

Prüfverfahren für Zement
 Teil 2: Chemische Analyse von Zement
 Deutsche Fassung EN 196-2 : 1994

DIN
EN 196-2

ICS 91.100.10

Ersatz für Ausgabe 1990-03

Deskriptoren: Baustoff, Zement, Prüfverfahren, chemische Analyse

Methods of testing cement — Part 2: Chemical analysis of cement;
 German version EN 196-2 : 1994

Méthodes d'essais des ciments — Partie 2: Analyse chimique des ciments;
 Version allemande EN 196-2 : 1994

Die Europäische Norm EN 196-2 : 1994 hat den Status einer Deutschen Norm.

Nationales Vorwort

Diese Europäische Norm wurde vom CEN/TC 51 "Zement und Baukalk" (Sekretariat: Belgien) ausgearbeitet. Im DIN Deutsches Institut für Normung e.V. war hierfür der Arbeitsausschuß 07:13.00 "Zement" des Normenausschusses Bauwesen (NABau) zuständig.

Für die im Abschnitt 2 zitierte Internationale Norm wird im folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 3534 siehe DIN 55350-14, DIN 55350-31, DIN 55350-33

Änderungen

Gegenüber der Ausgabe März 1990 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- Berücksichtigung von Corrigenda, die der Angleichung der drei offiziellen Sprachfassungen der EN 196-2 dienen.

Frühere Ausgaben

DIN 1164-3: 1970-06, 1978-11

DIN EN 196-2: 1990-03

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise in nationalen Zusätzen

- | | |
|--------------|---|
| DIN 55350-14 | Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik — Teil 14: Begriffe der Probenahme |
| DIN 55350-31 | Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik — Teil 31: Begriffe der Annahmestichprobenprüfung |
| DIN 55350-33 | Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik — Teil 33: Begriffe der statistischen Prozeßlenkung (SPC) |

Weitere Normen

- | | |
|-------------|--|
| DIN 1164-1 | Zement — Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen |
| DIN 1164-2 | Portland-, Eisenportland-, Hochofen- und Traßzement — Teil 2: Überwachung (Güteüberwachung) |
| DIN 1164-8 | Portland-, Eisenportland-, Hochofen- und Traßzement — Teil 8: Bestimmung der Hydratationswärme mit dem Lösungskalorimeter |
| DIN 1164-31 | Portland-, Eisenportland-, Hochofen- und Traßzement — Teil 31: Bestimmung des Hüttensandanteils von Eisenportland- und Hochofenzement und des Traßanteils von Traßzement |

Internationale Patentklassifikation

C 04 B 7/00

G 01 N 33/38

Fortsetzung 18 Seiten EN

Normenausschuß Bauwesen (NABau) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Deskriptoren: Zement, Chemische Analyse, Bestimmung des Gehalts, Glühverlust, Sulfate, Sulfide, Mangan, Siliciumdioxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Abrachrückstand, Gravimetrische Bestimmung, Spektralphotometrische Methode, EDTE.

Deutsche Fassung

Prüfverfahren für Zement
Teil 2: Chemische Analyse von Zement

Methods of testing cement — Part 2:
Chemical analysis of cement

Méthodes d'essais des ciments —
Partie 2: Analyse chimique des ciments

Diese Europäische Norm wurde von CEN am 1994-12-12 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist.

Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Zentralsekretariat oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Zentralsekretariat mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien und dem Vereinigten Königreich.

CEN

EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
European Committee for Standardization
Comité Européen de Normalisation

Zentralsekretariat: rue de Stassart 36, B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite		Seite
Vorwort	2	13 Bestimmung der Hauptbestandteile	12
1 Anwendungsbereich	3	13.1 Prinzip	12
2 Normative Verweisungen	3	13.2 Aufschluß mit Natriumperoxid	12
3 Allgemeine Prüfanforderungen	3	13.3 Abscheiden und Bestimmen des Siliciumdioxids — Verfahren mit Polyethylenoxid (Referenzverfahren)	13
4 Reagenzien	3	13.4 Abscheiden und Bestimmen des Siliciumdioxids — Verfahren mit doppeltem Eindampfen (Alternativverfahren)	13
5 Geräte	8	13.5 Aufschluß mit Salzsäure und Ammoniumchlorid und Fällern des Siliciumdioxids (Alternativverfahren)	13
6 Vorbereitung der Zementprobe	9	13.6 Bestimmung von reinem Siliciumdioxid	15
7 Bestimmung des Glühverlustes	9	13.7 Aufschließen des Abrachrückstands	15
8 Gravimetrische Bestimmung des Sulfats	10	13.8 Bestimmung von gelöstem Siliciumdioxid	15
9 Bestimmung des in Salzsäure und Natriumcarbonat unlöslichen Rückstands	10	13.9 Siliciumdioxid-Gesamtgehalt	16
10 Bestimmung des in Salzsäure und Kaliumhydroxid unlöslichen Rückstands	11	13.10 Bestimmung von Eisen(III)-oxid	16
11 Bestimmung des Sulfids	11	13.11 Bestimmung von Aluminiumoxid	16
12 Photometrische Bestimmung des Mangans	12	13.12 Bestimmung von Calciumoxid mit EGTE (Referenzverfahren)	16
		13.13 Bestimmung von Magnesiumoxid mit DCTE (Referenzverfahren)	17
		13.14 Bestimmung von Calciumoxid mit EDTE (Alternativverfahren)	17
		13.15 Bestimmung von Magnesiumoxid mit EDTE (Alternativverfahren)	18
		13.16 Bemerkungen zur visuellen Titration für die Bestimmung von Calciumoxid und Magnesiumoxid	18

Vorwort

Die vorliegende Europäische Norm wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 51 "Zement und Baukalk", mit dessen Sekretariat IBN betraut ist, ausgearbeitet.

Diese Europäische Norm ersetzt EN 196-2 : 1987.

Diese Europäische Norm muß den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Juni 1995, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juni 1995 zurückgezogen werden.

Entsprechend den Gemeinsamen CEN/CENELEC-Regeln sind folgende Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen:

Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien und das Vereinigte Königreich.

Die Normenreihe EN 196 über Prüfverfahren für Zement besteht aus folgenden Teilen:

EN 196-1: Bestimmung der Festigkeit

EN 196-2: Chemische Analyse von Zement

EN 196-3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit

ENV 196-4: Quantitative Bestimmung der Bestandteile

EN 196-5: Prüfung der Puzzolanität von Puzzolanzementen

EN 196-6: Bestimmung der Mahlfeinheit

EN 196-7: Verfahren für die Probenahme und Probenauswahl von Zement

EN 196-21: Bestimmung des Chlorid-, Kohlenstoffdioxid- und Alkalianteils von Zement

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm beschreibt die Verfahren zur Durchführung der chemischen Analyse von Zement.

Die Norm beschreibt die Referenzverfahren und in einigen Fällen ein Alternativverfahren, dessen Ergebnisse denen des Referenzverfahrens entsprechen.

Werden andere Verfahren angewendet, so ist nachzuweisen, daß ihre Ergebnisse den Ergebnissen der Referenzverfahren entsprechen. Im Streitfall sind die Referenzverfahren maßgebend.

Diese Norm gilt für alle Zemente sowie für deren Bestandteile, wie z. B. Klinker und Hüttsand.

In den Anwendungsnormen ist festgelegt, welche Verfahren anzuwenden sind.

2 Normative Verweisungen

Diese Europäische Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Europäischen Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

EN 196-7

Prüfverfahren für Zement — Verfahren für die Probenahme und Probenauswahl von Zement

ISO 3534 : 1977

Statistics — Vocabulary and symbols

3 Allgemeine Prüfanforderungen

3.1 Anzahl der Bestimmungen

Zur Bestimmung der verschiedenen Bestandteile (siehe Abschnitte 7 bis 13) sind zwei Analysen durchzuführen (siehe auch 3.3).

3.2 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit

Die Wiederholstandardabweichung gibt an, wie gut aufeinanderfolgende Ergebnisse übereinstimmen, die mit demselben Verfahren am gleichen Material und unter übereinstimmenden Prüfbedingungen erhalten werden (gleicher Laborant (Prüfer), dasselbe Gerät, gleiches Labor und kurze Zeitspanne)¹⁾.

Die Vergleichstandardabweichung gibt an, wie gut die einzelnen Ergebnisse übereinstimmen, die mit demselben Verfahren am gleichen Material, aber unter unterschiedlichen Bedingungen erhalten werden (verschiedene Laboranten (Prüfer), unterschiedliche Geräte, verschiedene Labors und/oder verschiedene Zeiten)¹⁾.

Die Wiederhol- und Vergleichstandardabweichung werden in % absolut²⁾ angegeben.

3.3 Angabe von Massen, Volumina, Faktoren und Gehalten

Massen sind in Gramm auf 0,000 1 g, mit Büretten abgemessene Volumina in Milliliter auf 0,05 ml anzugeben.

Als Faktoren eingestellter Lösungen gilt das Mittel aus drei Bestimmungen. Sie sind auf drei Dezimalen anzugeben.

Als Gehalt gilt das Mittel aus zwei Bestimmungen. Er ist im allgemeinen in % auf zwei Dezimalen anzugeben.

Weichen die Ergebnisse einer Doppelbestimmung um mehr als die zweifache Wiederholstandardabweichung voneinander ab, ist die Bestimmung zu wiederholen. Als Ergebnis gilt dann das Mittel aus den beiden Ergebnissen mit der geringsten Abweichung.

3.4 Glühverfahren

Zum Glühen werden Filter und Inhalt in einen zuvor geglühten und gewogenen Tiegel übergeführt und getrocknet. Dann werden sie langsam in oxidierender Atmosphäre vollständig verascht, wobei sie sich nicht entzünden dürfen. Anschließend wird bei der vorgeschriebenen Temperatur geglüht. Tiegel und Inhalt werden in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und gewogen.

3.5 Bestimmung der Massenkonzanz

Zum Erreichen der Massenkonzanz ist die Probe mehrmals 15 Minuten zu glühen, abzukühlen und danach jedes Mal zu wiegen. Die Massenkonzanz gilt als erreicht, wenn die Differenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Wägungen kleiner als 0,000 5 g ist.

3.6 Nachweis der Chloridfreiheit (Prüfen mit Silbernitratlösung)

Nach dem Waschen eines Niederschlags, das im allgemeinen fünf- oder sechsmal durchgeführt wird, wird der Ablauf des Trichters mit einigen Wassertropfen abgespült. Filter und Inhalt werden mit einigen Millilitern Wasser gewaschen, die in einem Reagenzglas aufgefangen und mit einigen Tropfen Silbernitratlösung (4.33) versetzt werden. Tritt keine Trübung und kein Niederschlag in der Lösung auf, ist kein Chlorid vorhanden. Anderenfalls ist der Waschvorgang zu wiederholen, bis die Prüfung mit Silbernitrat negativ ist.

4 Reagenzien

4.0 Allgemeine Anforderungen

Es sind für die Analyse nur Reagenzien einer Qualität "zur Analyse" sowie destilliertes Wasser oder Wasser gleichen Reinheitsgrades zu verwenden.

Sofern nicht anders angegeben, bedeutet "Prozent" stets Massenanteil in Prozent.

In dieser Norm wird bei den für die Reagenzien verwendeten konzentrierten Flüssigkeiten jeweils von folgenden Dichten (ρ) ausgegangen (in g/cm³ bei 20 °C):

— Salzsäure	1,18 bis 1,19
— Flußsäure	1,13
— Salpetersäure	1,40 bis 1,42
— Schwefelsäure	1,84
— Phosphorsäure	1,71 bis 1,75
— Essigsäure	1,05 bis 1,06
— Ammoniumhydroxid	0,88 bis 0,91
— Triethanolamin	1,12

Verdünnungen werden stets als Volumensumme angegeben. So bedeutet z. B. verdünnte Salzsäure 1 + 2, daß ein Volumenteil konzentrierte Salzsäure mit zwei Volumenteilen Wasser zu vermischen ist.

¹⁾ Definition nach ISO 3534.

²⁾ Die Werte für die Wiederhol- und Vergleichstandardabweichung in dieser Norm sind als vorläufig zu betrachten. Die Werte werden dann endgültig festgelegt, wenn entsprechende Erfahrungen in den Laboratorien vorliegen.

4.1 Salzsäure , konzentriert	(HCl)	160 g Natriumhydroxid werden in Wasser zu 1000 ml gelöst. Die Lösung ist in einer Polyethylenflasche aufzubewahren.
4.2 Salzsäure , verdünnt	1 + 1	
4.3 Salzsäure , verdünnt	1 + 2	
4.4 Salzsäure , verdünnt	1 + 3	
4.5 Salzsäure , verdünnt	1 + 9	
4.6 Salzsäure , verdünnt	1 + 11	
4.7 Salzsäure , verdünnt	1 + 19	
4.8 Salzsäure , verdünnt	1 + 99	
4.9 Salzsäure , verdünnt	von pH 1,60 2 l Wasser werden mit fünf oder sechs Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Der pH-Wert wird unter Verwendung eines pH-Meters eingestellt. Die Lösung ist in einer Polyethylenflasche aufzubewahren.	
4.10 Flußsäure , konzentriert	(HF)	
4.11 Flußsäure , verdünnt	1 + 3	
4.12 Salpetersäure	(HNO ₃)	
4.13 Schwefelsäure , konzentriert	(H ₂ SO ₄)	
4.14 Schwefelsäure , verdünnt	1 + 1	
4.15 Phosphorsäure	(H ₃ PO ₄)	
4.16 Borsäure	(H ₃ BO ₃)	
4.17 Essigsäure	(CH ₃ COOH)	
4.18 Aminoessigsäure	(NH ₂ CH ₂ COOH)	
4.19 Chrom metallisch , gepulvert	(Cr)	
4.20 Ammoniumhydroxid , konzentriert	(NH ₄ OH)	
4.21 Ammoniumhydroxid , verdünnt	1 + 1	
4.22 Ammoniumhydroxid , verdünnt	1 + 10	
4.23 Ammoniumhydroxid , verdünnt	1 + 16	
4.24 Natriumhydroxid	(NaOH)	
4.25 Natriumhydroxidlösung	4 mol/l	
4.26 Natriumhydroxidlösung	2 mol/l	80 g Natriumhydroxid werden in Wasser zu 1000 ml gelöst. Die Lösung ist in einer Polyethylenflasche aufzubewahren.
4.27 Ammoniumchlorid	(NH ₄ Cl)	
4.28 Zinn(II)-chlorid	(SnCl ₂ × 2H ₂ O)	
4.29 Kaliumperiodat	(KIO ₄)	
4.30 Natriumperoxid , gepulvert	(Na ₂ O ₂)	
4.31 Natriumcarbonat/Natriumchlorid		7 g Natriumcarbonat (Na ₂ CO ₃ , wasserfrei) werden mit 1 g Natriumchlorid (NaCl) vermischt.
4.32 Bariumchloridlösung		120 g Bariumchlorid (BaCl ₂ × 2H ₂ O) werden mit Wasser zu 1000 ml gelöst.
4.33 Silbernitratlösung		5 g Silbernitrat (AgNO ₃) werden in Wasser gelöst, mit 10 ml konzentrierter Salpetersäure (HNO ₃) versetzt und mit Wasser zu 1000 ml verdünnt.
4.34 Natriumcarbonatlösung		50 g Natriumcarbonat (Na ₂ CO ₃ , wasserfrei) werden mit Wasser zu 1000 ml gelöst.
4.35 Kaliumhydroxidlösung		250 g Kaliumhydroxid (KOH) werden mit Wasser zu 1000 ml gelöst.
4.36 Ammoniakalische Zinksulfatlösung		50 g Zinksulfat (ZnSO ₄ × 7H ₂ O) werden in 150 ml Wasser gelöst und mit 350 ml konzentriertem Ammoniumhydroxid (NH ₄ OH) versetzt. Die Lösung wird stehengelassen und frühestens nach 24 Stunden filtriert.
4.37 Bleiacetatlösung		Etwa 0,2 g Bleiacetat (Pb(CH ₃ COO) ₂ × 3H ₂ O) werden mit Wasser zu 100 ml gelöst.
4.38 Stärkelösung		1 g Stärke (wasserlöslich) wird mit 1 g Kaliumiodid (KI) versetzt und mit Wasser zu 100 ml gelöst.
4.39 Polyethylenoxidlösung		In 100 ml Wasser werden 0,25 g Polyethylenoxid (-CH ₂ -CH ₂ -O-) _n von mittlerer Molekularmasse 200 000 bis 600 000 unter heftigem Rühren gelöst. Diese Lösung ist etwa zwei Wochen beständig.
4.40 Borsäurelösung , gesättigt		Etwa 50 g Borsäure (H ₃ BO ₃) werden mit Wasser zu 1000 ml gelöst.

4.41 Zitronensäurelösung

10 g Zitronensäure ($C_6H_8O_7 \times H_2O$) werden mit Wasser zu 100 ml gelöst.

4.42 Ammoniummolybdatlösung

10 g Ammoniummolybdat ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \times 4H_2O$) werden in Wasser zu 100 ml gelöst.

Die Lösung ist in einer Polyethylenflasche aufzubewahren. Sie ist etwa eine Woche haltbar.

4.43 Kupfersulfatlösung

0,45 g Kupfersulfat ($CuSO_4 \times 5H_2O$) werden in einem 50-ml-Meßkolben in Wasser gelöst und bis zur Marke aufgefüllt.

4.44 Ammoniumacetat

250 g Ammoniumacetat (CH_3COONH_4) werden in Wasser zu 1000 ml gelöst.

4.45 Triethanolaminlösung 1 + 4 ($N(CH_2CH_2OH)_3$)

4.46 Reduktionslösung

In Wasser werden der Reihe nach 0,15 g 1-Amino-2-hydroxy-naphthalinsulfonsäure-(4) ($C_{10}H_9NO_4S$), 0,7 g Natriumsulfid (Na_2SO_3 , wasserfrei) und 9,0 g Natriumdithionit ($Na_2S_2O_5$) zu 100 ml gelöst.

Die Lösung ist höchstens eine Woche lang beständig.

4.47 Pufferlösung, pH 1,40

7,505 g Aminoessigsäure (NH_2CH_2COOH) und 5,850 g Natriumchlorid ($NaCl$) werden in Wasser zu 1000 ml gelöst. 300 ml dieser Lösung werden mit Salzsäure 1 + 99 zu 1000 ml verdünnt.

4.48 Kaliumiodat-/iodid-Lösung, eingestellt, etwa 0,016 6 mol/l⁴)

In frisch ausgekochtem und abgekühltem Wasser werden der Reihe nach in einem 1000-ml-Meßkolben ($3,6 \pm 0,1$) g (m_1) Kaliumiodat (KIO_3 bei 120°C getrocknet), zwei Plättchen Natriumhydroxid ($NaOH$) und 25 g Kaliumiodid (KI) gelöst. Die Lösung wird mit frisch ausgekochtem und abgekühltem Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Der Faktor F der Lösung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$F = \frac{m_1}{3,566\ 8} \quad (1)$$

Dabei ist:

m_1 die Einwaage an Kaliumiodat, in Gramm.

4.49 Natriumthiosulfatlösung, etwa 0,1 mol/l³)

4.49.1 Herstellen

24,82 g Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3 \times 5 H_2O$) werden mit Wasser zu 1000 ml gelöst. Vor jeder Prüfungsreihe ist der Faktor f dieser Lösung nach 4.49.2 zu bestimmen.

4.49.2 Einstellen

4.49.2.1 Das Einstellen der Lösung erfolgt vorzugsweise mit der eingestellten Kaliumiodat-/iodid-Lösung (4.48).

Dazu werden in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben 20 ml der eingestellten Kaliumiodat-/iodid-Lösung pipettiert, mit etwa 150 ml Wasser verdünnt, mit 25 ml Salzsäure

1 + 1 angesäuert und mit der einzustellenden, etwa 0,1 mol/l Natriumthiosulfatlösung bis Hellgelb titriert.

Danach werden 2 ml Stärkelösung (4.38) zugegeben und zum Umschlag von Blau nach Farblos weitertitriert.

Der Faktor f dieser Lösung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$f = \frac{20 \times 0,016\ 67 \times 214,01 \times F}{3,566\ 8 \times V_1} = 20 \frac{F}{V_1} \quad (2)$$

Dabei ist:

F der Faktor der eingestellten Kaliumiodat-/iodid-Lösung (4.48);

V_1 der Verbrauch der beim Titrieren verwendeten etwa 0,1 mol/l Natriumthiosulfatlösung, in Milliliter;

3,566 8 die Masse des Kaliumiodats, in Gramm, entsprechend einer Kaliumiodat-/iodid-Lösung von genau 0,016 67 mol/l;

214,01 die Molekularmasse von Kaliumiodat.

4.49.2.2 Das Einstellen kann auch mit einer bekannten Menge Kaliumiodat erfolgen.

Hierfür werden ($0,07 \pm 0,005$) g Kaliumiodat (m_2) in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben gegeben und mit etwa 150 ml in Wasser gelöst.

Der Inhalt wird mit etwa 1 g Kaliumiodid versetzt, mit 25 ml Salzsäure 1 + 1 angesäuert und mit der etwa 0,1 mol/l Natriumthiosulfatlösung bis Hellgelb titriert. Danach werden 2 ml Stärkelösung (4.38) zugegeben und zum Umschlag von Blau nach Farblos weitertitriert.

Der Faktor f der Lösung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$f = \frac{1\ 000 \times m_2}{3,566\ 8 \times V_2} = 280,363\ 4 \frac{m_2}{V_2} \quad (3)$$

Dabei ist:

m_2 die Einwaage an Kaliumiodat, in Gramm;

V_2 der Verbrauch der beim Titrieren verwendeten etwa 0,1 mol/l Natriumthiosulfatlösung, in Milliliter;

3,566 8 die Masse des Kaliumiodats, in Gramm, entsprechend einer Kaliumiodat-/iodid-Lösung von genau 0,016 67 mol/l.

4.50 Mangan-Stammlösung

4.50.1 Mangansulfat, wasserfrei

Wasserhaltiges Mangansulfat ($MnSO_4 \times H_2O$) wird bei (250 ± 10)°C zur Massenkonstanz getrocknet. Die Substanz hat danach eine Zusammensetzung, die der Formel $MnSO_4$ entspricht.

4.50.2 Herstellen

Etwa 2,75 g getrocknetes Mangansulfat werden in einen 1000-ml-Meßkolben auf 0,000 1 g eingewogen, in Wasser gelöst und bis zur Marke aufgefüllt. Der Gehalt G dieser Lösung an Mangan(II)ionen in mg Mn^{2+} /ml ergibt sich nach folgender Gleichung:

$$G = \frac{m_3}{2,748\ 5} \quad (4)$$

Dabei ist:

m_3 die Einwaage an Mangansulfat, in Gramm.

³⁾ Bei niedrigem Sulfidgehalt (< 0,1 %) ist es zweckmäßig, die Lösungen auf ein Zehntel der Konzentration zu verdünnen. Hierfür werden 100 ml der Lösungen nach 4.48 und 4.49 jeweils in 1000-ml-Meßkolben pipettiert und mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

4.50.3 Aufstellen der Bezugskurve

Zur Aufstellung der Bezugskurve werden von der Mangan-Stammlösung je 20 ml in je einen 500-ml-(Nr 1) und 1 000-ml-Meßkolben (Nr 2) pipettiert und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Von der Lösung im Meßkolben Nr 2 werden je 100 ml in je einen 200-ml-(Nr 3), 500-ml-(Nr 4) und 1 000-ml-Meßkolben (Nr 5) pipettiert und mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

Von den in den Meßkolben Nr 1 bis Nr 5 befindlichen Lösungen werden je 100 ml in je einen 400-ml-Becher pipettiert, mit 20 ml Salpetersäure angesäuert, mit 1,5 g Kaliumperiodat (4.29) und 10 ml Phosphorsäure (4.15) versetzt, zum Sieden erhitzt und 30 Minuten schwach siedend gehalten. Danach wird auf 20 °C abgekühlt und der Inhalt eines jeden Bechers in einen 200-ml-Meßkolben übergeführt. Kolben und Inhalt werden auf 20 °C abgekühlt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

Die Extinktion dieser Lösungen wird mit einem Photometer (5.9) bei einer Wellenlänge von etwa 525 nm gegen Wasser in einer oder mehreren Küvetten geeigneter Dicke gemessen (5.10). Die Extinktion ist auf drei Dezimalen zu ermitteln.

Die Extinktion dieser Bezugslösungen E 1 bis E 5 werden für jede Küvettdicke getrennt über den zugehörigen Mangankonzentrationen in mg Mn/200 ml aufgetragen. Die entsprechenden Mangankonzentrationen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Sie können unmittelbar verwendet werden, sofern der nach 4.50.2 ermittelte Gehalt *G* den Zahlenwert 1,000 0 aufweist. Andernfalls sind die in Tabelle 1 angegebenen Mangankonzentrationen mit *G* zu multiplizieren.

Tabelle 1: Mangankonzentration der Bezugslösungen

Bezugslösung	E 1	E 2	E 3	E 4	E 5
Mangankonzentration in mg Mn/200 ml	4,0	2,0	1,0	0,4	0,2

4.51 SiO₂-Bezugslösung

4.51.1 Siliciumdioxid (SiO₂), nach dem Glühen wenigstens 99,9%ig

4.51.2 Natriumcarbonat, wasserfrei (Na₂CO₃)

4.51.3 Stammlösung

0,200 0 g bei (1 175 ± 25) °C frisch geglühtes Siliciumdioxid werden in einen Platintiegel eingewogen, der bereits 2,0 g Natriumcarbonat enthält.

Das Gemisch wird erhitzt und wenigstens 15 Minuten bei heller Rotglut geschmolzen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Schmelze in einem Polyethylenbecher in Wasser gelöst und in einen 200-ml-Meßkolben übergeführt und zur Marke aufgefüllt.

Die Lösung ist in einer Polyethylenflasche aufzubewahren.

Sie enthält 1 mg SiO₂ je ml.

4.51.4 Bezugslösung

Von der Siliciumdioxid-Stammlösung werden 5 ml in einen 250-ml-Meßkolben pipettiert und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung wird in einer Polyethylenflasche aufbewahrt. Sie enthält 0,02 mg Siliciumdioxid je ml. Diese Lösung ist höchstens eine Woche lang beständig.

4.51.5 Ausgleichslösungen

Die Ausgleichslösungen werden in Übereinstimmung mit dem Verfahren zur Bestimmung von Siliciumdioxid (13.3 bis 13.5) hergestellt. Dabei sind die in Tabelle 2 angegebenen Reagenzmengen zu 500 ml mit Wasser aufzufüllen.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Ausgleichslösungen für ein Volumen von 500 ml

		Abscheiden mit Polyethylenoxid (13.3)	Abscheiden durch doppeltes Eindampfen (13.4)	Aufschluß mit HCl und NH ₄ Cl (13.5)
HCl, konz.	ml	70	75	15
H ₂ SO ₄ 1+1	ml	1	1	—
HNO ₃ , konz.	ml	—	—	1
Polyethylenoxidlösung	ml	5	—	—
NH ₄ Cl	g	—	—	1
Na ₂ CO ₃	g	1,75	1,75	1,75
NaCl	g	0,25	0,25	0,25
Na ₂ O ₂	g	3	3	—

4.51.6 Aufstellen der Bezugsgeraden

In 100-ml-Polyethylenbechern, in denen sich bereits je ein Rührmagnet befindet, werden die in Tabelle 3 aufgeführten Volumina an SiO₂-Bezugslösungen bürettiert, mit 20 ml Ausgleichslösung (Pipette) versetzt und mit Wasser aus einer Bürette zu 40 ml ergänzt. Die dazu erforderlichen Volumina sind ebenfalls in Tabelle 3 aufgeführt. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wird die Lösung mit 15 Tropfen Flußsäure 1 + 3 versetzt und wenigstens 1 Minute gerührt. Danach werden 15 ml Borsäurelösung (4.40) in die Lösung pipettiert.

Der pH-Wert der Lösung wird durch tropfenweise Zugabe von Natriumhydroxidlösung (4.25) bzw. Salzsäure 1 + 2 auf 1,15 ± 0,05 eingestellt. Der pH-Wert ist mit einem pH-Meter zu prüfen, das zuvor mit einem geeigneten Puffer, z. B. 1,40 (4.47), kalibriert worden ist. Danach werden 5 ml Ammonium-Molybdatlösung (4.42) in die Lösung pipettiert (Nullzeit). Anschließend wird der pH-Wert der Lösung durch tropfenweise Zugabe von Natriumhydroxidlösung (4.25) bzw. Salzsäure in einen 100-ml-Meßkolben übergeführt. Dabei ist mit verdünnter Salzsäure (pH = 1,60) (4.9) nachzuspülen.

Nach 20 Minuten werden 5 ml Zitronensäurelösung (4.41) in den Meßkolben pipettiert, umgeschüttelt und 5 Minuten stehengelassen.

Danach werden 2 ml der Reduktionslösung (4.46) in den Meßkolben pipettiert. Die Lösung wird mit verdünnter Salzsäure (pH = 1,60) (4.9) zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Genau 30 Minuten nachdem die Ammoniummolybdatlösung pipettiert wurde (Nullzeit + 30 Minuten), wird die Extinktion in einem Photometer (5.9) gegen eine in gleicher Weise hergestellte Blindlösung bei der Wellenlänge größter Extinktion nahe 815 nm in einer 1-cm-Küvette gemessen. Die ermittelten Extinktionen werden über die zugehörigen SiO₂-Gehalte nach Tabelle 3 aufgetragen.

Tabelle 3: Zusammensetzung der SiO₂-Bezugslösungen und ihr SiO₂-Gehalt

Lfd. Nr der Lösung	Blindlösung	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂ -Bezugslösung in ml	0	2	4	5	6	8	10	15	20
Wasser in ml	20	18	16	15	14	12	10	5	0
Gehalt der Meßlösung in mg SiO ₂ /100 ml	0	0,04	0,08	0,10	0,12	0,16	0,20	0,30	0,40

Als Blindlösung kann die für die Aufstellung der Bezugsgeraden verwendete Blindlösung benutzt werden. Aus der Bezugsgeraden ergibt sich der Siliciumdioxidgehalt der Lösung in mg SiO₂/100 ml.

$$f_D = \frac{50 \times m_4}{100,09 \times 0,03 \times V_3} = 16,65 \frac{m_4}{V_3} \quad (5)$$

Dabei ist:

m_4 die Einwaage an Calciumcarbonat bei der Herstellung der Calciumionen-Bezugslösung (4.52), in Gramm;

V_3 der Verbrauch an EDTE-Lösung bei der Titration, in Milliliter.

b) Visuelle Titration (Alternativverfahren)

Die Lösung wird mit etwa 0,1 g Calcon-Indikator (4.59) versetzt und unter Rühren mit 0,03 mol/l EDTE-Lösung bis zum Umschlag von Rosa nach Blau titriert. Der Endpunkt ist erreicht, wenn ein weiterer Tropfen die Blaufärbung nicht weiter vertieft. Das verbrauchte Volumen V_3 dient zur Berechnung des Faktors f_D nach Gleichung (5).

4.52 Calciumionen-Bezugslösung, etwa 0,01 mol/l

4.52.1 Bei 200 °C getrocknetes Calciumcarbonat (CaCO₃), wenigstens 99,9%ig

4.52.2 Bezugslösung

Etwa 1 g Calciumcarbonat wird zusammen mit etwa 100 ml Wasser in einen 400-ml-Becher gegeben. Der Becher wird mit einem Uhrglas abgedeckt und mit etwa 10 ml Salzsäure 1 + 2 vorsichtig versetzt. Nachdem das Calciumcarbonat vollständig gelöst worden ist, wird das Kohlenstoffdioxid verkocht. Dann läßt man die Lösung abkühlen und füllt sie in einem Meßkolben zu 1000 ml auf.

4.53 EDTE-Lösung, etwa 0,03 mol/l

4.53.1 Ethylendiamintetraessigsäure, Dinatriumsalz, Dihydrat (EDTE)

4.53.2 Herstellen

11,17 g EDTE werden in Wasser zu 1000 ml gelöst. Die Lösung ist in einer Polyethylenflasche aufzubewahren.

4.53.3 Einstellen

In einen für das Meßgerät (5.11) passenden Becher werden 50 ml der Calciumionen-Bezugslösung (4.52) pipettiert und mit Wasser zu einem für die Messung geeigneten Volumen verdünnt.

Der pH-Wert dieser Lösung wird unter Verwendung eines pH-Meters mit Natriumhydroxidlösung(en) (4.25 und 4.26) auf 12,5 eingestellt.

Die Titration ist nach einem der beiden folgenden Verfahren durchzuführen:

a) Photometrische Titration (Referenzverfahren)

Die Lösung wird mit etwa 0,1 g Murexidindikator (4.57) oder Mischindikator (4.63) versetzt. Danach wird der Becher in ein auf eine Wellenlänge von 620 nm bei Murexid bzw. 520 nm bei Mischindikator eingestelltes Meßgerät (5.11) eingesetzt. Die Lösung wird unter Rühren mit 0,03 mol/l EDTE-Lösung titriert. Die Meßwerte der Extinktion in der Nähe des Umschlags werden in Abhängigkeit des zugegebenen EDTE-Volumens in ein Diagramm eingetragen. Das verbrauchte Volumen V_3 ist durch den Schnittpunkt der Geraden mit der größten Steigung in der Nähe des Umschlags mit der Geraden, die eine nahezu konstante Extinktion nach dem Umschlag hat, zu bestimmen.

Der Faktor f_D dieser Lösung wird nach folgender Gleichung berechnet:

4.54 Kupfer-EDTE-Lösung

In einen 400-ml-Becher werden 25 ml Kupfersulfatlösung (4.43) pipettiert und aus einer Bürette mit der äquivalenten Menge an 0,03 mol/l EDTE-Lösung (4.53) versetzt. Das erforderliche Volumen an EDTE-Lösung ist wie folgt zu bestimmen:

Von der Kupfersulfatlösung (4.43) werden 10 ml in einen 600-ml-Becher pipettiert, mit Wasser zu etwa 200 ml aufgefüllt, mit 10 ml konzentriertem Ammoniumhydroxid und mit etwa 0,1 g Murexid-Indikator (4.57) versetzt. Die Lösung wird mit 0,03 mol/l EDTE-Lösung (4.53) bis zum Umschlag von Rosa nach Violett titriert.

Aus dem Verbrauch V_4 ergibt sich das Volumen V_5 an 0,03 mol/l EDTE-Lösung, dem 25 ml Kupfersulfatlösung zuzusetzen ist, um die Kupfer-EDTE-Lösung herzustellen, nach folgender Gleichung:

$$V_5 = 2,5 \times V_4 \quad (6)$$

4.55 EGTE-Lösung, etwa 0,03 mol/l

4.55.1 Ethylenglycol-bis(2-aminoethyl)-tetraessigsäure (EGTE)

4.55.2 Herstellen

In einen 600-ml-Becher werden etwa 11,4 g EGTE eingewogen, mit etwa 400 ml Wasser und 10 ml Natriumhydroxidlösung (4.26) versetzt. Das Gemisch wird erhitzt, bis das EGTE vollständig in Lösung gegangen ist. Danach läßt man auf Raumtemperatur abkühlen. Der pH-Wert dieser Lösung wird unter Verwendung eines pH-Meters durch Zutropfen von verdünnter Salzsäure 1 + 2 auf 7 eingestellt. Die Lösung wird vollständig in einen 1000-ml-Meßkolben übergeführt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die Lösung ist in einer Polyethylenflasche aufzubewahren.

4.55.3 Einstellen

In einen für das Gerät (5.11) passenden Becher werden 50 ml der Calciumionen-Bezugslösung (4.52) pipettiert, mit Wasser zu einem für die Messung geeigneten Volumen verdünnt und mit 25 ml der Triethanolaminlösung 1 + 4 (4.45) versetzt.

Der pH-Wert dieser Lösung wird unter Verwendung eines pH-Meters mit Natriumhydroxidlösung(en) (4.25 und 4.26) auf 12,5 eingestellt.

Die Lösung wird mit etwa 0,1 g Murexid-Indikator (4.57) bzw. Calcein-Indikator (4.58) versetzt. Der Becher wird in ein auf eine Wellenlänge von 620 nm bei Murexid bzw. 520 nm Calcein eingestelltes Meßgerät (5.11) eingesetzt. Die Lösung wird unter Rühren mit der 0,03 mol/l EGTE-Lösung titriert.

In der Nähe des Umschlagpunkts werden die Meßwerte der Extinktionen in Abhängigkeit vom zugegebenen Volumen der EGTE-Lösung in einem Diagramm dargestellt. Das verbrauchte Volumen V_6 ist durch den Schnittpunkt der Geraden mit der größten Steigung in der Nähe des Umschlagpunkts mit der Geraden, die eine nahezu konstante Extinktion nach dem Umschlag hat, zu bestimmen.

Der Faktor f_G wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$f_G = \frac{50 \times m_5}{100,09 \times 0,03 \times V_6} = 16,65 \frac{m_5}{V_6} \quad (7)$$

Dabei ist:

m_5 die Einwaage an Calciumcarbonat bei der Herstellung der Calciumionen-Bezugslösung (4.52), in Gramm;

V_6 der Verbrauch an EGTE-Lösung bei der Titration von 50 ml der Calciumionen-Bezugslösung (4.52), in Milliliter.

4.56 DCTE-Lösung, etwa 0,01 mol/l

4.56.1 Trans-1,2-Diamino-cyclohexantetraessigsäure (DCTE) Monohydrat

4.56.2 Herstellen

In einen 600-ml-Becher werden 3,64 g DCTE eingewogen, mit etwa 400 ml Wasser und 10 ml Natriumhydroxidlösung (4.26) versetzt. Das Gemisch wird erwärmt, bis das DCTE vollständig in Lösung gegangen ist. Danach läßt man auf Raumtemperatur abkühlen. Der pH-Wert dieser Lösung wird unter Verwendung eines pH-Meters durch Zutropfen von verdünnter Salzsäure 1 + 2 auf 7 eingestellt. Die Lösung wird vollständig in einen 1000-ml-Meßkolben übergeführt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Sie ist in einer Polyethylenflasche aufzubewahren.

4.56.3 Einstellen

In einen für das Meßgerät (5.11) passenden Becher werden 50 ml Calciumionen-Bezugslösung (4.52) pipettiert und mit Wasser zu einem für die Messung geeigneten Volumen verdünnt.

Der pH-Wert dieser Lösung wird unter Verwendung eines pH-Meters mit konzentriertem Ammoniumhydroxid auf 10,5 eingestellt.

Danach wird etwa 0,1 g Murexid-Indikator (4.57) oder Calcein-Indikator (4.58) zugesetzt. Der Becher wird in ein auf eine Wellenlänge von 620 nm bei Murexid bzw. 520 nm bei Calcein eingestelltes Meßgerät (5.11) eingesetzt. Die Lösung wird unter Rühren mit der DCTE-Lösung titriert. In der Nähe des Umschlagpunkts werden die Meßwerte der Extinktionen in Abhängigkeit vom zugegebenen Volumen der DCTE-Lösung in einem Diagramm dargestellt. Das verbrauchte Volumen V_7 ist durch den Schnittpunkt der Geraden mit der größten Steigung in der Nähe des Umschlagpunkts mit der Geraden, die eine nahezu konstante Extinktion nach dem Umschlag hat, zu bestimmen. Der Faktor f_c wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$f_c = \frac{50 \times m_6}{100,09 \times 0,01 \times V_7} = 49,955 \frac{m_6}{V_7} \quad (8)$$

Dabei ist:

m_6 die Einwaage an Calciumcarbonat bei der Herstellung der Calciumionen-Bezugslösung (4.52), in Gramm;

V_7 der Verbrauch an DCTE-Lösung bei der Titration, in Milliliter.

4.57 Murexid-Indikator

1 g Murexid (Purpursäure, Ammoniumsalz) wird mit 100 g Natriumchlorid (NaCl) vermahlen.

4.58 Calcein-Indikator

4.58.1 Calcein

Bis-[bis(carboxymethyl)-aminomethyl]-2'-7'-fluorescein

4.58.2 Herstellen

1 g Calcein wird mit 99 g Kaliumnitrat (KNO₃) vermahlen.

4.59 Calcon-Indikator

4.59.1 Calcon

2-Hydroxy-1-(2-hydroxynaphthyl-1-azo)naphthalinsulfonsäure-(4), Natriumsalz

4.59.2 Herstellen

1 g Calcon wird mit 100 g wasserfreiem Natriumsulfat (Na₂SO₄) vermahlen.

4.60 Sulfosalicylsäure-Indikator

Salicylsulfonsäure-(5), Dihydrat

4.61 PAN-Indikator

4.61.1 PAN

1-(Pyridyl-2'-azo)-naphthol-2

4.61.2 Herstellen

0,1 g PAN werden in 100 ml Ethanol (C₂H₅OH, $\rho = 0,79$ g/cm³) gelöst.

4.62 Methylthymolblau-Indikator

4.62.1 Methylthymolblau

3', 3''-bis-[bis(carboxymethyl)-aminomethyl]-thymol-sulfonphthalein, Natriumsalz

4.62.2 Herstellen

1 g Methylthymolblau wird mit 100 g Kaliumnitrat (KNO₃) vermahlen.

4.63 Calcein-Methylthymolblau-Mischindikator

0,2 g Calcein und 0,1 g Methylthymolblau werden mit 100 g Kaliumnitrat (KNO₃) vermahlen.

5 Geräte

5.1 Waage(n) mit einer Fehlergrenze von 0,000 1 g

5.2 Porzellan- und/oder Platintiegel

von 20 bis 25 ml Inhalt mit Deckel

5.3 Tiegelunterlage(n) aus feuerfestem keramischem Material

Die Unterlage verhindert eine Überhitzung des Tiegels. Sie muß sich bei Einsetzen des Tiegels im Temperaturgleichgewicht mit dem Ofen befinden.

- 5.4 Porzellanschale** von etwa 200 ml Inhalt
- 5.5 Elektroofen(-öfen)** mit natürlicher Belüftung, einstellbar auf folgende Temperaturen: 500 °C, 925 °C, 975 °C und 1175 °C
- 5.6 Exsikkator(en)** mit getrocknetem Magnesiumperchlorat $[Mg(ClO_4)_2]$

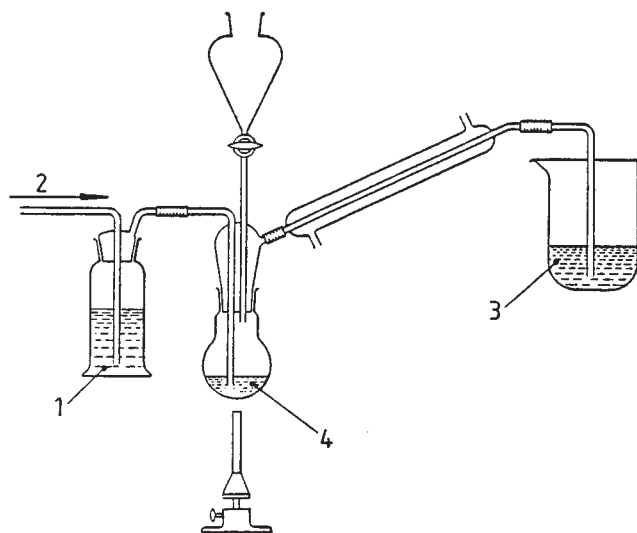
5.7 Kugelhühler

5.8 Gerät zur Bestimmung des Sulfidgehalts

Das Gerät ist in Bild 1 dargestellt.

Dem Gerät kann eine Woulfesche Flasche zur Regulierung des Gasstroms vorgeschaltet werden.

Als Schlauchverbindung ist schwefelfreies Material zu wählen (Polyvinylchlorid, Polyethylen o. ä.).



- 1 Bleiacetatlösung (4.37)
2 Luft, Stickstoff oder Argon
3 ammoniakalische Zinksulfatlösung (4.36)
4 Zersetzungskolben

Bild 1: Beispiel eines Geräts zur Bestimmung des Sulfids

- 5.9 Ein oder mehrere Photometer**, mit dem (denen) die optische Dichte einer Lösung bei etwa 525 nm und 815 nm gemessen werden kann
- 5.10 Photometerküvetten**
- 5.11 Gerät**, mit dem die optische Dichte einer Lösung in einem Becher unter Röhren mit einem Magnetrührer bei 520 nm und 620 nm gemessen werden kann
- 5.12 Magnetrührer** mit PTFE-ummanteltem Röhrmagneten

- 5.13 Wärmebad**, einstellbar auf $(105 \pm 3)^\circ\text{C}$
- 5.14 Sandbad oder Heizplatte**, einstellbar auf etwa 400 °C
- 5.15 Papierfilter**

Es sind aschefreie Papierfilter zu verwenden.

ANMERKUNG: Papierfilter mit Poren von etwa 2 µm Durchmesser werden als feinporig, mit Poren von etwa 7 µm Durchmesser als mittelporig und mit Poren von etwa 20 µm Durchmesser als grobporig bezeichnet.

5.16 Volumenmeßgeräte aus Glas

Die Volumenmeßgeräte aus Glas müssen Analysengenauigkeit aufweisen, das heißt sie müssen der Klasse A der ISO-Normen für Laborgeräte aus Glas entsprechen.

6 Vorbereitung der Zementprobe

Vor der chemischen Analyse wird aus der nach EN 196-7 entnommenen Laborprobe eine Probe für die Prüfung hergestellt.

Dazu wird die entnommene Probe mit einem Probeteiler oder durch Vierteln auf eine Teilprobe von etwa 100 g reduziert. Die Teilprobe wird auf einem Sieb mit einer Maschenweite von 150 oder 125 µm gesiebt, bis sich der Rückstand nicht mehr verändert. Aus dem Siebrückstand wird mit einem Magneten das metallische Eisen entfernt. Der dann verbleibende eisenfreie Rückstand wird auf einem Durchgang durch ein 150- oder 125-µm-Sieb gemahlen. Die Probe wird in eine saubere, trockene und luftdicht schließende Flasche gefüllt und kräftig geschüttelt.

Alle Arbeitsgänge sind so schnell wie möglich auszuführen, damit die Probe der Luft nur kurze Zeit ausgesetzt ist.

ANMERKUNG: Die Probe wird in dem Zustand analysiert, in dem sie angeliefert wird. Sofern sie Partikel metallischen Eisens enthält, die durch das Mahlen in den Zement gelangen können, ist eine vollständige Abscheidung dieser Eisenpartikel mit einem Magnetrührer in einer Suspension, z. B. in Cyclohexan, durchzuführen.

7 Bestimmung des Glühverlustes

7.1 Prinzip

Der Glühverlust wird durch Glühn in oxidierender Atmosphäre (Luft) bestimmt. Durch Glühn an Luft bei $(975 \pm 25)^\circ\text{C}$ werden Kohlenstoffdioxid und Wasser ausgetrieben und gegebenenfalls vorhandene oxidierbare Bestandteile oxidiert. Gegebenenfalls ist eine Korrektur vorzunehmen, die den Einfluß einer Sauerstoffaufnahme zur Berücksichtigung der Oxidationswirkung auf den Glühverlust berücksichtigt.

7.2 Durchführung

In einen zuvor geglähten und gewogenen Tiegel werden $(1 \pm 0,05)$ g Zement (m_7) eingewogen. Der Tiegel wird mit einem Deckel verschlossen und in einen auf $(975 \pm 25)^\circ\text{C}$ vorgeheizten Elektroofen (5.5) eingesetzt. Nach 5 Minuten wird der Deckel entfernt und der offene Tiegel weitere 10 Minuten gegläht. Danach läßt man den Tiegel in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abkühlen, wiegt ihn und bestimmt die Massenkonstanz nach 3.5.

ANMERKUNG: Bei sulfidhaltigen Zementen ist der Sulfatgehalt vor und nach der Bestimmung des Glühverlustes zu ermitteln, um eine genaue Bestimmung des Glühverlustes sicherzustellen. Die dann erforderlichen Korrekturen sind in 7.4 angegeben.

7.3 Auswertung

Der unkorrigierte Glühverlust wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{Glühverlust, unkorrigiert} = \frac{(m_7 - m_8)}{m_7} \times 100 \text{ in Prozent} \quad (9)$$

Dabei ist:

- m_7 die Einwaage, in Gramm;
- m_8 die Auswaage der geglühten Probe, in Gramm.

7.4 Fehlerursachen und Korrekturen

Bei Anwesenheit von Kohlenstoff, Sulfid, metallischem Eisen, zweiwertigem Eisen und zweiwertigem Mangan treten Fehler auf. Der durch die Oxidation dieser Bestandteile hervorgerufene Fehler läßt sich korrigieren. Eine Korrektur ist jedoch nur bei Anwesenheit von Sulfid erforderlich. Die anderen Fehler können im allgemeinen vernachlässigt werden.

Für Sulfid beträgt die Korrektur $1,996 \times S^{2-}$, dementsprechend ist

$$\text{korrigierter Glühverlust} = \text{unkorrigierter Glühverlust} + (1,996 \times S^{2-}).$$

Dabei sind S^{2-} und die Glühverluste in Prozent ausgedrückt.

Wenn der Sulfatgehalt vor und nach der Bestimmung des Glühverlustes bestimmt wird, gilt die Gleichung:

$$SO_3 \text{ (nach Glühen)} - SO_3 \text{ (vor Glühen)} = SO_3 \text{ aus Sulfidoxidation.}$$

Als Korrektur ergibt sich dann:

$$\text{Sauerstoffaufnahme beim Glühen} = 0,8 \times SO_3 \text{ aus Sulfidoxidation}$$

und

$$\text{korrigierter Glühverlust} = \text{unkorrigierter Glühverlust} + \text{Sauerstoffaufnahme beim Glühen.}$$

Dabei sind alle Werte in Prozent ausgedrückt.

Alle vorgenommenen Korrekturen sind in den Prüfbericht aufzunehmen.

Im Streitfall ist die Korrektur für Sulfid zu verwenden.

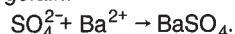
7.5 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,04%, die Vergleichstandardabweichung 0,08%.

8 Gravimetrische Bestimmung des Sulfats

8.1 Prinzip

Die Sulfationen des Zements werden durch Salzsäure gelöst und in der Siedehitze bei einem pH-Wert von 1 bis 1,5 mit einer Bariumchloridlösung entsprechend folgender Gleichung gefällt:



Die Bestimmung wird gravimetrisch durchgeführt; der Sulfatgehalt wird als SO_3 angegeben.

8.2 Durchführung

In einen 250-ml-Becher werden $(1 \pm 0,05)$ g Zement (m_9) eingewogen, mit 90 ml kaltem Wasser und unter kräftigem Rühren mit 10 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Lösung wird vorsichtig erhitzt und die Probe mit dem abgeflachten Ende eines Glasstabs solange zerstoßen, bis der Zement sich augenscheinlich vollständig zersetzt hat. Danach läßt man die Probe 15 Minuten bei einer Temperatur dicht unterhalb des Siedepunkts digerieren.

Der Rückstand wird durch ein mittelporiges Filter in einen 400-ml-Becher filtriert und mit heißem Wasser chloridfrei gewaschen. Hierzu wird mit Silbernitratlösung nach 3.6 geprüft.

Die Lösung wird mit Wasser auf etwa 250 ml verdünnt; gegebenenfalls wird sie mit Salzsäure 1 + 11 oder Ammoniumhydroxid 1 + 16 auf einen pH-Wert von 1,0 bis 1,5 eingestellt.

Die Lösung wird 5 Minuten gekocht. Bleibt sie dabei trüb, ist die Bestimmung mit einer neuen Probe zu wiederholen. Der kochenden Lösung werden unter kräftigem Rühren 10 ml Bariumchloridlösung (4.32) tropfenweise zugesetzt, die zuvor fast zum Sieden erhitzt worden ist. Danach läßt man weiter 15 Minuten sieden, damit sich der Niederschlag gut ausbilden kann. Anschließend läßt man die Lösung 12 bis 24 Stunden bei einer Temperatur unterhalb der Siedetemperatur, jedoch oberhalb einer Temperatur von 60 °C, stehen. Dabei ist sicherzustellen, daß die Lösung nicht eindampft. Der Niederschlag wird durch ein feinporiges Filter filtriert und mit siedendem Wasser chloridfrei gewaschen. Hierzu wird mit Silbernitratlösung nach 3.6 geprüft.

Anschließend wird bei (925 ± 25) °C zur Massenkonstanz (3.5) geglüht (3.4). Im allgemeinen reicht eine Glühdauer von 15 Minuten aus, um die Massenkonstanz zu erreichen.

8.3 Auswertung

Der Gehalt an Sulfat, ausgedrückt als SO_3 , wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$SO_3 = \frac{m_{10} \times 0,343 \times 100}{m_9} = 34,3 \frac{m_{10}}{m_9} \quad (10)$$

Dabei ist:

- m_9 die Einwaage, in Gramm;
- m_{10} die Auswaage an $BaSO_4$, in Gramm.

8.4 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,07%, die Vergleichstandardabweichung 0,08%.

9 Bestimmung des in Salzsäure und Natriumcarbonat unlöslichen Rückstands

9.1 Prinzip

Es handelt sich um ein herkömmliches Verfahren, bei dem der unlösliche Rückstand von Zement dadurch bestimmt wird, daß die Zementprobe mit Salzsäure gelöst wird, die so stark verdünnt ist, daß ein Ausfallen von Siliciumdioxid weitgehend vermieden wird. Der Rückstand wird mit siedender Natriumcarbonatlösung behandelt, um Spuren ausgefallenen Siliciumdioxids zu lösen. Nach dem Glühen wird der Rückstand gravimetrisch bestimmt.

9.2 Durchführung

In einen 250-ml-Becher werden $(1 \pm 0,05)$ g Zement eingewogen (m_{11}), mit 90 ml kaltem Wasser und unter kräftigem Rühren mit 10 ml konzentrierter Salzsäure versetzt.

Die Lösung wird vorsichtig erhitzt und die Probe mit dem abgeflachten Ende eines Glasstabs solange zerstoßen, bis der Zement sich augenscheinlich vollständig zersetzt hat. Danach läßt man die Probe 15 Minuten bei einer Temperatur dicht unterhalb des Siedepunkts digerieren.

Der Rückstand wird durch ein mittelporiges Filter filtriert und mit heißem, fast siedendem Wasser gründlich gewaschen. Filter und Inhalt werden in denselben Becher zurückgegeben, in dem die Zementprobe gelöst worden ist,

mit 100 ml Natriumcarbonatlösung (4.34) versetzt und 15 Minuten gekocht. Danach wird durch ein mittelporiges Filter filtriert. Der Rückstand wird mit fast siedendem Wasser anschließend viermal mit heißer verdünnter Salzsäure 1 + 19 bis zu einem pH-Wert von < 2 und dann mindestens zehnmal mit fast siedendem Wasser chloridfrei gewaschen. Hierzu wird mit Silbernitratlösung nach 3.6 geprüft.

Anschließend wird bei $(975 \pm 25)^\circ\text{C}$ zur Massenkonstanz (3.5) geglüht (3.4). Im allgemeinen reicht eine Glühdauer von 30 Minuten aus, um die Massenkonstanz zu erreichen.

ANMERKUNG: Sofern das Filtrat getrübt ist, wird nochmals durch ein feinporiges Filter filtriert und gründlich mit heißem Wasser gewaschen. Die beiden Rückstände auf den Filtern werden vereint weiter verarbeitet. Bleibt trotzdem eine Trübung des Filtrats bestehen, so darf ihre Auswirkung auf den unlöslichen Rückstand vernachlässigt werden.

9.3 Auswertung

Der Gehalt an unlöslichem Rückstand wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{unlöslicher Rückstand} = \frac{m_{12}}{m_{11}} \times 100 \text{ in Prozent} \quad (11)$$

Dabei ist:

- m_{11} die Einwaage, in Gramm;
- m_{12} die Auswaage des geglühten unlöslichen Rückstands, in Gramm.

9.4 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,04%, die Vergleichstandardabweichung 0,06%.

10 Bestimmung des in Salzsäure und Kaliumhydroxid unlöslichen Rückstands

10.1 Prinzip

Es handelt sich um ein herkömmliches Verfahren, bei dem die Zementprobe mit verdünnter Salzsäure gelöst wird. Der Rückstand wird mit siedender Kaliumhydroxidlösung behandelt, geglüht und anschließend gravimetrisch bestimmt.

10.2 Durchführung

In eine Porzellanschale (5.4) werden $(1 \pm 0,05)$ g Zement (m_{13}) eingewogen, mit 25 ml kaltem Wasser versetzt und mit einem Glasstab fein verteilt. Danach werden 40 ml konzentrierter Salzsäure zugegeben. Die Lösung wird vorsichtig erhitzt und die Probe mit dem abgeflachten Ende eines Glasstabs solange zerstoßen, bis der Zement sich augenscheinlich vollständig zersetzt hat. Danach wird das Gemisch auf einem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Dies wird zweimal nach Zugabe von 20 ml konzentrierter Salzsäure wiederholt.

Der Eindampfungsrückstand wird mit 100 ml verdünnter Salzsäure 1 + 3 aufgenommen, erwärmt, durch ein mittelporiges Filter filtriert und mit fast siedendem Wasser wenigstens zehnmal chloridfrei gewaschen. Hierzu wird mit Silbernitratlösung nach 3.6 geprüft.

Filter und Inhalt werden in einen 250-ml-Erlenmeyerkolben mit Kugelkühler übergeführt und mit 100 ml Kaliumhydroxidlösung (4.35) versetzt. Das Gemisch läßt man 16 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Danach wird es zum Sieden erhitzt und 4 Stunden am Rückfluß gekocht.

Das Gemisch wird anschließend durch ein mittelporiges Filter filtriert, zunächst mit Wasser, dann mit 100 ml verdünnter Salzsäure 1 + 9 und danach nochmals mit nahezu siedendem Wasser chloridfrei gewaschen. Hierzu wird mit Silbernitratlösung nach 3.6 geprüft.

Der Rückstand wird bei $(975 \pm 25)^\circ\text{C}$ zur Massenkonstanz (3.5) geglüht (3.4). Im allgemeinen reicht eine Glühdauer von 30 Minuten aus, um die Massenkonstanz zu erreichen.

10.3 Auswertung

Der Gehalt an unlöslichem Rückstand wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{unlöslicher Rückstand} = \frac{m_{14}}{m_{13}} \times 100 \text{ in Prozent} \quad (12)$$

Dabei ist:

- m_{13} die Einwaage, in Gramm;
- m_{14} die Auswaage des geglühten unlöslichen Rückstands, in Gramm.

10.4 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,15%, die Vergleichstandardabweichung 0,18%.

11 Bestimmung des Sulfids

11.1 Prinzip

Sulfid wird unter reduzierten Bedingungen mit Salzsäure als Schwefelwasserstoff ausgetrieben und mit einem Gasstrom in eine ammoniakalische Zinksulfatlösung eingeleitet. Das ausgefällte Zinksulfid wird iodometrisch titriert.

11.2 Durchführung

Es ist das in 5.8 beschriebene Gerät zu verwenden. In einem 250-ml-Rundkolben mit Schliff wird $(1 \pm 0,05)$ g⁴⁾ der Probe (m_{15}) eingewogen, mit etwa 2,5 g Zinn(II)-chlorid (4.28) und 0,1 g Chrom⁵⁾ (4.19) versetzt und mit 50 ml Wasser aufgeschlämmt. Der Kolben wird am Schliff des Tropftrichters befestigt. Das Einleitungsrohr, das in die Vorlage taucht, die 15 ml ammoniakalische Zinksulfatlösung (4.36) und 285 ml Wasser enthält, wird an den Kühler angeschlossen. Danach wird der Gasstrom (Luft, Stickstoff oder Argon) angestellt und auf etwa 10 ml je Minute eingestellt. Anschließend wird der Gasstrom abgestellt. Aus dem Tropftrichter werden 50 ml Salzsäure 1 + 1 in den Kolben gegeben, wobei ein Rest an Säure als Sperrflüssigkeit im Tropftrichter verbleiben muß. Darauf wird der Gasstrom erneut angestellt, der Inhalt des Kolbens zum Sieden erhitzt und 10 Minuten gekocht. Das Einleitungsrohr wird von dem Gerät genommen. Es dient beim Titrieren als Rührstab.

Die Vorlage wird auf 20°C abgekühlt, mit 10 ml Kaliumiodat-/iodid-Lösung (4.48) versetzt, mit 25 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert und mit etwa 0,1 mol/l Natriumthiosulfatlösung (4.49) bis Hellgelb titriert. Danach werden 2 ml Stärkelösung (4.38) hinzugegeben und bis zum Umschlag von Blau nach Farblos weitertitriert.

⁴⁾ Bei niedrigem Sulfidgehalt ($< 0,10\%$) ist die Einwaage entsprechend zu erhöhen.

⁵⁾ Die Zugabe von Chrom trägt zur Lösung von Pyrit (FeS_2) bei, der im Zement enthalten sein kann.

11.3 Auswertung

Der Sulfidgehalt wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$S^{2-} = \frac{(V_8 \times F - V_9 \times f) \times 1,603 \times 100}{1\,000 \times m_{15}}$$
$$= 0,1603 \frac{(V_8 \times F - V_9 \times f)}{m_{15}} \text{ in Prozent} \quad (13)$$

Dabei ist:

- V_8 das Volumen an Kaliumiodat-/iodid-Lösung, in Milliliter;
- F der Faktor der Kaliumiodat-/iodid-Lösung nach 4.48;
- V_9 der Verbrauch an Natriumthiosulfatlösung bei der Titration, in Milliliter;
- f der Faktor der Natriumthiosulfatlösung nach 4.49;
- m_{15} die Einwaage nach 11.2, in Gramm.

11.4 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,02 %, die Vergleichstandardabweichung 0,04 %.

12 Photometrische Bestimmung des Mangans

12.1 Prinzip

Das in der Probe enthaltene Mangan wird mit Kaliumperiodat zu Permanganat (MnO_4^-) oxidiert. Die optische Dichte der violetten Lösung wird bei 525 nm gemessen. Die Eisen(III)-ionen werden mit Phosphorsäure maskiert, die außerdem die Bildung des Permanganats begünstigt und die Farbe der Lösung stabilisiert.

12.2 Durchführung

Von der zu untersuchenden Probe werden entsprechend dem zu erwartenden Mangangehalt⁶⁾ 0,1 g bis 1,0 g in einen 250-ml-Becher eingewogen, mit etwa 75 ml Wasser aufgeschlämmt und vorsichtig mit 15 ml konzentrierter Salpetersäure versetzt. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt und gekocht, bis gegebenenfalls vorhandener Schwefelwasserstoff (H_2S) vollständig ausgetrieben und die Probe sich augenscheinlich vollständig zersetzt hat⁷⁾.

Danach wird das Gemisch durch ein mittelporiges Filter in einen 400-ml-Becher filtriert. Der Rückstand wird mit heißem Wasser gewaschen, bis die Filtratmenge 120 ml beträgt. Das Filtrat wird mit 10 ml Phosphorsäure (4.15) und nach Umschütteln mit 1,5 g Kaliumperiodat (4.29) versetzt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, bis die rosa Färbung des Permanganats erscheint. Falls die Färbung nicht auftritt, wird der Säuregehalt durch Zusatz einiger Tropfen konzentriertem Ammoniakhydroxid vermindert. Nach Erscheinung der Färbung wird die Lösung noch 30 Minuten schwach siedend gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt des Bechers in einen 200-ml-Meßkolben übergeführt.

Danach wird auf 20°C abgekühlt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

Die Extinktion dieser Lösung wird in einem Photometer (5.9 und 5.10) bei einer Wellenlänge von etwa 525 nm gegen Wasser gemessen. Die Extinktion ist auf drei Dezimalen zu ermitteln.

Aus der für die verwendete Küvettdicke maßgeblichen Bezugskurve ergibt die abgelesene Extinktion die Mangankonzentration C der Lösung in mg Mn/200 ml. Die Mangankonzentration der Lösung ist auf drei Dezimalen zu ermitteln.

12.3 Auswertung

Der Mangangehalt wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$Mn = \frac{C \times 100}{1\,000 \times m_{16}} = 0,1 \frac{C}{m_{16}} \text{ in Prozent} \quad (14)$$

Dabei ist:

- C die Mangankonzentration der Lösung, in mg/200 ml;
- m_{16} die Einwaage nach 12.2, in Gramm.

Der Gehalt an Mangan in Prozent kann nach den folgenden Gleichungen in Mangan(II)- oder Mangan(III)oxid umgerechnet werden:

$$MnO = 1,2912 \times Mn \text{ in Prozent} \quad (15)$$

$$Mn_2O_3 = 1,4368 \times Mn \text{ in Prozent} \quad (16)$$

12.4 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,003 %, die Vergleichstandardabweichung 0,03 %.

13 Bestimmung der Hauptbestandteile

13.1 Prinzip

Die Analyse wird nach vollständigem Aufschluß der Probe durchgeführt.

Die Zementprobe wird durch Sintern mit Natriumperoxid oder durch Behandlung mit Salzsäure in Gegenwart von Ammoniumchlorid aufgeschlossen. Im ersten Fall wird nach Lösen des Aufschlusses mit Salzsäure die Hauptmenge an Siliciumdioxid entweder mit Salzsäure in Gegenwart von Polyethylenoxid oder durch zweimaliges Eindampfen abgeschieden. Im zweiten Fall wird die Hauptmenge an Siliciumdioxid beim Lösen abgeschieden. Das ausgefällte verunreinigte Siliciumdioxid wird mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht, der Rückstand mit einer Mischung aus Natriumcarbonat und Natriumchlorid aufgeschlossen, mit Salzsäure gelöst und mit dem Filtrat des Siliciumdioxids vereinigt.

Wenn beim Lösen mit Salzsäure in Gegenwart von Ammoniumchlorid der nach Abrauchen des verunreinigten Siliciumdioxids mit Flußsäure und Schwefelsäure erhaltene Rückstand 0,5 % übersteigt, ist dieses Verfahren nicht geeignet. Der Zement ist dann mit Natriumperoxid aufzuschließen.

In der vereinigten, auf 500 ml aufgefüllten Lösung wird das gelöste Siliciumdioxid photometrisch, Eisen(III)-oxid, Aluminiumoxid, Calciumoxid und Magnesiumoxid komplexometrisch bestimmt.

Der Analysengang ist schematisch in Bild 2 dargestellt.

Das in Bild 2 dargestellte Verfahren führt unabhängig von der Art der Bestimmung zum gleichen Ergebnis für das gesamte Siliciumdioxid.

13.2 Aufschluß mit Natriumperoxid

In einen Platintiegel (5.2) werden ($1 \pm 0,05$) g Zement (m_{17}) und 2 g Natriumperoxid (4.30) eingewogen und mit

⁶⁾ Für Manganoxidgehalte von etwa 0,01 % ist eine Einwaage von etwa 1 g zweckmäßig, für andere Gehalte sind entsprechende Einwaagen zu wählen.

⁷⁾ Bei Zementen mit einem hohen unlöslichen Rückstand kann ein Schmelzaufschluß mit einer anderen Probe erforderlich sein, um die Probe vollständig zu lösen. Dazu wird das für die Bestimmung der Hauptbestandteile vorgeschriebene Verfahren des Sinterns mit Natriumperoxid angewandt (siehe 13.2).

einem Spatel innig vermischt. Anhaftende Teile werden vom Spatel in das Gemisch zurückgepinselt. Danach wird das Gemisch mit 1 g Natriumperoxid überschichtet. Der Platintiegel wird mit Deckel am Ofeneinlaß (5.5) vorsichtig etwa 2 Minuten lang erwärmt und dann auf die feuerfeste Unterlage (5.3) in die Zone gleichmäßiger Temperatur (500 ± 10) °C gesetzt.

Nach 30 Minuten nimmt man den Platintiegel aus dem Ofen und läßt ihn auf Raumtemperatur abkühlen. Die gesinterte Aufschlußmasse darf nicht an den Tiegelwandungen haften. Anderenfalls ist der Aufschluß bei einer um etwa 10 °C niedrigeren Temperatur zu wiederholen.

Der gesinterte Inhalt des Platintiegels wird in einen 400-ml-Becher übergeführt, und der Tiegel wird mit 150 ml kaltem Wasser ausgespült.

Der Becher wird mit einem Uhrglas bedeckt und solange erwärmt, bis sich die Festsubstanz vollständig gelöst hat. Danach werden 50 ml Salzsäure vorsichtig hinzugegeben. Die Lösung muß danach vollständig klar sein. Anderenfalls ist sie zu verwerfen und der Aufschluß mit Natriumperoxid mit einer um 10 °C höheren Temperatur zu wiederholen, oder die Verweilzeit im Ofen ist zu verdoppeln. Die Lösung wird mit 1 ml verdünnter Schwefelsäure 1 + 1 versetzt, zum Sieden erhitzt und 30 Minuten lang gekocht.

Diese Lösung ist gebrauchsfertig. Sie dient zur Abscheidung des Siliciumdioxids nach 13.3 oder 13.4.

13.3 Abscheiden und Bestimmen des Siliciumdioxids — Verfahren mit Polyethylenoxid (Referenzverfahren)

13.3.1 Durchführung

Die nach 13.2 vorbereitete Lösung wird zur Trockne eingedampft.

Nach Abkühlen des Bechers wird der Rückstand mit 5 ml Wasser und 10 ml konzentrierter Salzsäure aufgenommen. Unter Rühren werden dem Gemisch einige aschefreie Filterpapierflocken und danach 5 ml Polyethylenoxidlösung (4.39) zugesetzt. Es ist darauf zu achten, daß insbesondere auch der an den Wandungen haftende Niederschlag mit dem Polyethylenoxid gut vermischt wird. Nachdem das Gemisch gut durchgerührt worden ist, werden 10 ml Wasser hinzugegeben, danach wird kurz umgerührt und 5 Minuten stehengelassen.

Danach wird durch ein mittelporiges Filter in einen 500-ml-Meßkolben filtriert und mit heißer verdünnter Salzsäure 1 + 19 nachgespült. Anhaftende Niederschlagsteile sind mit einem Gummiwischer zu lösen. Filter und Niederschlag werden wenigstens fünfmal mit heißer Salzsäure 1 + 19 und dann mit heißem Wasser chloridfrei gewaschen, wobei darauf zu achten ist, daß der Rückstand im Filter aufgewirbelt wird. Die Prüfung auf Chloridfreiheit wird mit Silbernitrat nach 3.6 durchgeführt.

Das Waschwasser wird in demselben 500-ml-Meßkolben aufgefangen.

Filter und Rückstand werden in einen Platintiegel bei (1175 ± 25) °C zur Massenkonstanz (3.5) geglüht (3.4). Im allgemeinen reicht eine Glühdauer von 60 Minuten aus, um die Massenkonstanz zu erreichen (m_{18}).

Der Rückstand des Aufschlusses wird abgeraucht (13.6). Dem in einem 500-ml-Meßkolben befindlichen, mit dem Waschwasser vereinigten Filtrat wird der aufgeschlossene Abrachrückstand nach 13.7 zugesetzt. Die vereinigten Lösungen dienen zur photometrischen Bestimmung des nicht abgeschiedenen Siliciumdioxids (13.8) sowie zur komplexometrischen Bestimmung von Eisen(III)-oxid (13.10), Aluminiumoxid (13.11), Calciumoxid (13.12 oder 13.14) und Magnesiumoxid (13.13 oder 13.15).

13.3.2 Auswertung

Der Gehalt an verunreinigtem Siliciumdioxid wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{SiO}_2, \text{ verunreinigt} = \frac{m_{18}}{m_{17}} \times 100 \text{ in Prozent} \quad (17)$$

Dabei ist:

- m_{17} die Einwaage nach 13.2, in Gramm;
 m_{18} die Auswaage nach 13.3.1, in Gramm.

13.4 Abscheiden und Bestimmen des Siliciumdioxids — Verfahren mit doppeltem Eindampfen (Alternativverfahren)

13.4.1 Durchführung

Die nach 13.2 vorbereitete Lösung wird auf einem Wärmebad bei (105 ± 3) °C (5.13) zur Trockne eingedampft, mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure angefeuchtet und 1 Stunde geröstet.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Rückstand mit 10 ml konzentrierter Salzsäure aufgenommen, nach einigen Minuten mit 50 ml Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und heiß durch ein mittelporiges Filter in einen 500-ml-Meßkolben filtriert. Filter und Rückstand werden dreimal mit heißem Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser werden in gleicher Weise eingedampft, mit 10 ml konzentrierter Salzsäure aufgenommen, mit 50 ml Wasser verdünnt, gekocht und danach durch dasselbe Filter in einen 500-ml-Meßkolben filtriert.

Filter und Rückstand werden mit heißem Wasser chloridfrei gewaschen. Hierzu wird mit Silbernitratlösung nach 3.6 geprüft. Das Waschwasser wird in demselben 500-ml-Meßkolben aufgefangen.

Anschließend werden Filter und Rückstand in einem Platintiegel bei (1175 ± 25) °C zur Massenkonstanz (3.5) geglüht (3.4). Im allgemeinen reicht eine Glühdauer von 60 Minuten aus, um die Massenkonstanz zu erreichen (m_{19}). Das Siliciumdioxid des Rückstands wird abgeraucht (13.6). Dem in einem 500-ml-Meßkolben befindlichen, mit dem Waschwasser vereinigten Filtrat wird der aufgeschlossene Abrachrückstand nach 13.7 zugesetzt.

Die vereinigten Lösungen dienen zur photometrischen Bestimmung des nicht abgeschiedenen Siliciumdioxids (13.8) sowie zur komplexometrischen Bestimmung von Eisen(III)-oxid (13.10), Aluminiumoxid (13.11), Calciumoxid (13.12 oder 13.14) und Magnesiumoxid (13.13 oder 13.15).

13.4.2 Auswertung

Der Gehalt an verunreinigtem Siliciumdioxid wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{SiO}_2, \text{ verunreinigt} = \frac{m_{19}}{m_{17}} \times 100 \text{ in Prozent} \quad (18)$$

Dabei ist:

- m_{17} die Einwaage nach 13.2, in Gramm;
 m_{19} die Auswaage nach 13.4.1, in Gramm.

13.5 Aufschluß mit Salzsäure und Ammoniumchlorid und Fällen des Siliciumdioxids (Alternativverfahren)

ANMERKUNG: Dieses Verfahren ist nur zu verwenden, falls nach Abschnitt 9 ermittelte Rückstand nicht mehr als 1,5 % beträgt.

13.5.1 Durchführung

In einen 100-ml-Becher werden ($1 \pm 0,05$) g Zement eingewogen (m_{20}), mit 1 g Ammoniumchlorid (4.27) versetzt und mit einem Glasstab innig vermischt. Der Becher wird

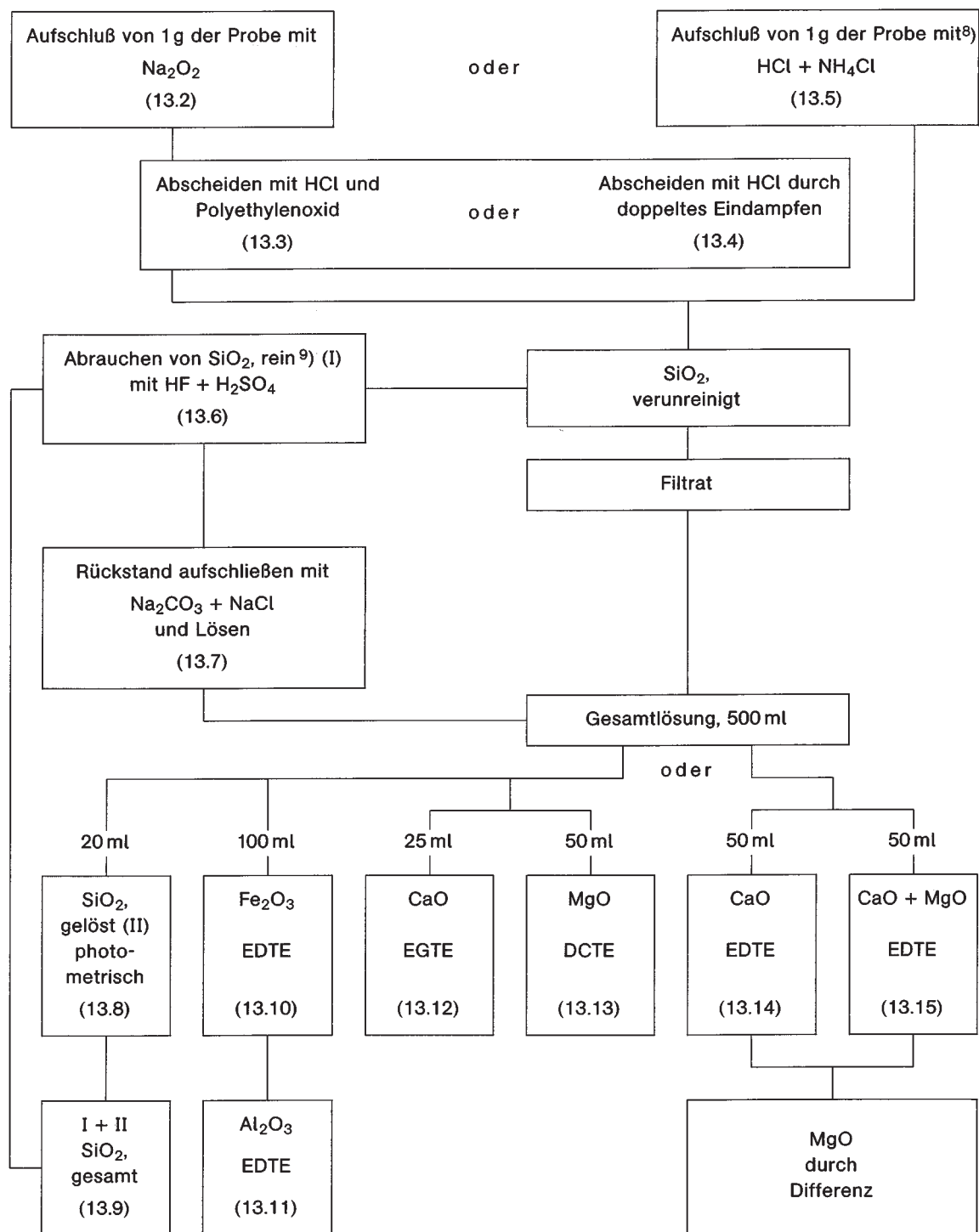


Bild 2: Schematische Darstellung des Analysengangs

⁸⁾ Überschreitet der unlösliche Rückstand in Salzsäure und Natriumcarbonat 1,5% (siehe Abschnitt 9), ist das Aufschlußverfahren mit Natriumperoxid zu verwenden.

⁹⁾ Wenn das Ammoniumchlorid-Verfahren verwendet wird und der Rückstand nach dem Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure mehr als 0,5% beträgt, ist die Analyse mit einem Aufschluß mit Natriumperoxid zu wiederholen.

mit einem Uhrglas bedeckt und vorsichtig mit 10 ml konzentrierter Salzsäure versetzt, wobei darauf zu achten ist, daß sie an der Becherwand herabläuft. Nach Beendigung der heftigen Reaktion werden 10 Tropfen Salpetersäure zugesetzt und mit dem Glasstab umgerührt.

Der bedeckte Becher wird 30 Minuten auf einem siedenden Wasserbad erhitzt. Der Inhalt wird durch ein grobporiges Papierfilter in einen 500-ml-Meßkolben filtriert. Dabei ist die gelartige Masse möglichst vollständig ohne Verdünnen in das Filter zu überführen, wobei man die Lösung durch das Filter ablaufen läßt. Alle am Becher anhaftenden Niederschläge werden mit einem Gummiwischer abgelöst.

Becher und Niederschlag werden mit heißer verdünnter Salzsäure 1 + 99 gespült. Danach werden Niederschlag und Filter zwölfmal mit kleinen Mengen heißen Wassers chloridfrei gewaschen. Hierzu wird mit Silbernitratlösung nach 3.6 geprüft. Das Waschwasser wird in demselben 500-ml-Meßkolben aufgefangen.

Filtrat und Waschwasser werden aufbewahrt und dienen zusammen mit dem nach 13.7 aufgeschlossenen Abrachrückstand zur photometrischen Bestimmung des gelösten Siliciumdioxids nach 13.8. Anschließend werden Filter und Rückstand in einem Platintiegel bei $(1175 \pm 25)^\circ\text{C}$ zur Massenkonzanz (3.5) geglüht (3.4). Im allgemeinen reicht eine Glühdauer von 60 Minuten aus, um die Massenkonzanz zu erreichen (m_{21}). Das Siliciumdioxid des Rückstands wird abgeraucht (13.6).

13.5.2 Auswertung

Der Gehalt an verunreinigtem Siliciumdioxid wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{SiO}_2, \text{ verunreinigt} = \frac{m_{21}}{m_{20}} \times 100 \text{ in Prozent} \quad (19)$$

Dabei ist:

- m_{20} die Einwaage nach 13.5.1, in Gramm;
- m_{21} die Auswaage nach 13.5.1, in Gramm.

13.6 Bestimmung von reinem Siliciumdioxid

13.6.1 Durchführung

Der Rückstand nach 13.3.1 (m_{18}), 13.4.1 (m_{19}) oder 13.5.1 (m_{21}) wird mit etwa 0,5 bis 1 ml Wasser angefeuchtet, mit etwa 10 ml Flußsäure und zwei Tropfen Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch wird im Abzug auf einem Sandbad oder einer Heizplatte (5.14) eingedampft und darüber hinaus erhitzt, bis keine weißen Schwefelsäuredämpfe mehr auftreten.

Tiegel und Abrachrückstand werden in einem Laborofen (5.5) 10 Minuten bei $(1175 \pm 25)^\circ\text{C}$ geglüht, in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und gewogen (m_{22}).

Der Abrachrückstand wird nach 13.7 aufgeschlossen. Übersteigt der nach diesem Verfahren erhaltene Abrachrückstand 0,5%, so ist der Zement mit Natriumperoxid (13.2) aufzuschließen.

13.6.2 Auswertung

Der Gehalt an reinem Siliciumdioxid wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{SiO}_2, \text{ rein} = \frac{m_{24} - m_{22}}{m_{23}} \times 100 \text{ in Prozent} \quad (20)$$

Dabei ist:

- m_{22} die Auswaage nach 13.6.1, in Gramm;
- m_{23} die Einwaage nach 13.2. (m_{17}) oder 13.5.1 (m_{20}), in Gramm;
- m_{24} die Auswaage nach 13.3.1 (m_{18}) oder 13.4.1 (m_{19}) oder 13.5.1 (m_{21}), in Gramm.

13.7 Aufschließen des Abrachrückstands

Der Abrachrückstand nach 13.6.1 wird mit etwa 2 g Natriumcarbonat/Natriumchlorid-Mischung (4.31) versetzt und mit einem Laborgasbrenner bei heller Rotglut geschmolzen. Die Schmelze ist häufig umzuschwenken. Das Erhitzen wird beendet, sobald der Abrachrückstand von der Schmelze vollständig aufgenommen worden ist. Durch Augenschein überzeugt man sich, daß keine Reste des Abrachrückstands am Boden des Platintiegels verbleiben. Tiegel und Inhalt läßt man abkühlen, überführt beides in einen 250-ml-Becher, versetzt mit etwa 100 ml Wasser und säuert mit einigen Millilitern konzentrierter Salzsäure an.

Nachdem sich die Aufschlußmasse vollständig gelöst hat, wird der Tiegel aus der Lösung genommen und mit Wasser abgespült.

Die Lösung muß vollständig klar sein. Anderenfalls ist durch ein mittelporiges Papierfilter zu filtrieren, zu waschen, zu veraschen, zu glühen und erneut wie zuvor beschrieben aufzuschließen. Die Lösung wird in den 500-ml-Meßkolben übergeführt, der das Filtrat und das Waschwasser der Siliciumdioxidfällung nach 13.3.1, 13.4.1 oder 13.5.1 enthält. Der Meßkolben wird danach mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die Lösung ist nach Umschütteln gebrauchsfertig.

Sie dient zur photometrischen Bestimmung des nicht abgeschiedenen Siliciumdioxids (13.8) sowie zur komplexometrischen Bestimmung von Eisen(III)-oxid (13.10), Aluminiumoxid (13.11), Calciumoxid (13.12 oder 13.14) und Magnesiumoxid (13.13 oder 13.15).

13.8 Bestimmung von gelöstem Siliciumdioxid

13.8.1 Durchführung

Von der nach 13.7 vorbereiteten Lösung in einem 500-ml-Meßkolben werden 20 ml in einem Polyethylenbecher, in dem sich bereits ein Rührmagnet befindet, pipettiert und mit 20 ml Wasser versetzt. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wird das Gemisch mit 15 Tropfen verdünnter Flußsäure 1 + 3 versetzt und danach wenigstens 1 Minute gerührt. Danach werden 15 ml Borsäure (4.40) in die Lösung pipettiert. Der pH-Wert der Lösung wird durch tropfenweise Zugabe von Natriumhydroxidlösung (4.25) bzw. Salzsäure 1 + 2 auf $1,15 \pm 0,05$ eingestellt. Der pH-Wert ist mit einem pH-Meter zu überprüfen, das zuvor mit einem geeigneten pH-Puffer, z.B. 1,40 (4.47) kalibriert worden ist. Danach werden 5 ml Molybdatlösung (4.42) in die Lösung pipettiert (Nullzeit). Anschließend wird der pH-Wert der Lösung durch tropfenweise Zugabe von Natriumhydroxidlösung (4.25) bzw. Salzsäure 1 + 2 auf 1,60 eingestellt. Die Lösung wird in einen 100-ml-Meßkolben übergeführt. Dabei ist mit verdünnter Salzsäure (pH = 1,60) (4.9) nachzuspülen. Nach 20 Minuten werden 5 ml Zitronensäurelösung (4.41) in die Lösung pipettiert. Nach Umschwenken bleibt die Lösung 5 Minuten stehen. Danach werden 2 ml Reduktionslösung (4.46) in die Lösung pipettiert, die danach mit verdünnter Salzsäure (pH = 1,60) zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt wird. 30 Minuten nach dem Pipettieren der Ammoniummolybdatlösung (Nullzeit + 30 Minuten) wird die Extinktion in einem Photometer (5.9) gegen eine in gleicher Weise hergestellte Blindlösung bei derselben Wellenlänge und mit derselben Küvettedicke gemessen, die zum Aufstellen der Bezugsgeraden (4.51) verwendet wurde. Aus der Bezugsgeraden ergibt sich die Konzentration der Lösung in mg $\text{SiO}_2/100 \text{ ml}$.

13.8.2 Auswertung

Der Gehalt an gelöstem Siliciumdioxid wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2, \text{ gelöst} &= \frac{500 \times m_{25} \times 100}{20 \times 1000 \times m_{23}} \\ &= 2,5 \frac{m_{25}}{m_{23}} \text{ in Prozent} \end{aligned} \quad (21)$$

Dabei ist:

- m_{23} die Einwaage nach 13.2 (m_{17}) oder 13.5.1 (m_{20}), in Gramm;
- m_{25} der Gehalt der Lösung an Siliciumdioxid in mg $\text{SiO}_2/100$ ml nach 13.8.1.

13.9 Siliciumdioxid-Gesamtgehalt

13.9.1 Auswertung

Der Gesamtgehalt an Siliciumdioxid ist die Summe des Gehalts an reinem Siliciumdioxid (13.6) und des Gehalts an Siliciumdioxid in der Lösung (13.8).

13.9.2 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,10 %, die Vergleichstandardabweichung 0,25 %.

13.10 Bestimmung von Eisen(III)-oxid

13.10.1 Durchführung

Von der nach 13.7 vorbereiteten Lösung von insgesamt 500 ml werden 100 ml in einen für das Meßgerät (5.11) passenden Becher pipettiert und mit Wasser zu einem für die Messung geeigneten Volumen verdünnt.

Die Lösung wird mit 0,5 g Aminoessigsäure (4.18) und 0,3 bis 0,4 g Sulfosalicylsäure-Indikator (4.60) versetzt.

Der pH-Wert dieser Lösung wird unter Verwendung eines pH-Meters mit Ammoniumhydroxid 1 + 1 (4.21) und 1 + 10 (4.22) auf $1,5 \pm 0,1$ eingestellt.

Die Lösung wird auf $(47,5 \pm 2,5)^\circ\text{C}$ erwärmt. Danach wird der Becher in ein auf eine Wellenlänge von 520 nm eingestelltes Meßgerät (5.11) eingesetzt. Die Lösung wird unter Rühren mit 0,03 mol/l EDTE-Lösung (4.53) titriert. Die Meßwerte der Extinktion werden in der Nähe des Umschlagpunkts in Abhängigkeit vom zugegebenen Volumen der EDTE-Lösung in einem Diagramm dargestellt. Das verbrauchte Volumen V_{10} ist durch den Schnittpunkt der Geraden mit der größten Steigung in der Nähe des Umschlagpunkts mit der Geraden, die eine nahezu konstante Extinktion der Lösung nach dem Umschlag hat, zu bestimmen.

Während der Titration darf die Temperatur der Lösung 50°C nicht übersteigen; anderenfalls ist die Bestimmung zu wiederholen.

Die titrierte Lösung dient zur Bestimmung des Gehalts an Aluminiumoxid nach 13.11.1. TiO_2 kann in Gegenwart von Peroxid die Bestimmung von Fe_2O_3 stören. Daher muß Peroxid vollständig zerstört werden.

ANMERKUNG: TiO_2 beeinflusst die Geschwindigkeit der Eisentitration mit EDTE. Fehler, die sich dadurch ergeben können, lassen sich vermeiden, wenn die Titration langsam, z. B. mit einer automatischen Bürette, ausgeführt wird. Das TiO_2 kann auch durch Zusatz von 2 ml Schwefelsäure 1 + 1 vor der Titration maskiert werden.

13.10.2 Auswertung

Der Gehalt an Eisen(III)-oxid wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\begin{aligned} \text{Fe}_2\text{O}_3 &= \frac{0,03 \times 159,692 \times 500 \times V_{10} \times f_D}{2 \times 1000 \times 100 \times m_{23}} \times 100 \\ &= 1,1977 \frac{V_{10} \times f_D}{m_{23}} \text{ in Prozent} \end{aligned} \quad (22)$$

Dabei ist:

- V_{10} der Verbrauch an 0,03 mol/l EDTE-Lösung bei der Titration, in Milliliter;
- f_D der Faktor der 0,03 mol/l EDTE-Lösung nach 4.53.3;
- m_{23} die Einwaage nach 13.2 (m_{17}) oder 13.5.1 (m_{20}), in Gramm.

13.10.3 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,08 %, die Vergleichstandardabweichung 0,15 %.

13.11 Bestimmung von Aluminiumoxid

13.11.1 Durchführung

Die nach 13.10.1 austitrierte Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 5 ml Essigsäure (4.17) versetzt. Durch Zutropfen von Ammoniumacetatlösung (4.44) wird der pH-Wert der Lösung auf $3,05 \pm 0,05$ eingestellt. Dieser Bereich ist genau einzuhalten und mit einem pH-Meter zu kontrollieren. Der pH-Wert von 3,1 darf auf keinen Fall überschritten werden. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und mit drei Tropfen Kupfer-EDTE-Lösung (4.54) und zehn Tropfen PAN-Indikator-Lösung (4.61) versetzt.

Während des Titrierens muß die Lösung ständig leicht sieden (Ausführung der Bestimmung im Abzug). Die Lösung wird mit 0,03 mol/l EDTE-Lösung (4.53) bis zum Umschlag von Rosaviolett nach Strohgelb titriert. Wenn die Lösung danach wieder rosa wird, muß tropfenweise 0,03 mol/l EDTE-Lösung zugegeben werden, bis die Gelbfärbung mindestens 1 Minute sichtbar bleibt.

13.11.2 Auswertung

Der Gehalt des Zements an Aluminiumoxid wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3 &= \frac{0,03 \times 101,961 \times 500 \times V_{11} \times f_D}{2 \times 1000 \times 100 \times m_{23}} \times 100 \\ &= 0,7647 \frac{V_{11} \times f_D}{m_{23}} \text{ in Prozent} \end{aligned} \quad (23)$$

Dabei ist:

- V_{11} der Verbrauch an 0,03 mol/l EDTE-Lösung bei der Titration, in Milliliter;
- f_D der Faktor der 0,03 mol/l EDTE-Lösung nach 4.53.3;
- m_{23} die Einwaage nach 13.2 (m_{17}) oder 13.5.1 (m_{20}), in Gramm.

13.11.3 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,10 %, die Vergleichstandardabweichung 0,25 %.

13.12 Bestimmung von Calciumoxid mit EGTE (Referenzverfahren)

13.12.1 Durchführung

Von der nach 13.7 vorbereiteten Lösung von insgesamt 500 ml werden 25 ml in einen für das Meßgerät (5.11) passenden Becher pipettiert, mit Wasser auf das Volumen verdünnt, das auch beim Einstellen der 0,03 mol/l EGTE-Lösung (4.55.3) gewählt worden ist, und mit 25 ml Triethanolaminlösung 1 + 4 (4.45) versetzt. Der pH-Wert wird unter Verwendung eines pH-Meters mit Natriumhydroxidlösung (4.25) auf 12,5 eingestellt. Die Lösung wird mit etwa 0,1 g Murexid-Indikator (4.57) oder Calceinindikator (4.58) versetzt. Nach Einsetzen des Bechers in ein auf eine Wellenlänge von 620 nm bei Murexid bzw. 520 nm bei Calcein eingestelltes Meßgerät (5.11) wird unter Rühren mit der 0,03 mol/l EGTE-Lösung (4.55) titriert. In der Nähe des Umschlagpunkts wird der Meßwert

des Meßgeräts in Abhängigkeit vom zugegebenen Volumen der EGTE-Lösung in einem Diagramm dargestellt. Das verbrauchte Volumen V_{12} ist durch den Schnittpunkt der Geraden mit der größten Steigung in der Nähe des Umschlagpunkts mit der Geraden, die eine nahezu konstante Extinktion der Lösung nach dem Umschlag hat, zu bestimmen.

13.12.2 Auswertung

Der Gehalt des Zements an Calciumoxid wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\begin{aligned} \text{CaO} &= \frac{0,03 \times 56,08 \times 500 \times V_{12} \times f_G}{1000 \times 25 \times m_{23}} \times 100 \\ &= 3,3648 \frac{V_{12} \times f_G}{m_{23}} \text{ in Prozent} \end{aligned} \quad (24)$$

Dabei ist:

- V_{12} der Verbrauch an 0,03 mol/l EDTE-Lösung bei der Titration, in Milliliter;
- f_G der Faktor der 0,03 mol/l EDTE-Lösung nach 4.55.3;
- m_{23} die Einwaage nach 13.2 (m_{17}) oder 13.5.1 (m_{20}), in Gramm.

ANMERKUNG: Strontiumoxid wird mitbestimmt und als CaO angegeben.

13.12.3 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,18 %, die Vergleichstandardabweichung 0,37 %.

13.13 Bestimmung von Magnesiumoxid mit DCTE (Referenzverfahren)

13.13.1 Durchführung

Von der nach 13.7 vorbereiteten Lösung von insgesamt 500 ml werden 50 ml in einen für das Meßgerät (5.11) passenden Becher pipettiert und mit 50 ml Triethanolaminlösung 1 + 4 (4.45) und mit einem Volumen V_{13} an EGTE-Lösung versetzt.

Das dafür erforderliche Volumen V_{13} wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$V_{13} = 2 V_{12} + 1,5 \text{ ml} \quad (25)$$

Dabei ist:

- V_{12} der Verbrauch an EGTE-Lösung bei der Titration nach 13.12.1, in Milliliter;
- V_{13} das Volumen der EGTE-Lösung, in Milliliter.

Nach Zugabe des berechneten Volumens der EGTE-Lösung wird mit Wasser zu einem für die Messung geeigneten Volumen verdünnt.

Der pH-Wert dieser Lösung wird unter Verwendung eines pH-Meters mit konzentrierter Ammoniumhydroxidlösung auf 10,5 eingestellt.

Nach Zusatz von etwa 0,1 g Methylthymolblau-Indikator (4.62) wird der Becher in das auf eine Wellenlänge von 620 nm eingestellte Meßgerät (5.11) eingesetzt. Die Lösung wird unter Rühren mit 0,01 mol/l DCTE-Lösung (4.56) titriert. In der Nähe des Umschlagpunkts werden die Meßwerte der Extinktionen in Abhängigkeit vom zugegebenen Volumen der DCTE-Lösung in einem Diagramm dargestellt. Das verbrauchte Volumen V_{14} ist durch den Schnittpunkt der Geraden mit der größten Steigung in der Nähe des Umschlagpunkts mit der Geraden, die eine nahezu konstante Extinktion nach dem Umschlag hat, zu bestimmen.

13.13.2 Auswertung

Der Gehalt des Zements an Magnesiumoxid wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\begin{aligned} \text{MgO} &= \frac{0,01 \times 40,311 \times 500 \times V_{14} \times f_c}{1000 \times 50 \times m_{23}} \times 100 \\ &= 0,4031 \frac{V_{14} \times f_c}{m_{23}} \text{ in Prozent} \end{aligned} \quad (26)$$

Dabei ist:

- V_{14} der Verbrauch an 0,01 mol/l DCTE-Lösung bei der Titration, in Milliliter;
- f_c der Faktor der 0,01 mol/l DCTE-Lösung nach 4.56.3;
- m_{23} die Einwaage nach 13.2 (m_{17}) oder 13.5.1 (m_{20}), in Gramm.

13.13.3 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,15 %, die Vergleichstandardabweichung 0,15 %.

13.14 Bestimmung von Calciumoxid mit EDTE (Alternativverfahren)

13.14.1 Anwendbarkeit des Verfahrens

Vor Anwendung dieses Verfahrens muß die Bestimmung des Mangangehalts durchgeführt werden (siehe 13.15.1).

13.14.2 Durchführung

Von der nach 13.7 vorbereiteten Lösung von insgesamt 500 ml werden 50 ml in einen für das Meßgerät (5.11) passenden Becher pipettiert, mit Wasser zu einem für die Messung geeigneten Volumen verdünnt und mit 50 ml der verdünnten Triethanolaminlösung 1 + 4 (4.45) versetzt.

Der pH-Wert dieser Lösung wird unter Verwendung eines pH-Meters mit Natriumhydroxidlösung (4.25) auf 12,5 eingestellt.

In diese Lösung werden etwa 0,1 g Murexid-Indikator (4.57) oder Calcein-Indikator (4.58) gegeben. Danach wird der Becher in ein auf eine Wellenlänge von 620 nm bei Murexid bzw. 520 nm bei Calcein eingestelltes Meßgerät (5.11) eingesetzt. Die Lösung wird unter Rühren mit 0,03 mol/l EDTE-Lösung (4.53) titriert. Die Meßwerte der Extinktionen werden in der Nähe des Umschlagpunkts in Abhängigkeit vom zugegebenen Volumen der EDTE-Lösung in einem Diagramm dargestellt. Das verbrauchte Volumen V_{15} ist durch den Schnittpunkt der Geraden mit der größten Steigung in der Nähe des Umschlagpunkts mit der Geraden, die eine nahezu konstante Extinktion der Lösung nach dem Umschlag hat, zu bestimmen.

13.14.3 Auswertung

Der Gehalt des Zements an Calciumoxid wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\begin{aligned} \text{CaO} &= \frac{0,03 \times 56,08 \times 500 \times V_{15} \times f_D}{1000 \times 50 \times m_{23}} \times 100 \\ &= 1,6824 \frac{V_{15} \times f_D}{m_{23}} \text{ in Prozent} \end{aligned} \quad (27)$$

Dabei ist:

- V_{15} der Verbrauch an 0,03 mol/l EDTE-Lösung bei der Titration, in Milliliter;
- f_D der Faktor der 0,03 mol/l EDTE-Lösung nach 4.53.3;
- m_{23} die Einwaage nach 13.2 (m_{17}) oder 13.5.1 (m_{20}), in Gramm.

ANMERKUNG: Strontiumoxid wird mitbestimmt und als CaO angegeben.

13.14.4 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,15 %, die Vergleichstandardabweichung 0,43 %.

13.15 Bestimmung von Magnesiumoxid mit EDTE (Alternativverfahren)

13.15.1 Anwendbarkeit des Verfahrens

Wenn — was selten vorkommt — der Mn_2O_3 -Gehalt 0,5 % übersteigt, ist zur Bestimmung des MgO das Verfahren mit DCTE nach 13.13 anzuwenden, da das nachstehend beschriebene Alternativverfahren mit EDTE in diesem Fall zu hohe Werte liefert, sofern die Hydroxide nicht zuvor abgetrennt wurden.

13.15.2 Durchführung

Von der nach 13.7 vorbereiteten Lösung von insgesamt 500 ml werden 50 ml in einen für das Meßgerät (5.11) passenden Becher pipettiert, mit Wasser zu einem für die Messung geeigneten Volumen verdünnt und mit 50 ml der verdünnten Triethanolaminlösung 1 + 4 (4.45) versetzt.

Der pH-Wert der Lösung wird mit verdünntem Ammoniumhydroxid 1 + 1 unter Verwendung eines pH-Meters auf einen Wert von 10,5 eingestellt.

Aus einer Bürette wird dann die Menge V_{15} der EDTE-Lösung zugegeben, die bei der CaO -Bestimmung nach 13.14.2 verbraucht wurde.

Danach werden der Lösung etwa 0,1 g Methylthymolblau (4.62) zugesetzt.

Der Becher wird in ein auf eine Wellenlänge von 620 nm eingestelltes Meßgerät (5.11) eingesetzt. Die Lösung wird unter ständigem Rühren mit 0,03 mol/l EDTE-Lösung (4.53) titriert. Die Meßwerte der Extinktionen werden in der Nähe des Umschlagpunkts in Abhängigkeit vom zugegebenen Volumen der EDTE-Lösung in einem Diagramm dargestellt. Das verbrauchte Volumen V_{16} ist durch den Schnittpunkt der Geraden mit der größten Steigung in der Nähe des Umschlagpunkts mit der Geraden, die eine nahezu konstante Extinktion der Lösung nach dem Umschlag hat, zu bestimmen.

13.15.3 Auswertung

Der Gehalt an Magnesiumoxid wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\begin{aligned} MgO &= \frac{0,03 \times 40,311 \times 500 \times (V_{16} - V_{15}) \times f_D}{1000 \times 50 \times m_{23}} \times 100 \\ &= 1,2093 \frac{(V_{16} - V_{15}) \times f_D}{m_{23}} \text{ in Prozent} \quad (28) \end{aligned}$$

Dabei ist:

- V_{15} der Verbrauch an 0,03 mol/l EDTE-Lösung für die Bestimmung von Calciumoxid nach 13.14.2, in Milliliter;
- V_{16} der Verbrauch an 0,03 mol/l EDTE-Lösung für die Bestimmung von Calciumoxid und Magnesiumoxid nach 13.15.2, in Milliliter;
- f_D der Faktor nach 4.53.3;
- m_{23} die Einwaage nach 13.2 (m_{17}) oder 13.5.1 (m_{20}), in Gramm.

13.15.4 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,21 %, die Vergleichstandardabweichung 0,25 %.

13.16 Bemerkungen zur visuellen Titration für die Bestimmung von Calciumoxid und Magnesiumoxid

Bei den in 13.12, 13.13, 13.14 und 13.15 beschriebenen Verfahren werden photometrische Bestimmungen angewendet. Diese Bestimmungen können auch visuell, jedoch mit geringerer Genauigkeit durchgeführt werden, sofern ein Photometer nicht verfügbar ist.

Die dafür gebräuchlichsten Indikatoren sind z. B.:

- a) für die Bestimmung von Calciumoxid mit EGTE:
Mischindikator: Calcein und Methylthymolblau (Umschlag von Hellgrün nach Rosa)
Dieser Indikator eignet sich auch für die photometrische Titration.
- b) für die Bestimmung von Magnesiumoxid mit DCTE:
Methylthymolblau-Indikator (4.62) (Umschlag von Blau nach Grau)
- c) für die Bestimmung von Calciumoxid mit EDTE:
Calcon-Indikator (4.59) (Umschlag von Rosa nach Blau)
- d) für die Bestimmung von Magnesiumoxid mit EDTE:
Gemisch von 1 g Phthaleinpurpur mit 100 g festem Natriumchlorid (Umschlag von Violett nach Hellrosa)