

Nr. 43Hauptlaboratorium.Kieselgur.1. Wasser.

10 g Kieselgur werden in einer flachen, runden Porzellanschale mit flachem Boden ( $\varnothing$  80 mm, h 30 mm) genau gewogen und bei  $105 - 110^{\circ}$  zwei Stunden im Trockenschrank getrocknet. Nach dem Erkalten im Exsikkator wägt man zurück und berechnet den Wassergehalt aus der Gewichtsabnahme.

$$\text{Berechnung: } H_2O = \frac{\text{Gewichtsverlust in g} \cdot 100\%}{\text{Einwage in g}}$$

<u>Beispiel:</u> Schälchen mit 10g Kieselgur v.d. Trocknen	= 67,7562g
" nach dem Trocknen	= 67,7228g
Gewichtsverlust	= 0,0334g

$$H_2O = \frac{0,0334 \cdot 100}{10} = 0,334 \%$$

$$\underline{H_2O = 0,33 \%}$$

2. Glühverlust.

Zur Bestimmung des Glühverlustes wägt man genau 4 g der bei  $105 - 110^{\circ}$  getrockneten Kieselgur in einem Porzellantiegel ( $\varnothing$  45mm, h 40mm) ab und glüht eine Stunde lang im Muffelofen bei  $1000 - 1050^{\circ}$ .

$$\text{Berechnung: Glühverlust} = \frac{\text{Gewichtsabnahme in g} \cdot 100}{\text{Einwage in g}} \%$$

<u>Beispiel:</u> Einwage	4 g
Tiegel mit Kieselgur vor dem Glühen	= 21,8110 g
" " " nach " "	= 21,8022 g
Gewichtsverlust	= 0,0088 g

$$\text{Glühverlust} = \frac{0,0088 \cdot 100}{4} = 0,22 \%$$

Glühverlust = 0,22 % ( in der trockenen Kieselgur).

Anmerkung.

Zur Bestimmung des Glühverlustes kann man auch von der nicht getrockneten Originalkieselgur ausgehen, muß dann aber bei der Berechnung des Glühverlustes den Wassergehalt berücksichtigen, da man das Wasser beim Glühen mitbestimmt. Liegen die Werte für Wassergehalt und Glühverlust unter 1 %, so kann man den Glühverlust nach der vereinfachten Formel

$$\% \text{ Glühverlust} = \frac{\text{Gewichtsverlust (feucht) in g} \cdot 100}{\text{Einwage in g}} - \% \text{ H}_2\text{O}$$

berechnen. Anderenfalls muß man nach der genaueren Formel

$$\% \text{ Glühverlust} = \frac{100 \cdot (100 \cdot \text{Gewichtsverlust in g} - \% \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{Einwage in g})}{\text{Einwage in g} \cdot (100 - \% \text{ H}_2\text{O})}$$

rechnen.

Beispiel. Angewandt: 4 g feuchte Kieselgur.

Gefunden: 0,33 % H<sub>2</sub>O

Tiegel mit feuchter Kieselgur v.d. Glühen = 22,5738 g

" nach dem Glühen = 22,5518 g

Gewichtsverlust = 0,0220 g

$$\text{Glühverlust} = \frac{0,0220 \cdot 100}{4} - 0,33 = 0,220 \%$$

bezw. Glühverlust =

$$\frac{100 \cdot (100 \cdot 0,0220 - 0,33 \cdot 4)}{4 \cdot (100 - 0,33)} = \frac{220 - 132}{398,68} = 0,2207 \%$$

$$\text{Glühverlust} = 0,22 \%$$

3. Säurelösliches.

50 g der auf 0,1 g genau gewogenen und nicht getrockneten Kieselgur werden eine Stunde lang mit 500 cm<sup>3</sup> 25 %iger Salpetersäure am Rückflusskühler gekocht. Der Rückstand wird auf einer Porzellannutsche (Ø 100 mm, 9 cm-Rundfilter) mit angeschlossener 1l - Saugflasche abgesaugt und nach kräftigem Zusammenpressen und Ausdrücken so lange mit heißem dest. Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser gegen Lackmuspapier neutral reagiert. Das Filtrat muß völlig klar und farblos sein, anderenfalls sind die zuerst durchlaufenden Anteile wieder auf die Nutsche zurückzugeben. Verwendet man eine Wasserstrahlpumpe zum Absaugen, so muß man zwischen Saugflasche und Wasserstrahlpumpe eine leere Saugflasche schalten, damit das bei nachlassendem

Wasserdruck etwa zurücksteigende Leitungswasser das Filtrat nicht verunreinigt.

Das klare Filtrat wird dann quantitativ in einen  $1000 \text{ cm}^3$  - Meßkolben gespült und mit dest. Wasser bis zur Marke verdünnt, Von dieser Lösung verwendet man  $250 \text{ cm}^3$  zur Eisenbestimmung und weitere  $500 \text{ cm}^3$  zur Bestimmung des Aluminiums und Calciums.

a.) Bestimmung von Eisen.

Erforderliche Lösungen. 1. Zinnchlorür. Man löst  $250 \text{ g SnCl}_2 \cdot$

$2\text{H}_2\text{O}$  in  $200 \text{ cm}^3$  konz. Salzsäure und verdünnt mit dest. Wasser auf 2 Liter; die Lösung wird, falls nötig, filtriert und muß nach Möglichkeit vor Luftsauerstoff geschützt werden.

2. Quecksilberchlorid, kalt gesättigt.

3. Mangansulfat. Man löst  $67 \text{ g MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in  $600 \text{ cm}^3$  dest. Wasser, fügt  $138 \text{ cm}^3$  konz. Phosphorsäure (d 1,7) und  $130 \text{ cm}^3$  konz. Schwefelsäure (d 1,82) hinzu und verdünnt mit dest. Wasser auf 1 Liter.

$250 \text{ cm}^3$  der oben hergestellten Verdünnung erhitzt man zum Sieden und versetzt heiß mit überschüssigem konz. Ammoniak, wobei sich das Eisen neben Aluminium und etwas ~~Kieselsäure als braunes Hydroxyd abscheidet. Nach dem Fil-~~trieren und Auswaschen mit heißem Wasser löst man den Niederschlag mit wenig heißer, mäßig konzentrierter Salzsäure (1 Teil konz. HCl, 2 Teile dest. Wasser) quantitativ vom Filter, wäscht mit dest. Wasser gut aus und fängt die Lösung in einem geräumigen Becherglas auf. Die gelb gefärbte Lösung wird dann durch Kochen zweckmäßig auf ein kleines Volumen eingeengt und noch heiß aus einer Pipette tropfenweise mit Zinnchlorürlösung bis zur eben auftretenden Entfärbung versetzt. Ein Überschuss von Zinnchlorür ist sorgfältig zu vermeiden.

Man kühlt die Lösung ab, verdünnt mit kaltem dest. Wasser (ca.  $100 \text{ cm}^3$ ) und beseitigt nach einigen Minuten den Überschuss an Zinnchlorür durch Zusatz von 20 -  $25 \text{ cm}^3$  Quecksilberchloridlösung, wobei eine geringe weisse, seidenartige Fällung von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  entsteht. Sollte die durch

Quecksilberchlorid erzeugte Fällung sehr stark oder gar grau gefärbt sein, was auf einen zu großen Überschuss an Zinnchlorür zurückzuführen ist, so ist die Probe zu verwerfen.

Man gibt nun in einen <sup>1l.</sup> Erlenmeyerkolben etwa 500 cm<sup>3</sup> dest. Wasser, setzt 60 cm<sup>3</sup> Mangansulfatlösung zu und titriert mit  $\frac{n}{10}$  KMnO<sub>4</sub>-Lösung bis zur Rotfärbung. Dann bringt man die eigentliche Probe dazu, die man mit etwas dest. Wasser quantitativ in den Kolben spült, und titriert nun in der Kälte die farblose Lösung mit  $\frac{n}{10}$  - Kaliumpermanganatlösung bis zur Rotfärbung. Man titriert zweckmässig gegen einen weissen Hintergrund, um den Farbumschlag nach Violetttrot besser beobachten zu können, oder titriert nicht in einem Erlenmeyerkolben, sondern in einer grossen weissen Porzellanschale von etwa 40 cm Durchmesser, in die man in diesem Falle nicht 500 cm<sup>3</sup>, sondern 750 cm<sup>3</sup> dest. Wasser gibt.

$$\text{Berechnung: } 1 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4 = 0,005584 \text{ g Fe} \\ = 0,007984 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$$

$$\text{Fe} = \frac{\text{verbr. cm}^3 \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4 \cdot 0,005584 \cdot 100}{\text{Einwage in g}} \%$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{\text{verbr. cm}^3 \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4 \cdot 0,007984 \cdot 100}{\text{Einwage in g}} \%$$

Beispiel. Angewandt: 50 g /  $\frac{1000}{250}$  = 12,5 g Kieselgur..

Verbraucht: 21,25 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  KMnO<sub>4</sub>

$$\text{Fe} = \frac{21,25 \cdot 0,005584 \cdot 100}{12,5} = 0,9493$$

$$\text{Fe} = 0,95 \% \quad \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,36 \%$$

#### B.) Bestimmung von Aluminium.

500 cm<sup>3</sup> der oben hergestellten Verdünnung von 1 Liter werden nach Zugabe von etwas Ammoniumchlorid, um die Ausfällung von Magnesium zu verhindern, siedend heiss mit überschüssigem konz. Ammoniak versetzt, wobei sich Eisen- und Aluminiumhydroxyd sowie etwas Kieselsäure abscheiden. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit heissem Wasser ausgewaschen, das Filtrat wird zur Bestimmung von Calcium (s.u.) zurückgestellt.



Berechnung.  $1 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4 = 0,002004 \text{ g Ca}$

$$\text{Ca} = \frac{\text{verbr. cm}^3 \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4 \cdot 0,002004 \cdot 100}{\text{Einwaage in g}} \%$$

Beispiel. Angewandt:  $50 \text{ g}/1000/500 = 25 \text{ g}$   
 Verbraucht:  $21,20 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4$

$$\text{Ca} = \frac{21,20 \cdot 0,002004 \cdot 100}{25} = 0,1699 \%$$

$$\text{Ca} = 0,17 \%$$

#### 4. Wasserlösliches.

50 g der auf 0,1 g genau gewogenen und ~~nicht~~ getrockneten Kieselgur werden  $\frac{1}{4}$  Stunde lang mit  $500 \text{ cm}^3$  dest. Wasser in einem 1 L - Erlenmeyerkolben ausgekocht. Der Rückstand wird in derselben Weise, wie auf Seite 2 beschrieben, vom Filtrat getrennt, worauf dieses in einem  $1000 \text{ cm}^3$  - Meßkolben mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt wird. Hierbei ist ganz besonders darauf zu achten, daß das Filtrat vollkommen klar durchläuft, weil irgendwelche Verunreinigungen des Filtrats die Sulfatbestimmung beeinflussen können.

$500 \text{ cm}^3$  dieser Verdünnung dienen zur Calciumbestimmung,  $250 \text{ cm}^3$  zur Sulfatbestimmung, der Rest zur Bestimmung des Chlorgehaltes und des  $p_{\text{H}}$ -Wertes.

##### a) Calcium.

$500 \text{ cm}^3$  der Verdünnung von 1 Liter werden mit etwas Eisessig ganz schwach angesäuert und siedend heiß mit einer siedenden Lösung von Ammonoxalat versetzt. Die entstandene Fällung von Calciumoxalat wird nach einstündigem Stehen in der Wärme abfiltriert, mit heißem dest. Wasser bis zum Verschwinden der Reaktion auf Permanganat ausgewaschen und, wie oben beschrieben, in heißer schwefelsaurer Lösung mit  $\frac{n}{10}$  - Kaliumpermanganatlösung titriert.

Berechnung.  $1 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4 = 0,002004 \text{ g Ca}$ .

- 7 -

$$\text{Ca} = \frac{\text{verbr. cm}^3 \frac{n}{10} \text{KMnO}_4 \cdot 0,002004 \cdot 100}{\text{Einwage in g}} \%$$

Beispiel. Angewandt: 50 g/1000/500 = 25 g  
 Verbrauch: 5,85 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  KMnO<sub>4</sub>

$$\text{Ca} = \frac{5,80 \cdot 0,002004 \cdot 100}{25} = 0,04689 \%$$

$$\underline{\text{Ca} = 0,047 \%}$$

### b) Sulfat.

250 cm<sup>3</sup> der Verdünnung werden mit einigen cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und nach dem Aufkochen mit einer heißen Lösung von Bariumchlorid versetzt. Man läßt noch etwa eine Stunde in der Wärme stehen, worauf man den Niederschlag von Bariumsulfat abfiltriert, mit heißem Wasser quantitativ auswäscht, verascht, im vorher ausgeglühten und gewogenen Porzellantiegel glüht und nach dem Erkalten im Exsikkator wägt. Der Rückstand darf höchstens nur schwach grau gefärbt sein. Ist das Bariumsulfat bräunlich gefärbt, so läßt das auf eine Verunreinigung durch Kieselgur schließen. In diesem Falle ist eine neue Probe anzusetzen.

$$\underline{\text{Berechnung.} \quad \frac{\text{SO}_4}{\text{BaSO}_4} = \frac{96,06}{233,42} = 0,4115}$$

$$\text{SO}_4 = \frac{\text{gef. BaSO}_4 \text{ in g} \cdot 0,4115 \cdot 100}{\text{Einwage in g}} \%$$

Beispiel. Angewandt: 50/1000/250 = 12,5 g  
 Gefunden: 0,0364 g BaSO<sub>4</sub>

$$\text{SO}_4 = \frac{0,0364 \cdot 0,4115 \cdot 100}{12,5} = 0,1198 \%$$

$$\underline{\text{SO}_4 = 0,12 \%}$$

### c) Chlorid.

50 cm<sup>3</sup> der Verdünnung werden mit 1 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{5}$  HNO<sub>3</sub> und

6 Tropfen 1 %iger alkoholischer Diphenylcarbazonlösung versetzt, worauf mit einer  $\frac{n}{100}$  - Lösung ~~von~~ von Quecksilbernitrat, die in derselben Weise gegen chemisch reines Natriumchlorid eingestellt ist, bis zum deutlichen Farbumschlag von Gelb nach Violett titriert wird.

Berechnung.  $1 \text{ cm}^3 \frac{n}{100} \text{ Hg(NO}_3)_2 = 0,0003546 \text{ g Cl}$

$$\text{Cl} = \frac{\text{verbr. cm}^3 \frac{n}{100} \text{ Hg(NO}_3)_2 \cdot 0,0003546 \cdot 100}{\text{Einwage in g}} \%$$

Beispiel. Angewandt:  $50 \text{ g}/1000/50 = 2,5 \text{ g}$  Kieselgur

Verbraucht:  $0,62 \text{ cm}^3 \frac{n}{100} \text{ Hg(NO}_3)_2$

$$\text{Cl} = \frac{0,62 \cdot 0,0003546 \cdot 100}{2,5} = 0,008793 \%$$

$$\text{Cl} = 0,0088 \%$$

d) P<sub>H</sub>-Wert. (Wasserstoffionenkonzentration.)

Man bringt etwa  $8 \text{ cm}^3$  der Verdünnung in ein kleines glasiertes Porzellanschälchen, versetzt mit 4-5 Tropfen Merckschen Universalindikator und vergleicht den entstandenen Farbton mit der Farbenskala. Für diese Zwecke eignen sich die kleinen, eckigen Porzellanschälchen (35 x 50 mm, 10 mm hoch), wie man sie zu Aschebestimmungen braucht, sehr gut.

Der P<sub>H</sub>-Wert des wässrigen Kieselgurauszuges soll unter 6,5 liegen. Die wässrige Lösung reagiert gegen Methylorange schwach, aber deutlich sichtbar alkalisch.

gez.: Tramm

gez.: Henke-Stark