

UEBER DIE GENAUIGKEIT DER MASSANALYTISCHEN BESTIMMUNG DES Al_2O_3 - UND Na_2O -GEHALTES IN NATRIUMALUMINATLÖSUNGEN UNTER VERWENDUNG VON TROPÄOLIN OO UND PHENOLPHTHALEIN ALS INDIKATOR

von

E. Herrmann

1. Einleitung

Die Analyse der Aluminatlauge ist neben der Analyse des Rotschlammes die wichtigste Betriebskontrollanalyse des Bayer-Verfahrens. Zwecks einer raschen Durchführung bedient man sich meist der acidimetrischen Titration unter Verwendung von Tropäolin OO und Phenolphthalein als Indikator. Obwohl diese Methode eine bevorzugte Anwendung in der Tonerdeindustrie findet¹⁾, gibt es in der analytischen Literatur²⁾ keine Beleganalysen über ihre Genauigkeit, sowie auch keine genau ausgearbeitete Analysenvorschrift. Da verschiedentlich Einwände wegen der Genauigkeit der Methode erhoben wurden, war es notwendig deren Brauchbarkeit im Rahmen des Bayer-Verfahrens einmal nachzuprüfen.

Das Prinzip der Methode ergibt sich aus der Änderung des pH-Wertes einer potentiometrisch ermittelten Titrationskurve³⁾ einer sauren Aluminiumsalzlösung mit NaOH (vgl. Figur 1). Wesentlich ist, dass die Titration mit Tropäolin von der »sauren Seite« her durchgeführt wird, weil von der »alkalischen Seite« die Reaktionsgeschwindigkeit zu langsam erfolgt, was praktisch bei der Titration von Aluminatlaugen in der Weise erfolgt, dass die Lösung zunächst einmal mit Säure übertitriert und dann der Titrationsendpunkt durch Titrieren mit Lauge und Zurücktitrieren mit Säure ermittelt wird. Das Gebiet der sogenannten »gebundenen Säure«, das ist diejenige Menge, die zur Bildung von Aluminiumsalz notwendig ist, wird in seinem Anfang durch Tropäolin OO (Umschlagsgebiet $\text{pH} = 1,3 - 3,2$) und in seinem Endpunkt durch Phenolphthalein (Umschlagsgebiet $\text{pH} = 8,2 - 10,0$) angezeigt.

Die Fehlerquellen dieser Methode sind in erster Linie prinzipieller Natur. In der Figur 1 sind nach Davis und Farnham³⁾ 3 potentiometrische Titrationskurven für Aluminiumsalzlösungen verschiedener Konzentration eingetragen, woraus sich eine Abhängigkeit des »Neutralpunktes« von der Konzentration ergibt, da bekanntlich Aluminiumsalzlösungen leicht hy-

drolysieren⁴). Ferner ist auch der Uebergang von der gebundenen in die freie Säure ein allmählicher, was ebenfalls die Indizierung des Endpunktes erschwert. Die Hydrolyse der Aluminiumsalze macht sich besonders bei der Titration mit Phenolphthalein stärker bemerkbar.

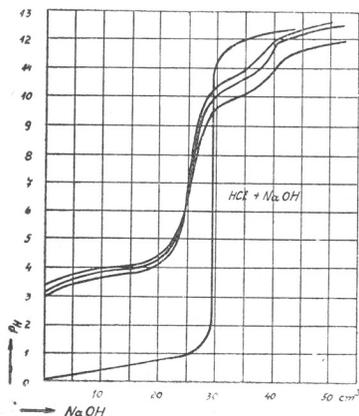


Fig. 1. Potentiometrische Titration von Aluminiumchlorid mit NaOH nach Davis und Farnham. H₂-Elektrode/Kalomel-Elektrode.

An Stelle von Tropäolin OO wurde auch Thymolblau⁵) und Methylorange⁶) vorgeschlagen. Nach Erfahrungen des Autors ergibt jedoch Methylorange infolge eines breiten Umschlagsgebietes sehr ungenaue Resultate. Andererseits wurde von Semljanitzyn⁷) ein Mischindikator verwendet, der aus 10/0-iger Methylorange — und 0,25/0-iger Indigokarminlösung besteht und eine engere Begrenzung des Umschlagbereiches bewirken soll.

2. Die Durchführung der Versuche

In der industriellen Praxis kommen in der Hauptsache zwei Konzentrationsbereiche der Aluminatlauge zur analytischen Kontrolle. Autoclavlauge (Dicklauge) mit 250—300 g Na₂O/l und Ausrührlauge (verd. Lauge) mit 115—120 g Na₂O/l. Mit Rücksicht auf die theoretisch bedingte Konzentrationsabhängigkeit (vgl. Fig. 1) der Titrationmethode wurden zwei Aluminatlaugen durch Auflösen von Al-Blech in NaOH hergestellt, die den genannten Konzentrationsgrenzen entsprechen und die Genauigkeit der massanalytischen Methode nachgeprüft.

a) Herstellung der Lösungen

In einem Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas von 1 Liter Inhalt wurde Al-Blech in NaOH aufgelöst. Während der Reaktion wurde der Kolben mit Wasser gekühlt und die Öffnung des Kolbens mit einem Uhrglas bedeckt. Nach dem Auflösen wurde auf 20° abgekühlt, der Inhalt in einen Messkolben von 250 cm³ Inhalt gespült und bis zur Marke aufgefüllt. Danach wurde durch ein trockenes Filter filtriert und die Lauge in einem verschliessbaren Gefäss aus Jenaer Glas aufbewahrt für die Versuche verwendet.

L ö s u n g A: Einwäge 12,9935 g Al-Blech (99,75% Al); das entspricht 12,961 g Al bzw. 24,497 g Al₂O₃ in 250 cm³; das sind im Liter 97,99 g Al₂O₃. (Es werden wegen besserer Vergleichbarkeit alle Resultate auf eine Konzentration von Gramm/Liter umgerechnet). Die zum Lösen benützte Lauge enthielt 175,13 g Na₂O/l; verwendet wurden 170 cm³ d. s. 29,773 g Na₂O/250 cm³ bzw. 119,10 g Na₂O/l.

L ö s u n g B: Einwäge 29,500 g Al-Blech, (99,75% Al); das entspricht 29,426 g Al bzw. 55,615 g Al₂O₃/250 cm³; das sind im Liter 222,46 g Al₂O₃. Die zum Lösen benützte Lauge enthielt 280,60 g Na₂O/l, verwendet wurden 227 cm³ d. s. 63,686 g Na₂O/250 cm³ bzw. 254,74 g Na₂O/l.

b) Ausführung der Titration

10 cm³ Aluminatlauge wird in einen Messkolben von 100 cm³ Inhalt abpipettiert und mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung wird für die Titration mit Tropäolin und Phenolphthalein jeweils 10 cm³ verwendet. Die Probe für die Titration mit Tropäolin wird (ohne mit Wasser zu verdünnen) mit 4—5 Tropfen 0,1%-iger Tropäolinlösung versetzt, schwach erwärmt (etwa 40—50°) und mit einem Überschuss von 1n-HCl bis zur deutlichen karminroten Färbung übertitriert. (Es ist dabei zu beachten, dass das bei der Titration sich bildende Aluminiumhydroxyd sich vollkommen im Ueberschuss der Salzsäure auflösen muss, wozu allenfalls ein nochmaliges Erwärmen notwendig ist). Sodann wird mit 1n NaOH bis zur deutlichen Gelbfärbung titriert und sodann noch soviel 1n HCl zugegeben, bis eine zwiebelorange Färbung auftritt. (Über den Unterschied des Farbtons bei der Titration von Dicklauge und verdünnter Lauge vgl. Abschnitt 3).

Für die Titration mit Phenolphthalein wird die Probe mit etwa 50 cm³ Wasser verdünnt, mit 2—3 Tropfen Phenolphthaleinlösung (1%/ig) versetzt und mit 1n HCl titriert bis der Um-

schlagspunkt auftritt. Der Endpunkt ist dann richtig, wenn die rote Farbe durch einen Tropfen HCl wieder verschwindet. Dieser ist jedoch nicht zum Verbrauch zu rechnen. Bei technischen Aluminatlösungen, die stets Na_2CO_3 enthalten, ist ferner auch nach der üblichen Methode mit BaCl_2 -Lösung der Gehalt an Na_2CO_3 zu titrieren.

c) Gravimetrische Kontrollbestimmungen

Von der gleichen Aluminatlösung wie bei b) beschrieben ist, wurden zur Kontrolle der Titration einige gravimetrische Bestimmungen durch Fällung mit Ammoniak nach Biltz⁸⁾ und mit CO_2 nach Fricke und Meyring⁹⁾ durchgeführt. (20 cm³ Lösung A, 10 cm³ Lösung B).

3. Darstellung der Ergebnisse

Die Ergebnisse von mehreren Titrationen sind aus Tabelle 1 ersichtlich. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse der gravimetrischen Bestimmungen.

T a b. 1

No.	Lösung A				Lösung B	
	$\frac{n}{1}$ HCl Trop.	$\frac{n}{2}$ HCl Trop.	$\frac{n}{1}$ HCl Phenol.	$\frac{n}{2}$ HCl Phenol.	$\frac{n}{1}$ HCl Trop.	$\frac{n}{2}$ HCl Phenol.
1	9.70	19.40	3.93	7.75	21.35	8.46
2	9.70	19.40	3,87	7.67	21.28	8.59
3	9.73	19.35	3,88	7.65	21.27	8.54
4	9.72	19.30	3,93	7.73	21.43	8.40

Das Arbeiten mit $\frac{n}{2}$ HCl bei Lösung B ergibt bei der Titration mit Tropäolin ein zu grosses Flüssigkeitsvolumen, wodurch der Umschlagspunkt ungenau wird und daher für die Bestimmung von Dicklauge nicht in Betracht kommt. Lösung B wurde auch unter Verwendung von Methylorange titriert und ergab folgende Werte: 21,72 und 21,38 cm³ (Der Umschlagspunkt lässt sich hier schwerer erkennen).

Tab. 2

Fällung	Lösung A (20)	Lösung B (10)
mit NH ₃	0,1974 g	0,2224 g
mit NH ₃	0,1966 g	0,2242 g
mit CO ₂	0,1960 g	0,2203 g
mit CO ₂	0,1965 g	0,2232 g

Bei der Berechnung der Resultate ist zu berücksichtigen, dass im Al₂O₃ - Gehalt sowohl Fehler der Einzeltitration mit Tropäolin als auch Phenolphthalein zum Ausdruck kommen. Mit Hilfe der Fehlerrechnung lässt sich nun die obere und untere Grenze des Resultats, sowie der Mittelwert erfassen, was an einem Beispiel gezeigt werden soll. Für die Lösung A erhält man aus den 4 Titrationen ($\frac{n}{1}$ HCl) einen Mittelwert für

Tropäolin $M_T = 9,71 \text{ cm}^3$ u. Phenolphthalein $M_P = 3,90 \text{ cm}^3$

Aus dem Mittelwert berechnet sich der mittlere Fehler der Einzeltitration zu

$$f = \sqrt{\frac{\sum (f^2)}{n-1}}$$

wobei $\sum (f^2)$ die Summe der Fehlerquadrate der Einzeltitrationen und n die Anzahl der Titrationen bedeuten.

So ergibt sich für die Einzeltitration mit Tropäolin eine Fehlergrenze von $9,71 \pm 0,015$ und Phenolphthalein $3,90 \pm 0,032$. Aus den ermittelten Fehlern liegt das Resultat in folgenden Grenzen:

9.71	3.90	9.71	3.90
+ 0.015	— 0.032	— 0.015	+ 0.032
<hr/>		<hr/>	
9.725	3.868	9.695	3.932
3.868		3.932	
<hr/>		<hr/>	
5.85		5.76	

Aus dem Mittelwert erhält man für

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \quad 9,71 - 3,90 = 5,81 \text{ cm}^3$$

$$1 \text{ cm}^3 \frac{n}{1} \text{ HCl} \dots 0,017 \text{ g Al}_2\text{O}_3; 5,81 \cdot 0,017 = 0,0987$$

d. s. im Liter 98,70 g Al_2O_3

$$\text{Na}_2\text{O} \quad 1 \text{ cm}^3 \frac{n}{1} \text{ HCl} \dots 0,031 \text{ g Na}_2\text{O};$$

$$3,90 \cdot 0,031 = 0,1208 \text{ g Na}_2\text{O} \text{ d. s. im Liter } 120,80 \text{ g Na}_2\text{O}.$$

Die obere und untere Grenze in gleicher Weise berechnet, ergibt für das Resultat eine Genauigkeit

$$98,70 \pm 0,80 \text{ g Al}_2\text{O}_3/\text{lit.}$$

$$120,8 \pm 1,00 \text{ g Na}_2\text{O}/\text{lit.}$$

In der gleichen Weise wurden die Resultate für die anderen Titrationen berechnet und in Tabelle 3 und 4 zusammengestellt.

T a b. 3.

Lösung A

1. Al_2O_3	2. Al_2O_3	3. Al_2O_3	4. Al_2O_3	5. Na_2O	6. Na_2O	7. Na_2O
theoretisch	titr. $\frac{n}{2}$ HCl	titr. $\frac{n}{1}$ HCl	gravimetr.	theoretisch	titr. $\frac{n}{2}$ HCl	titr. $\frac{n}{1}$ HCl
97,99 g	99,11 ± 0,68	98,7 ± 0,80	98,30 g	119,10 g	119,30 ± 0,60	120,80 ± 1,0

T a b. 4.

Lösung B

1. Al_2O_3	2. Al_2O_3	3. Al_2O_3	4. Na_2O	5. Na_2O
theoretisch	titr. $\frac{n}{2}$ HCl	gravimetr.	theoretisch	titr. $\frac{n}{1}$ HCl
222,46 g	218 ± 2,40 g	222,50 g	254,74 g	263,0 ± 2,50 g

Die Titration der verdünnten Aluminatlauge (Lösung A) mit Tropäolin ist so durchzuführen, dass der Umschlagspunkt im

Orange-Gebiet des Indikators liegt, dagegen bei Autoclavlauge muss der Endpunkt mehr im Rot-Gebiet des Indikators liegen. Der Na_2O -Wert, welcher aus dem Verbrauch der Titration mit Phenolphthalein erhalten wird, ist bei Lösung B um 3,4% zu hoch. Diese Abweichung ist bereits beträchtlich, sodass sie bei der praktischen Anwendung der Methode berücksichtigt werden muss. Bei Lösung A ist die Übereinstimmung der Resultate mit den theoretischen Werten zufriedenstellend.

4. Zusammenfassung

Die Methode der acidimetrischen Titration von Natrium-Aluminatlösungen mit Tropäolin OO und Phenolphthalein als Indikator als Betriebskontrollanalyse im Rahmen des Bayerverfahrens wurde nachgeprüft und gefunden, dass unter Einhaltung bestimmter Bedingungen diese wegen ihrer raschen Durchführbarkeit als Betriebsanalyse geeignet ist.

LITERATUR:

- 1) Hiller, H., Laboratoriumsbuch für die Tonerdeindustrie, Halle 1922.
- 2) Fresenius-Jander, Handbuch der analyt. Chemie, 3. Teil, Bd. III. Berlin 1942, S. 206.
- 3) Davis, H. L. und Farnham, E. C., J. physical. Chem., **36**, 1057 (1932).
- 4) Kolthoff-Menzel, Die Massanalyse, Berlin 1931.
- 5) Davis, H. L., J. physical. Chem., **36**, 1449 (1932).
- 6) Fresenius-Jander, loc. cit.
- 7) Semljanitzyn, W. P., Leichtmetalle (russ), **3**, 115 (1934).
- 8) H. Biltz und W. Biltz, Ausführung quant. Analysen, Leipzig 1937 S. 60.
- 9) Fricke, R. und Meyring, K., Z. anorg. Chem., **188**, 127 (1930) cgl. auch Fresenius-Jander, loc. cit. S. 203.

INSTITUT FÜR LEICHTMETALLE
ZAGREB (KROATIEN)
ALUMINIUM WERK
LOZOVAC - ŠIBENIK (KROATIEN)

Eingegangen am 9. September 1949.

IZVOD

O točnosti volumetrijskog određivanja sadržaja Al_2O_3 i Na_2O u otopinama natrijeva aluminata uz upotrebu tropeolina OO i fenolftaleina kao indikatora,

E. Hermann

Kako o točnosti acidimetrijske titracije otopine natrijeva aluminata uz tropeolin OO i fenolftalein kao indikatore ne postoje u literaturi

objavljeni radovi, to je ta metoda podvrgnuta ispitivanju. S obzirom na teoretski uvjetovanu ovisnost metode o koncentraciji pripremljene su dvije aluminatne lužine iz onih područja koncentracije, koje se u industrijskog praksi najviše upotrebljavaju (gusta lužina i lužina za izlučivanje). Rezultati titracije tih lužina uspoređeni su sa rezultatima teoretskih računa i kontrolnih gravimetrijskih određivanja. Za izvedbu titracije dan je točan propis. Slaganje sa teoretskim vrijednostima kod lužine za izlučivanje zadovoljava, dok se kod guste lužine dobivaju za Na_2O nešto previsoke vrijednosti, što u praktičnoj upotrebi treba uzeti u obzir. Ukratko se može reći, da je metoda radi njene jednostavne izvedbe prikladna za kontrolne pogonske analize u okviru Bayerovog postupka.

INSTITUT ZA LAKI METALE
ZAGREB
TVORNICA ALUMINIJA
LOZOVAC — ŠIBENIK

Primljeno 9. rujna 1949.