenslösung gemessen. Aus der Graphik wird das optimale Volumen an verdünnter Salzsäure (1 + 1) abgelesen. Im Falle der hier beschriebenen Versuche lag dieses bei 52 ml. Es ist allgemein vorteilhaft, wenn der Blindversuchswert nicht zu abhängig von der Säurekonzentration in der Analysenlösung ist.

### *Eichmessungen mit Aluminiumstandardlösung*

In 200 ml Plastemesskolben werden 0–300 mg Al in Form der Aluminiumstandardlösung abgemessen, dann nacheinander 35 ml verdünnte Salpetersäure (1 + 1), 52 ml verdünnte Salzsäure (1 + 1), 40 ml verdünnte Fluorwasserstoffsäure (1 + 1) zugegeben, temperiert und zur Marke aufgefüllt. Die Lösungen werden in den Reaktionsbecher überführt und nach Ablauf der eingestellten Temperier- und Vorreaktionszeitspanne das Reagens eingespritzt. Danach wird die Tauchpipette erneut mit Reagens gefüllt und in der vorher beschriebenen Weise der Nachreaktionsblindversuch durchgeführt.

Diese Messungen erlauben den Charakter der Eichkurve zu beurteilen und gleichzeitig die minimal und maximal bestimmbare Aluminiumkonzentration unter den gegebenen Bedingungen festzustellen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Abb. 1 dargestellt.

Die Eichgeradenbestimmung wurde mit Aluminiumstandardlösung auch mit dem "Enthalpiograph E 2" (Technische Hochschule Brno) im Bereich von 0 bis 90 mg Al vorgenommen. Da bei diesem Gerät das Volumen der zu analysierenden Lösung auf 100 ml beschränkt ist, wurde die Volumina der

TABELLE 1  
Werte für die Eichkurvenaufstellung mit Aluminiumstandardlösung

	Al (mg)											
	0	2	5	10	15	20	20	50	100	150	200	300
Impuls der Hauptreaktion (Digit)	10	44	73	131	184	235	238	564	1100	1619	2131	2961
Impuls des Blindwertes (Digit)	6	10				10	18	54	77	136		

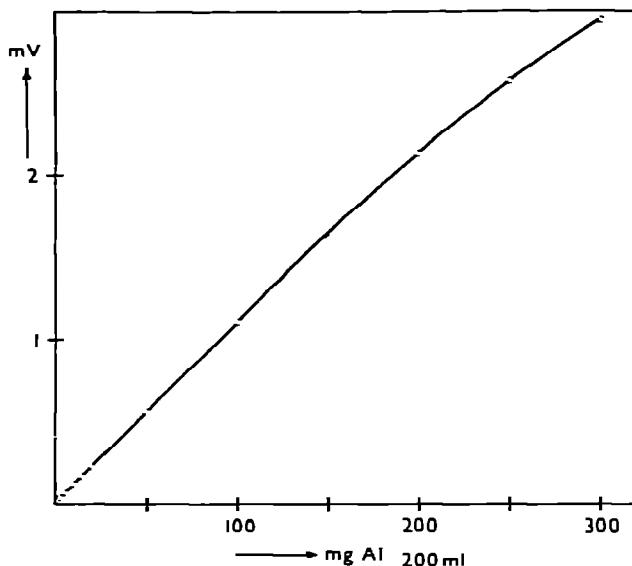


Abb. 1. Die Eichkurve mit Aluminiumstandardlösung im Bereich 0–300 mg Al/200 ml.

zugegebenen Säuren halbiert. Das Reagensvolumen beträgt 10 ml. Aus den steigenden Nachreaktionsblindwerten wird der Schluss gezogen, dass mit Rücksicht auf die höhere Löslichkeit des Strontiumhexafluoroaluminats ein grösserer Überschuss an Reagens notwendig ist, besonders für Aluminiummengen grösser 50 mg/200 ml. Daraus ergibt sich die Empfehlung, entweder mit zwei Eichkurven zu arbeiten (z.B. für 5–60 mg Al/200 ml und 50–200 mg Al/200 ml), oder für hohe Aluminiumkonzentrationen (100–300 mg Al/200 ml)  $2 \times 12$  ml Reagens aus zwei Tauchpipetten gleichzeitig einzuspritzen. Das Nichtlinearitätsproblem der Eichkurve lässt sich auch durch eine Gleichung zweiten Grades mit Hilfe eines Rechners lösen.

#### *Aufstellung der Eichkurve für die Aluminiumbestimmung in Messing*

Die oben beschriebene Eichkurve für reine Aluminiumstandardlösungen kann nicht für die Aluminiumbestimmung in Messing verwendet werden wegen des Matrixeffektes, der durch die Ionenstärke nach dem Auflösen der Probe in den vorgeschriebenen Säuren gegeben ist und die Reaktionswärme unter diesen veränderten Bedingungen beeinflusst.

Eine 20,0 g Einwaage von aluminiumfreiem Messing oder 12 g Kupfer z.A. und 8 g Zink z.A. wird in 175 ml verdünnter Salpetersäure (1 + 1) unter Erwärmen gelöst, nach Abkühlung 260 ml verdünnte Salzsäure (1 + 1) zugegeben und im 500-ml-Messkolben zur Marke aufgefüllt. In fünf 200 ml-Plastemesskolben werden je 100 ml dieser Stammlösung abgemessen, mit 40 ml verdünnter Fluorwasserstoffsäure (1 + 1) versetzt und noch in Form der Aluminiumstandardlösung Aluminiummengen zugegeben, die in den zu analysierenden Proben zu erwarten sind, z.B. für 0,2–0,6% Al werden 8, 12, 16, 20, 24 mg Al abgemessen. Die zur Marke ergänzten Lösungen werden temperiert und wie beschrieben der Reaktionsimpuls gemessen. Danach wird die Tauchpipette erneut gefüllt und der Nachreaktionsblindwertversuch

durchgeführt. Die Eichkurve wurde im Bereich von 0–50 mg Al aufgestellt, die Vorreaktionszeitspanne betrug 60 Sekunden. Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 gezeigt.

Die Werte der Nachreaktionsblindwertversuche steigen schon bei Aluminiummengen über 20 mg/200 ml an, was auf die Unvollständigkeit des Reaktionsverlaufes nach der Injektion von nur einer Dosis an Reagenslösung bei höheren Aluminiumkonzentrationen hinweist, so dass die Eichkurve nicht linear ist. Deshalb wird entweder eine praktisch lineare Eichkurve für einen engeren Aluminiumkonzentrationsbereich aufgestellt oder es wird die Wölbung der Eichkurve mit Hilfe eines Rechners berücksichtigt, indem die Koeffizienten  $a_2$ ,  $a_1$  und  $a_0$  durch eine Gleichung zweiten Grades festgestellt werden. Mit diesem Koeffizienten korrigiert der Rechner die Messergebnisse.

Bei der Linearität der Konzentration zur Impulsgrösse werden die Regressionskoeffizienten  $b_x$  und  $a$  ausgerechnet, wobei  $b_x$  den Digit/mg Al angibt und  $a$  den Wert für die Verdünnungswärme darstellt. Beide Koeffizienten werden ebenfalls im Rechner gespeichert und dienen dazu, dass über den Drucker das Ergebnis direkt in ‰ Aluminium erhalten wird.

#### *Vorschrift für die Aluminiumbestimmung in Messing*

4,0 g der Messingprobe werden in einem hohen Becherglas unter Erwärmen in 35 ml verdünnter Salpetersäure (1 + 1) gelöst und nach Abkühlung in einen 200 ml-Plastemesskolben übergeführt. Nach Zugabe von 52 ml verdünnter Salzsäure (1 + 1) und 40 ml verdünnter Fluorwasserstoffsäure (1 + 1) wird zur Marke aufgefüllt.

Da das Auflösen der Probe einwaage in allen Fällen nicht gleichmässig verläuft und so in den Lösungen die Salpetersäurekonzentrationen schwanken, beeinflusst dies den Blindversuchswert. Daher ist es notwendig bei jeder Analyse immer einen Nachreaktionsblindversuch durchzuführen und diesen 2. Messwert vom 1. Messwert abzuziehen.

Mit dieser Vorschrift wurden vier britische Messingstandards mit folgenden Analysenwerten untersucht, die in Tabelle 3 enthalten sind. Ausser der

TABELLE 2

Werte für die Eichkurve bei einer Einwaage von 4 g Messing im Bereich 0–50 mg Al/200 ml

	Al (mg)						
	0	5	10	20	30	40	50
Impuls der Hauptreaktion (Digit)	71	116	169	259	372	480	560
Impuls des Blindwertes (Digit)	61	80	82	86	96	108	107
Differenz (Digit)		36	87	173	276	372	453

TABELLE 3

Analyse von Messing in Proben. Britischen Standards

	Al-Gehalt (Attestwert) (%)			
	1,00	0,47	0,17	0,08
Thermometrische Bestimmung	1,00	0,46	0,175	0,06
	1,005	0,465	0,175	0,10
	1,005			

letzten Probe, in welcher 0,1% Al nur 4 mg Al/200 ml entspricht, sind die Ergebnisse richtig und die Reproduzierbarkeit ausgezeichnet. Im Falle des Aluminiumgehaltes unter 5–7 mg Al/200 ml wäre es noch möglich die Methode der Standardzugabe erfolgreich einzusetzen, die sich z.B. bei der thermometrischen Bestimmung kleiner  $\text{SO}_3$ -Mengen in Zementen durch Ausfällung als  $\text{BaSO}_4$  [17] vollbewährt hat.

Wenn keine Messeinrichtung mit Rechner zur Verfügung steht, lässt sich als Messgerät ein Digitalvoltmeter oder Schreiber verwenden und die Impuls- werte mit einer Eichkurve auswerten.

## DISKUSSION

Wie eingangs bereits mitgeteilt, lässt sich Hexafluoroaluminat mit Barium- und Strontiumsalzlösungen ausfällen. Man kann voraussetzen, dass die Bariumverbindung weniger löslich ist als die Strontiumverbindung, wie orientierende Messungen ergeben haben. Die molare Reaktionswärme der  $\text{Ba}_3(\text{AlF}_6)_2$ -Bildung ist höher als die der analogen Strontiumverbindung [18]. Es ist jedoch der Strontiumverbindung Vorzug zu geben wegen der wesentlich grösseren Löslichkeit von  $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  im Vergleich der von  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und dem kleineren Atomgewicht von Strontium, so dass das gleiche Volumen an Strontiumreagens einen wesentlich grösseren Überschuss ergibt als das gleiche Volumen an Bariumchloridlösung. Ausserdem ist ein Strontiumreagens sicherer bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Kieselsäure mit Rücksicht auf die Unterschiede der Löslichkeit von Strontium- und Bariumfluorosilikaten.

Wie festgestellt wurde [15], stört bei der thermometrischen Bestimmung von Aluminium mit Bariumsalz und Strontiumsalz als Reagens nicht  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$ , da die entsprechenden Fluorokomplexe dieser Kationen wesentlich löslich sind als  $\text{Me}_3[\text{AlF}_6]_2$ .

Es ist darauf hinzuweisen, dass die Zeit bis zum Maximum des Reaktionsimpulses bei verschiedenen Aluminiumgehalten nicht gleich ist, was durch die Wahl einer geeigneten Vorreaktionszeit für die Korrektur der Aluminiumwerte berücksichtigt werden muss.

Einer allgemeinen Lösung des Problems wird eine gesonderte Publikation gewidmet.

## LITERATUR

- 1 I. Sajó und B. Sipos, Referat zur 3. analytischen Konferenz, Ungar. Chem. Ges. Budapest, August 1970.
- 2 I. Sajó, Termometria, Müszaki Könyvkiadó, Budapest, 1972, S. 170.
- 3 F. Trischler, MOM Rev. 3 (1971) 3.
- 4 I. Sajó und B. Sipos, Tonind. Ztg., 92 (1968) 88.
- 5 I. Sajó und B. Sipos, Z. Anal. Chem., 222 (1966) 23.
- 6 I. Sajó und B. Sipos, Zem. Kalk Gips, 21 (1968) 32.
- 7 I. Sajó und B. Sipos, Zem. Kalk Gips, 24 (1971) 111.
- 8 A. Oelschlager und I. Herrmann, Silikattechnik, 25 (1974) 94.
- 9 D. Funke, E. Ortman und R. Liebmann, Silikattechnik, 23 (1972) 406.
- 10 M. Mike, Hung. Sci. Instrum., 28 (1973) 47.
- 11 H. Strauss und R. Rutkowski, Plaste Kautsch., 21 (1974) 30.
- 12 K. Doering, Z. Anal. Chem., 269 (1974) 288.
- 13 I. Sajó, J. Therm. Anal., 1 (1969) 349.
- 14 J. Lanitz, Diplomarbeit, Ingenieurschule für Elektrotechnik und Keramik, Hermsdorf, DDR, 1971.
- 15 J. Brandštetr, D. Funke, P. Rovnaníková und I. Sajó, Silikattechnik, im Druck.
- 16 I. Sajó, bisher unpubliziert.
- 17 J. Brandštetr und J. Huleja, Thermometrische Analyse, Teil 2, Forschungsbericht Nr. IV-3-3-/14, Technische Hochschule Brno, 1974, S. 144.
- 18 J. Brandštetr, K. Látal und M. Mrázek, Referat an der stud. wissenschaftl. Konferenz. FAST, Technische Hochschule Brno, April 1979.