

ZINKBESTIMMUNG IN GLÄSERN DURCH THERMOMETRISCHE KONZENTRATIONSANALYSE

K. DOERING

Saale-Glas G.m.b.H., Otto-Schott-Strasse, 69 Jena (D. D. R.)

(Eingegangen am 11. Januar 1971)

ABSTRACT

Determination of zinc in glasses by thermometric concentration analysis

A rapid determination of zinc in glasses by thermometric end-point reading is described. The precipitation of zinc in the form of zinc mercurithiocyanate is chosen as the reaction type. The method leads to good results and is superior to the gravimetric analysis. A duplicate determination can be made in about one hour. By working in series, much time can be saved.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine schnelle Bestimmung des Zinks in Gläsern durch thermometrische Endpunktsanzeige wird beschrieben. Als Reaktionstyp wird die Fällung des Zinks als Zinktetrazyanatomercurat(II) gewählt. Das Verfahren führt zu guten Ergebnissen und ist der gravimetrischen Methode überlegen. Eine Doppelbestimmung lässt sich in etwa einer Stunde durchführen. Bei Serienarbeit kann eine betriebliche Zeiteinsparung erzielt werden.

EINLEITUNG

Die ständig an Gläser für optische und technische Zwecke wachsenden Qualitätsansprüche erfordern in verstärktem Masse auch eine laufende Kontrolle auf die Einhaltung bestimmter chemischer Zusammensetzungen. Diese umfangreiche Aufgabe ist mit den aus der konventionellen Silikatanalyse bekannten zeitaufwendigen Verfahren kaum noch zu bewältigen und verlangt die Anwendung rationeller Untersuchungsmethoden.

Besonders erfolgversprechend scheint der Einsatz der auf Enthalpieänderungen basierenden Analysenmethodik, die in den vergangenen zwei Jahrzehnten eine bedeutende Entwicklung erfahren hat¹⁻³. Dabei konnte die Arbeitstechnik der Direkt-Injektions-Enthalpiemetrie (DIE) unter der Bezeichnung "thermometrische Konzentrationsanalyse" bereits einen hervorragenden Platz in den Industrielaboratorien einnehmen^{4,5}. Nach Besprechung der Grundlagen der thermometrischen Konzentrationsanalyse wird über die thermometrische Zinkbestimmung in Gläsern berichtet.

THEORIE

Chemische Umsetzungen werden in den meisten Fällen von mehr oder weniger grossen Reaktionswärmen exo- bzw. endo-thermen Charakters begleitet. Die durch die Reaktionswärmen verursachten Temperaturänderungen können mit Hilfe einer geeigneten apparativen Einrichtung messbar verfolgt werden.

Nach der Arbeitstechnik der thermometrischen Konzentrationsanalyse wird die Temperaturänderung eines Reaktionsgemisches als Funktion der Konzentration einer quantitativ zu bestimmenden Komponente verfolgt, wobei das Reagens stets in konzentrierter Form auf einmal und im Überschuss der Probelösung zugefügt wird.

Für die in einem wässrigen System bei vernachlässigbarer Verdünnungswärme ablaufende selektive Reaktion



resultiert der integrale Wärmeeffekt

$$Q = n_A \cdot \Delta H, \quad (2)$$

wobei n_A die Molzahl der zu bestimmenden Komponente A in der Analysenlösung und ΔH die molare Enthalpie für den zugrundegelegten Reaktionstyp bezeichnen.

Wird nun dem in einer adiabatischen Messzelle vorliegenden Lösungsmittel eine Wärmemenge Q zugeführt, so erhöht sich seine ursprüngliche Temperatur T um einen bestimmten Betrag ΔT , dessen Grösse von der Wärmekapazität k des Gesamtsystems abhängt:

$$Q = k \cdot \Delta T. \quad (3)$$

Nach Einsetzen des für Q gültigen Ausdrucks in Gleichung (2) wird für ΔT erhalten:

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{k} \cdot n_A = \text{konst} \cdot n_A = \text{konst} \cdot [A]. \quad (4)$$

Die Temperaturänderung ΔT ist demnach proportional der Molzahl n_A der in einem bestimmten Lösungsmittelvolumen enthaltenen Komponente A und damit direkt proportional der zu ermittelnden Konzentration der Komponente A .

Die thermometrische Konzentrationsanalyse bedarf der Erfüllung folgender Grundvoraussetzungen:

(a) Die für die quantitativ zu bestimmende Komponente auszuwählende Reaktion muss selektiv sein, schnell und vollständig verlaufen sowie eine ausreichend grosse Wärmetönung liefern. In der thermometrischen Konzentrationsanalyse können die aus der quantitativen Analyse bekannten Reaktionstypen Anwendung finden: Fällungs-, Neutralisations-, Redox- und Komplexbildungsreaktionen.

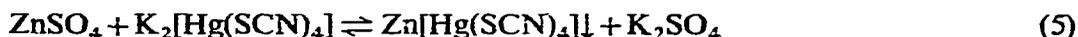
(b) Die Wärmekapazitäten der Analysen-, Reagenslösung und der Messeinrichtung müssen konstant gehalten werden.

(c) Die Temperaturmessung ist unter quasi-adiabatischen Bedingungen auszuführen.

(d) Das Reagens ist stets in konzentrierter Form anzuwenden und der Analysenlösung immer auf einmal und in derselben überschüssigen Menge zuzufügen.

(e) Die Matrix der zu untersuchenden Materialien darf nur in bestimmten, vorher zu ermittelnden Grenzen variieren.

Der thermometrischen Bestimmung des ZnO-Gehaltes in Gläsern wird die Fällung des Zinks als Zinktetrazyanatomercurat(II) zugrundegelegt^{6,7}:



Die oft bei einer Fällungsreaktion auftretende Wärmetönung setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: der molaren Bildungswärme und der eigentlichen Fällungswärme. Die resultierende Gesamtwärmemenge ist meist nicht sehr bedeutend und liegt in der Größenordnung um $10 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$. Für die Zinktetrazyanatomercurat(II)-Fällungsreaktion wurde $\Delta H = -13,8 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ bestimmt⁸.

EXPERIMENTELLES

Reagentien

Flusssäure, 38–40%-ig p.a.; Schwefelsäure, 95–97%-ig p.a.; Salpetersäure, ca. 65%-ig p.a.; Zinksulfat-Eichlösung: 14,377 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ p.a. werden in einem Messkolben zu 1 Liter destilliertem Wasser gelöst. Die 0,05 M Zinksulfat-Eichlösung wird durch Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure stabilisiert. Fällungsreagens: 160 g Kaliumrhodanid p.a. und 120 g Quecksilber(II)chlorid p.a. werden in einem 1 Liter-Becherglas in ca. 700 ml destilliertem Wasser gelöst. Von eventuell Ungelöstem wird abfiltriert. Das Filtrat wird in einem 1 Liter-Messkolben aufgefangen und mit destilliertem Wasser bis zur Eichmarke ergänzt.

Apparatur

Es wird das thermometrische Analysengerät DIRECTHERMOM der Firma Ungarische Optische Werke Budapest benutzt. Hauptteil dieser Apparatur ist die in der Fig. 1 schematisch dargestellte Wheatstonesche Brückenschaltung, in deren einem Zweig sich der als Temperaturfühler dienende NTC-Thermistor R_3 befindet. Im abgeglichenen Brückenzustand gilt:

$$R_1 : R_2 = R_4 : R_3, \quad (6)$$

womit die Diagonalspannung $U = 0$ ist. Bei Änderung des Thermistorwiderstandes R_3 infolge der durch Reaktionsablauf hervorgerufenen Temperaturänderung der Analysenlösung wird die Brücke um einen Widerstandswert R_x verstimmt. Dabei tritt eine Potentialdifferenz auf, und es fließt ein Strom I durch das Skalengalvanometer G in der Brückendiagonalen. Mit Hilfe des Spannungsteilers ST wird die Galvanometerskala in $^\circ\text{C}$ geeicht, wobei durch Hinzuschalten parallel zum Anzeigementrument liegender Festwiderstände einzelne Empfindlichkeitsstufen erhalten

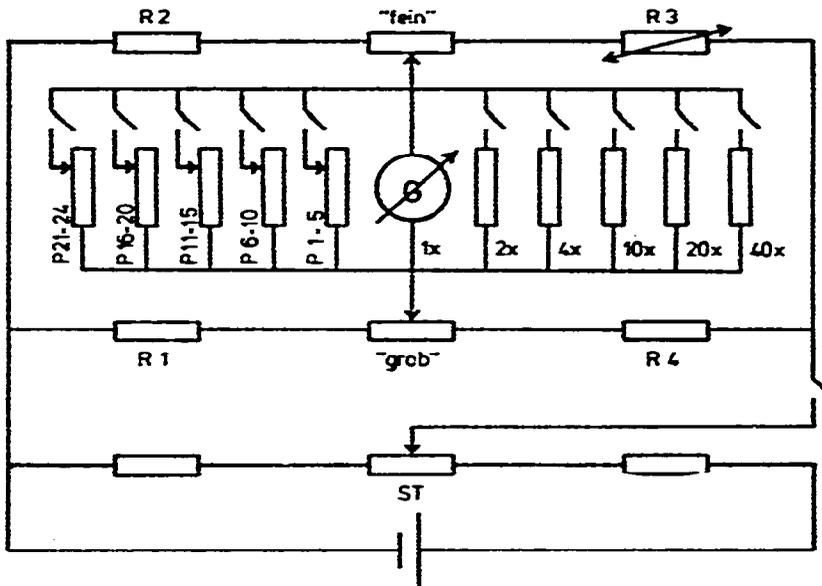


Fig. 1. Wheatstonesche Brückenschaltung des thermometrischen Analysengerätes DIRECTHER-MOM (Prinzipschaltbild); ST: Spannungsteiler; $1\times$, $2\times$, $4\times$, $10\times$, $20\times$, $40\times$: Empfindlichkeitsstufen; R_1 , R_2 , R_4 : Festwiderstände; R_3 : NTC-Thermistor; "grob", "fein": Brückenabgleichpotentiometer; G: Skalengalvanometer; P_1 - P_{24} : Konzentrations-Eichpotentiometer.

werden. Ausserdem gestatten die Linearpotentiometer P_1 - P_{24} die Programmierung der Galvanometerskala in analytische Konzentrationseinheiten.

Die thermometrischen Analysen lassen sich also entweder nach dem Eichkurvenverfahren oder durch Direktanzeige des Konzentrationswertes ausführen.

Die Fig. 2 zeigt die Messzelleinrichtung. Der Messzellenraum wird durch ein Dewargefäss gebildet, in das ein etwa 400 ml-fassender Plastbecher zur Aufnahme der Probelösung eingestellt werden kann. Der vertikal bewegliche Messkopf gewährleistet nach Einführen der Messelemente in die Probelösung einen hermetischen Abschluss zur Umgebung, so dass während des Messvorganges quasi-adiabatischer Zustand herrscht. Als weitere Versuchsbedingungen gelten:

(a) Analysen-, Reagenslösung und Messzelleninnenraum sollen innerhalb $\pm 0,1^\circ\text{C}$ die gleiche Ausgangstemperatur aufweisen. Ein vollständiger Temperaturausgleich wird nach 5-minütigem Rühren der Analysenlösung erreicht.

(b) Die Tauchpipette wird stets mit konstanter Reagensmenge gefüllt. Ebenso wird die zur Tauchpipettenentleerung benötigte Luftmenge immer konstant dosiert.

Aufschluss des Glases

Die dem erwarteten ZnO-Gehalt berechnete Einwaage des feinpulverisierten Glases wird in einer 50 ml-Platinschale mit Wasser befeuchtet und zweimal mit je 5 ml Flussäure auf dem Wasserbad bis zur Trockene eingedampft. Der Abdampfdruckstand wird mit 10 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und auf dem Sandbad bis zum Aufhören der SO_3 -Entwicklung erhitzt. Der Rückstand wird in verdünnter Salpetersäure (10 ml konzentrierte Salpetersäure und 20 ml destilliertes Wasser)

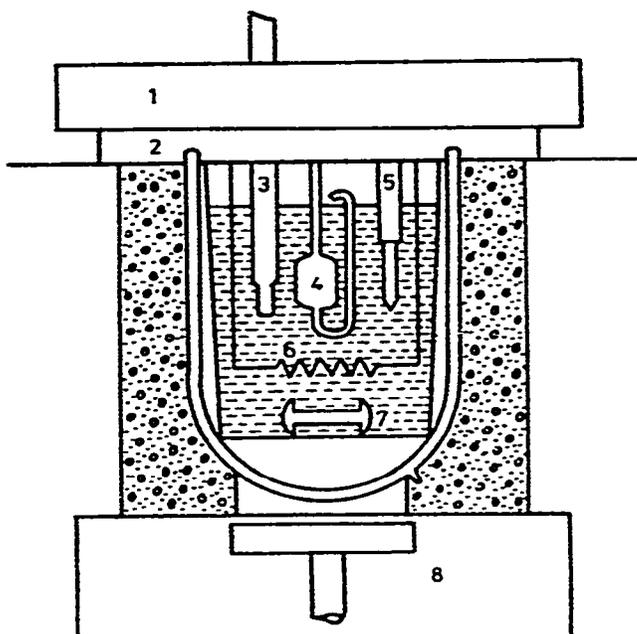


Fig. 2. Messzelleinrichtung des thermometrischen Analysengerätes DIRECTHERMOM. 1, Messkopf; 2, Schaumstoffdichtung; 3, Kontroll- bzw. Beckmann-Thermometer; 4, Tauchpipette; 5, NTC-Thermistor; 6, Elektrische Widerstandsheizung; 7, Magnetührstab; 8, Magnetührwerk.

unter Erwärmen aufgenommen. Die Lösung wird in einen 250 ml-Messkolben überführt und mit destilliertem Wasser bis zur Eichmarke ergänzt.

ZnO-Bestimmung nach dem Eichkurvenverfahren

Für das Aufstellen der Eichkurve bzw. Berechnen der Eichfunktion werden jeweils 10, 20, 30, 40 und 50 ml 0,05 M Zinksulfatlösung in 250 ml-Messkolben vorgelegt, mit 10 ml konzentrierte Salpetersäure versetzt, und mit destilliertem Wasser wird bis zu den Eichmarken aufgefüllt. Die erhaltenen Eichlösungen und das Reagensmittel werden auf die Ausgangstemperatur des Messzelleninnenraumes mit $\pm 0,1^\circ\text{C}$ eingestellt. Die einzelnen Eichlösungen werden in den als Messgefäß dienenden Plastbecher, in den vorher der Magnetührkern eingelegt wird, überführt. Der Plastbecher wird dann in das Dewargefäß des Messgerätes eingebracht. Die 15 ml-Tauchpipette wird mit dem Fällungsreagens gefüllt, aussen mit wenig destilliertem Wasser abgespült, mit einem weichen Tuch abgewischt und in der am Messkopf vorgesehenen Halterung befestigt. Durch Einfahren des Messkopfes gelangen die Messelemente in die Analysenlösung, und die Messzelle wird verschlossen. Das Magnetührwerk wird in Betrieb gesetzt. Der Temperatenausgleich zwischen Probe-, Reagenslösung in der Tauchpipette und Messzellenraum kann stattfinden und ist nach 5-minütigem Rührvorgang beendet. Die Messbrücke wird eingeschaltet. Nach Kontrolle auf vollständigen Temperatenausgleich wird der Galvanometeraus Schlag bei der Empfindlichkeitsstufe "2x" (1000 Skalenteile = $0,50^\circ\text{C}$) mit dem "grob"- und "fein"-Potentiometer auf Null einreguliert, das Reagens aus der Tauchpipette

in die Probelösung eingespritzt und der sich einstellende Galvanometeraussschlag in Skalenteilen abgelesen.

Die Einwaagengrößen der zu untersuchenden Gläser werden so berechnet, dass ihre Zinkgehalte dem Konzentrationsbereich zwischen 70 und 130 mg ZnO der Eichgeraden entsprechen. Der Messvorgang an den durch Fluss- -Schwefelsäure-Aufschluss vorbereiteten Analysenlösungen gestaltet sich gleichermassen wie oben beschrieben. Das Analyseergebnis wird entweder graphisch aus der Eichkurve oder durch Berechnen aus der Eichfunktion erhalten.

ZnO-Bestimmung nach dem Direktanzeigeverfahren

Voraussetzung für die Arbeit nach dem Verfahren der Direktanzeige des Konzentrationswertes ist die Verdünnungswärmefreiheit des Reaktionssystems. Das wird erreicht durch entsprechendes Variieren in der Reagensmittel- bzw. Grundelektrolytzusammensetzung der Probelösung.

Bei vorgewählter Empfindlichkeitsstufe wird dann eines der Linearpotentiometer P_1 - P_{24} mit einer Eichlösung bekannten Zinkoxidgehaltes programmiert, indem der Eichwert auf der Galvanometerskala durch Ändern des Potentiometerwiderstandes fest eingestellt wird. Der in einer Glasprobe zu bestimmende ZnO-Gehalt kann direkt in der gewünschten Konzentrationseinheit (mg oder Masse-% ZnO) am Galvanometer abgelesen werden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In der thermometrischen Konzentrationsanalyse ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit von der Konzentration die lineare Funktion

$$y = a + bx, \quad (7)$$

in welcher b (der Regressionskoeffizient) eine für den gewählten Reaktionstyp charakteristische Größe darstellt und a als Mass für die Verdünnungswärme gilt. Für die Zinktetracyanatomercurat(II)-Fällungsreaktion wird in der Empfindlichkeitsstufe "2 x" (1000 Skalenteile = 0,50°C) $b = 1,18$ Skalenteile pro mg Zinkoxid erhalten. Der gesuchte Zinkoxidgehalt der Probe lässt sich dann berechnen nach

$$\text{M-\% ZnO} = \frac{\frac{y-a}{1,18} \cdot 100}{\text{mg Glaseinwaage}} \quad (8)$$

Die Tabelle I enthält die Analyseergebnisse der thermometrischen ZnO-Bestimmung für zwei Silikatgläser. Der Vergleich zum Synthesewert bzw. mit dem im Falle der "optischen Glasprobe" nach klassischem Analysengang (saurer Glas-aufschluss, Abtrennen des Zinks als Zinksulfid, komplexometrische Titration) ermittelten ZnO-Gehalt lässt Übereinstimmung erkennen. Diese gute Reproduzierbarkeit wird auch durch die in der Tabelle II zusammengestellten Masszahlen für den Zufallsfehler der thermometrischen Zinkbestimmung belegt.

TABELLE I

GLASZUSAMMENSETZUNG UND ERGEBNIS DER THERMOMETRISCHEN ZINKBESTIMMUNG (M-%)

	Technisches Glas		Optisches Glas	
	Synthese	Thermometrisch	Chemische Analyse	Thermometrisch
SiO ₂	66,3		51,0	
Al ₂ O ₃	2,5			
B ₂ O ₃	2,5		5,9	
CaO	7,0			
BaO			19,7	
ZnO	7,0	6,6	11,4	11,6
PbO			1,5	
Na ₂ O	14,7		5,0	
K ₂ O			5,3	

Die Fällung des Zinks als Zinktetraazyanatamerkurat(II) erfüllt die eingangs an einen für die thermometrische Konzentrationsanalyse auszuwählenden Reaktionstyp gestellten Forderungen. Sie verläuft bei Abwesenheit von Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Hg⁺, Cr³⁺ und freier Salzsäure selektiv, schnell und liefert mit $\Delta H = -13,8 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ genügend grosse Temperaturänderungen.

TABELLE II

MATHEMATISCH-STATISTISCHE BEWERTUNG DES VERFAHRENS DER THERMOMETRISCHEN ZINKBESTIMMUNG IN GLÄSERN

(Eichkurvenverfahren, Konzentrationsbereich: bis 200 mg ZnO)

Standardabweichung in der Mitte des Messbereiches¹⁰ $s = 0,3 \text{ mg ZnO}$ für $n = 4$ und $m = 5$

$$s = \frac{1}{b} \sqrt{s_0^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{m} \right)}$$

 b : Regressionskoeffizient s_0^2 : Varianz zwischen gemessenen y_i - und berechenbaren Y_i -Werten n : Zahl der Parallelbestimmungen m : Zahl der EichprobenVertrauensintervall des in der Mitte des Messbereiches liegenden Konzentrationswertes¹¹ $\Delta \bar{x} = \pm 0,9 \text{ mg ZnO}$ für $f = 3$

$$\Delta \bar{x} = t(P, f) \cdot s$$

 P : Statistische Sicherheit = 95 % f : Freiheitsgrade = $m - 2$

Kleinster Konzentrationswert, der mit dem Verfahren bestimmbar ist

 $x_u = 4,0 \text{ mg ZnO}$ für $f = 3$

$$x_u = \frac{t(P, f) [s_a + \bar{x} \cdot s_b]}{b + t(P, f) \cdot s_b}$$

 s_a, s_b : Standardabweichungen der Konstanten a und b Statistische Sicherheit $P = 99 \%$

Durch Ablauf der Reaktion in etwa 4%-iger Salpetersäure entfallen die sonst für die üblichen Zinkbestimmungsverfahren anzuwendenden Trennoperationen. Dies ist besonders wertvoll für die Bestimmung des Zinks in Gegenwart grösserer Phosphatmengen. Zinkhaltige Phosphatgläser werden dabei zweckmässig durch Schmelzen mit Kaliumhydroxid in einer Silberschale aufgeschlossen⁹.

Der wesentliche Vorteil der thermometrischen Zinkbestimmung in Gläsern liegt in dem benötigten nur geringen Zeitbedarf: eine Doppelbestimmung lässt sich (im Gegensatz zu den konventionellen Zinkbestimmungsverfahren für Gläser) innerhalb einer Stunde ausführen. Die thermometrische Zinkbestimmung kann daher mit Erfolg in die Gruppe der rationellen Analysenmethoden eingereiht werden und dürfte für die Betriebslaboratorien der Glas- und Silikat-industrie von Bedeutung sein.

LITERATUR

- 1 H. J. V. TYRRELL UND A. E. BEEZER, *Thermometric Titrimetry*, Chapman, London, 1. Aufl., 1968.
- 2 J. JORDAN, in I. M. KOLTHOFF, P. J. ELVING UND E. B. SANDELL (Herausg.), *Treatise on Analytical Chemistry*, Teil I, Band 8, Interscience, New York, 1968, S. 5175.
- 3 L. S. BARK UND S. M. BARK, *Thermometric Titrimetry*, Pergamon Press, Oxford, 1. Aufl., 1969.
- 4 J. C. WASILEWSKI, P. T.-S. PEI UND J. JORDAN, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 2131.
- 5 I. SAJÓ, *J. Thermal Anal.*, 1 (1969) 221.
- 6 G. E. F. LUNDELL UND H. BEE, *Eng. Mining J.*, 99 (1915) 701.
- 7 G. S. JAMIESON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 40 (1918) 1036.
- 8 K. DOERING, *J. Thermal Anal.*, im Druck.
- 9 J. DOLEŽAL, P. POVONDRA UND Z. ŠULCEK, *Decomposition Techniques in Inorganic Analysis*, Iliffe, London, 1. Aufl., 1968, S. 103.
- 10 K. DOERFFEL, *Statistik in der analytischen Chemie*, Grundstoffindustrie, Leipzig, 1966, S. 172.
- 11 U. GRAF, H.-J. HENNING UND K. STANGE, *Formeln und Tabellen der mathematischen Statistik*, Springer, Berlin, 2. Aufl., 1966.