

Kurze Mitteilungen

Komplexometrische Bestimmung von Aluminium und Magnesium in Spinellen

Complexometric Determination of Al and Mg in Spinels

W. GROSSKREUTZ

Zentralinstitut für Optik und Spektroskopie,
Deutsche Akademie der Wissenschaften, Berlin

Eingegangen am 23. September 1971

Im System MgO/Al_2O_3 existiert bei Mischungsverhältnissen von 1:1–3,7 Mol Al_2O_3 ein breites Gebiet von Mischkristallen des Spinelltyps mit teilweise erheblichem Al_2O_3 -Überschuß. Das Interesse an Mg/Al-Spinellen hat in der letzten Zeit stark zugenommen, weil derartige Einkristalle als Substrate zur Heteroepitaxie von Silicium geeignet sind [7]. Die Darstellung von Spinell-Einkristallen ist nach der Schmelzmethode von Verneuil möglich.

Zur Festlegung der Züchtungsparameter ist die Kenntnis des $Al_2O_3:MgO$ -Verhältnisses sowohl der Züchtungsprodukte als auch der Ausgangsmaterialien erforderlich. Da in den meisten Materialien Al_2O_3 im Überschuß vorlag, war bei der Ausarbeitung des Analysenverfahrens der Tatsache Rechnung zu tragen, relativ wenig Mg neben viel Al bestimmen zu müssen.

Die komplexometrische Al-Bestimmung wird als Rücktitration durchgeführt. Nach Wänninen u. Ringbom [6] wird bei pH 4,5 mit $ZnSO_4$ -Lösung gegen Dithizon als Indicator zurücktitriert. Diese Methode wurde bereits von mehreren Autoren diskutiert [1,3]; sie fand u.a. bei der Analyse von Granaten Anwendung [2]. Um systematische Fehler bei der Al-Bestimmung zu vermeiden, wurde die 0,05 M ÄDTA-Lösung gegen Al (99,99%) eingestellt.

Die Bestimmung des Mg-Gehaltes erfolgt durch Titration mit 0,025 M ÄDTA-Lösung gegen Eriochromschwarz T bei pH 10. Al wird mit Triäthanolaminhydrochlorid maskiert [4]. Um evtl. Ausfällung von $Mg(OH)_2$ bei Zugabe von NH_4OH zu verhindern, setzt man vorher NH_4Cl zu. Die anschließende Titration wird zweckmäßig bei 2°C durchgeführt [5], um die bei 20°C bereits beträchtliche Blockierung des Indicators durch Al zu verhindern.

Es wurden die optimalen Zusätze von Triäthanolaminhydrochlorid, NH_4Cl sowie wässriger NH_3 -Lösung ermittelt und in der nachstehenden Arbeitsvorschrift

zusammengefaßt. Zur Charakterisierung der Reproduzierbarkeit wurde die Standardabweichung s bestimmt. Mit $f = 15$ Freiheitsgraden ergab sich für die Mg-Bestimmung $s = 0,08\%$ MgO (absolut) und $s = 0,21\%$ Al_2O_3 (absolut) für die Bestimmung des Al-Gehaltes. — Für die nach Verneuil gezüchteten Spinell-Einkristalle wurden Al_2O_3/MgO -Verhältnisse von 1,53–2,69 gefunden.

Arbeitsvorschrift

Der feingemahlene Spinell wird mit einem vorgeschmolzenen Gemisch von 1,3 g Borax und 1,9 g Soda im Pt-Tiegel aufgeschlossen. Die Einwaage soll etwa 250 mg betragen, der Aufschluß ist nach 1 h beendet. Die erstarrte Schmelze wird in der Wärme in 60 ml Schwefelsäure (1:15) gelöst und im 100 ml-Meßkolben mit Wasser aufgefüllt.

Bestimmung des Al-Gehaltes. 10 ml der Aufschlußlösung werden mit 20 ml 0,05 M ÄDTA-Lösung und danach mit 10 ml Acetatpuffer (286 g Ammoniumacetat und 180 ml Eisessig in 1 l Lösung) versetzt. Die Lösung wird dann bis zum Sieden erhitzt, anschließend noch 10 min auf einem siedenden Wasserbad belassen. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden 40 ml Äthanol und 1–2 ml Dithizonlösung (12,5 mg Dithizon in 50 ml Äthanol, täglich frisch bereiten) zugegeben und mit 0,05 M $ZnSO_4$ -Lösung auf eine reine Rotfärbung zurücktitriert.

Bestimmung des Mg-Gehaltes. Zu 25 ml der Aufschlußlösung werden 5 g NH_4Cl , 7,5 g Triäthanolaminhydrochlorid sowie 20 ml Wasser zugesetzt. Nach völliger Auflösung der Salze werden 20 ml konz. NH_4OH -Lösung und danach zur Maskierung evtl. Schwermetallspuren etwa 50 mg KCN hinzugefügt. Die Lösung wird durch Außenkühlung mit Eiswasser auf etwa 2°C gebracht. Nach Zugabe von Eriochromschwarz T (1:100 in NaCl) wird unter ständiger Kühlung mit 0,025 M ÄDTA-Lösung auf eine reine Blaufärbung titriert.

Literatur

1. Brady, G. W. F., Gwilt, J. R.: J. Appl. Chem. **12**, 75 (1962).
2. Großkreutz, W., Schultze, D., Wilke, K.-T.: diese Z. **233**, 278 (1967).
3. Malissa, H., Kotzian, H.: Anal. Chim. Acta **26**, 128 (1962); vgl. diese Z. **196**, 115 (1963).
4. Piibil, R.: Collect. Czech. Chem. Commun. **19**, 58, 465 (1954).
5. Ritchie, J. A.: Analyst **80**, 402 (1955).
6. Wänninen, E., Ringbom, A.: Anal. Chim. Acta **12**, 308 (1955); vgl. diese Z. **148**, 211 (1955/56).
7. Wang, C. C.: J. Appl. Phys. **40**, 3433 (1969).

Dipl.-Chem. Wolfgang Großkreutz
Deutsche Akademie der Wissenschaften
Zentralinstitut für Optik und Spektroskopie
DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 6
Deutschland