

	Prüfverfahren für Zement Chemische Analyse von Zement (ISO/DIS 680:2002) Deutsche Fassung prEN ISO 680:2002	DIN EN ISO 680
ICS 91.100.10	Entwurf Methods of testing cement — Chemical analysis of cement (ISO/DIS 680:2002); German version prEN ISO 680:2002 Méthodes d'essais des ciments — Analyse chimique des ciments (ISO/DIS 680:2002); Version allemande prEN ISO 680:2002 Anwendungswarnvermerk Dieser Norm-Entwurf wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt. Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren. Stellungnahmen werden erbeten — vorzugsweise als Datei per e-Mail an nabau@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter http://www.din.de/stellungnahme abgerufen werden; — oder in Papierform an den Normenausschuss Bauwesen (NABau) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin). Fortsetzung Seite 2 und 46 Seiten prEN Normenausschuss Bauwesen (NABau) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.	Einsprüche bis 2002-07-31 Vorgesehen als Ersatz für DIN EN 196-2:1995-05 und DIN EN 196-21:1990-03

Nationales Vorwort

Diese Europäische Norm wurde von CEN/TC 51 "Zement und Baukalk" (Sekretariat: Belgien) ausgearbeitet. Im DIN Deutsches Institut für Normung e. V. ist hierfür der Arbeitsausschuss 07.13.00 "Zement" des Normenausschusses Bauwesen (NABau) zuständig.

Das DIN hat gegen die von ISO/CEN vorgesehene EN ISO Nummer 680 Einspruch erhoben. Die derzeit gültige Normenreihe EN 196 "Prüfverfahren für Zement" Teil 1 bis Teil 7 wird durch die willkürliche Nummernvergabe prEN ISO 679 für EN 196-1, prEN ISO 680 für EN 196-2, prEN ISO 9597 für EN 196-3 und prEN ISO 863 für EN 196-5 in nicht geeigneter Weise der Öffentlichkeit zur Stellungnahme vorgelegt. Es ist beabsichtigt, im CEN/TC 51 eine vernünftige Lösung für die Verabschiedung der Normen zu finden, die den Interessen der Anwender gerecht wird.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 196-2:1995-05 und DIN EN 196-21:1990-03 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Beide Normen wurden zusammengezogen
- b) Siehe Vorwort prEN ISO 680

Prüfverfahren für Zement — Chemische Analyse von Zement (ISO/DIS 680:2002)

Méthodes d'essais des ciments — Analyse chimique des ciments (ISO/DIS 680:2002)

Methods of testing cement — Chemical analysis of cement (ISO/DIS 680:2002)

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: zur CEN-Umfrage vorgelegt
Dokument-Sprache: D

Inhalt

Vorwort.....	4
1 Anwendungsbereich.....	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Allgemeine Prüfbedingungen	5
3.1 Anzahl der Bestimmungen.....	5
3.2 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit	6
3.3 Angabe von Massen, Volumina, Faktoren und Gehalten.....	6
3.4 Glühverfahren.....	6
3.5 Bestimmung der Massenkonzanz.....	6
3.6 Nachweis der Chloridfreiheit (Prüfen mit Silbernitratlösung).....	6
3.7 Blindwertbestimmungen	7
4 Reagenzien	7
5 Geräte	17
6 Vorbereitung der Zementprobe	21
7 Bestimmung des Glühverlustes	22
7.1 Prinzip	22
7.2 Durchführung	22
7.3 Auswertung.....	22
7.4 Korrektur der Sauerstoffaufnahme durch Sulfidoxidation	22
7.5 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit	22
8 Gravimetrische Bestimmung des Sulfats.....	23
8.1 Prinzip	23
8.2 Durchführung	23
8.3 Auswertung.....	23
8.4 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit	23
9 Bestimmung des in Salzsäure und Natriumcarbonat unlöslichen Rückstands.....	24
9.1 Prinzip	24
9.2 Durchführung	24
9.3 Auswertung.....	24
9.4 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit	24
10 Bestimmung des in Salzsäure und Kaliumhydroxid unlöslichen Rückstands	24
10.1 Prinzip	24
10.2 Durchführung	25
10.3 Auswertung.....	25
10.4 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit	25
11 Bestimmung des Sulfids	25
11.1 Prinzip	25
11.2 Durchführung	25
11.3 Auswertung.....	26
11.4 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit	26
12 Photometrische Bestimmung des Mangans	26
12.1 Prinzip	26
12.2 Durchführung	26
12.3 Auswertung.....	27
12.4 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit	27
12.5 Angabe der Ergebnisse	27
13 Bestimmung der Hauptbestandteile.....	27
13.1 Prinzip	27
13.2 Aufschluss mit Natriumperoxid.....	28

13.3	Abscheiden und Bestimmen des Siliciumdioxids – Verfahren mit doppeltem Eindampfen (Referenzverfahren)	28
13.4	Abscheiden und Bestimmen des Siliciumdioxids – Verfahren mit Polyethylenoxid (Alternativverfahren)	29
13.5	Aufschluss mit Salzsäure und Ammoniumchlorid und Fälen des Siliciumdioxids (Alternativverfahren)	30
13.6	Bestimmung von reinem Siliciumdioxid	31
13.7	Aufschließen des Abbrauchrückstands	32
13.8	Bestimmung von gelöstem Siliciumdioxid	33
13.9	Bestimmung des Gesamtgehaltes an Siliciumdioxid	33
13.10	Bestimmung von Eisen(III)-oxid	34
13.11	Bestimmung von Aluminiumoxid	34
13.12	Bestimmung von Calciumoxid mit EGTA (Referenzverfahren)	35
13.13	Bestimmung von Magnesiumoxid mit DCTA (Referenzverfahren)	36
13.14	Bestimmung von Calciumoxid mit EDTA (Alternativverfahren)	37
13.15	Bestimmung von Magnesiumoxid mit EDTA (Alternativverfahren)	37
14	Bestimmung des Chloridanteils	38
14.1	Prinzip	38
14.2	Durchführung	39
14.3	Auswertung	39
14.4	Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit	39
15	Bestimmung des Kohlenstoffdioxidanteils (Referenzverfahren)	39
15.1	Prinzip	39
15.2	Geräte	39
15.3	Durchführung	40
15.4	Auswertung	40
15.5	Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit	41
16	Bestimmung des Kohlenstoffdioxidanteils (Alternativverfahren)	41
16.1	Prinzip	41
16.2	Geräte	41
16.3	Durchführung	41
16.4	Auswertung	41
16.5	Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit	42
17	Bestimmung des Alkalianteils (Referenzverfahren)	42
17.1	Prinzip	42
17.2	Reagenzien	42
17.3	Herstellen von Bezugslösungen und Bezugskurven	42
17.4	Aufschluss der Prüfmenge	43
17.5	Durchführung	43
17.6	Auswertung	44
17.7	Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit	44
18	Bestimmung des Alkalianteils (Alternativverfahren)	44
18.1	Prinzip	44
18.2	Reagenzien	44
18.3	Aufstellen der Bezugskurven	45
18.4	Durchführung	45
18.5	Auswertung	46
18.6	Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit	46

Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 680) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 51 "Zement und Baukalk" in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee ISO/TC 74 "Zement und Baukalk" erarbeitet, dessen Sekretariat von einem Nationalen Normungsinstitut gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Dieses Europäische Dokument muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis **Monat Jahr**, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis **Monat Jahr** zurückgezogen werden.

Diese Europäische Norm ersetzt EN 196-2:1994 und EN 196-21:1989, die zurückgezogen werden.

Diese Ausgabe der Norm enthält folgende technische Änderungen, die auf beim Sekretariat eingegangenen Stellungnahmen fußen:

- a) EN 196-21 wurde in prEN ISO 680 eingearbeitet.
- b) Die Prüfverfahren dürfen gegen international anerkannte Referenzmaterialien kalibriert werden.
- c) Die Anzahl der durchzuführenden Prüfungen darf auf eine reduziert werden, sofern die Analyse Teil einer Prüfreihe ist, die der statistischen Kontrolle unterliegt.
- d) Die Anforderung, Blindwertbestimmungen durchzuführen, wurde aufgenommen.
- e) Für Massen, Volumen und Temperaturen sind zulässige Abweichungen eingeführt worden, wo diese von Bedeutung sind.
- f) Die erforderliche Genauigkeit der Waage entspricht der von üblicherweise verwendeten Geräten.
- g) Eine Beschreibung für einen Trockenschrank ist aufgenommen worden.
- h) Das Kalibrierverfahren für die SiO_2 -Bezugslösung wurde vereinfacht.
- i) Es wurden zusätzliche Indikatoren zur visuellen Titration mit EDTA-Lösungen aufgenommen.
- j) Eine Glühtemperatur von $(950 \pm 25)^\circ\text{C}$ wurde für die Bestimmung des Glühverlustes und das Glühen von Bariumsulfat sowie der unlöslichen Rückstände festgelegt.
- k) Bei der Bestimmung des Glühverlustes ist die Bestimmung des Sulfats vor und nach dem Glühen das Referenzverfahren, wenn eine Korrektur der Sauerstoffaufnahme durch Sulfidoxidation erforderlich ist.
- l) Die Bestimmung des Siliciumdioxids durch das Verfahren mit doppeltem Eindampfen ist jetzt das Referenzverfahren.
- m) Bei der Bestimmung des Kohlenstoffdioxids durch Aufschluss mit Schwefelsäure ist als Sicherheitsmaßnahme eine zusätzliche, leere Gaswaschflasche aufgenommen worden, die bei Druckverlust einen Rückfluss von Schwefelsäure verhindern soll.
- n) Bei der Bestimmung des Alkaligehaltes wird der Einfluss von Phosphorsäure auf die Kaliumemission aus den Bezugslösungen durch die Zugabe von Calcium zu den Bezugslösungen unterdrückt. Das Verfahren ist entsprechend angepasst.

Während der Überarbeitung dieser Norm wurde überlegt, die Röntgenfluoreszenzanalyse als weiteres Bestimmungsverfahren in die Norm aufzunehmen. Es gibt jedoch kein veröffentlichtes, genormtes Verfahren, das

für ausreichend umfassend gehalten wurde. CEN/TC 51 hat ein neues Normungsvorhaben eingerichtet, um eine Röntgenfluoreszenzanalysemethode zu erarbeiten.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse und andere instrumentelle Analyseverfahren, wie z. B. die Differentialthermoanalyse (DTA) zur Bestimmung von Kohlendioxid und die Atomabsorptionsspektroskopie dürfen als Alternativverfahren verwendet werden, vorausgesetzt, dass sie gegen die Referenzverfahren oder gegen international anerkannte Referenzmaterialien kalibriert sind.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien, Tschechische Republik, Vereinigtes Königreich.

1 Anwendungsbereich

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

Die Norm beschreibt die Referenzverfahren und in einigen Fällen Alternativverfahren, deren Ergebnisse denen des Referenzverfahrens entsprechen. Im Streitfall sind die Referenzverfahren maßgebend.

Werden andere Verfahren angewendet, so sind diese gegen die Referenzverfahren oder gegen international anerkannte Referenzmaterialien zu kalibrieren, um ihre Eignung nachzuweisen.

Diese Norm legt Verfahren fest, die in erster Linie für Zemente gelten. Die Verfahren können jedoch auch auf deren Bestandteile angewendet werden. Die Verfahren gelten auch für andere Stoffe, sofern in den entsprechenden Normen darauf verwiesen wird.

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 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 (einschließlich Änderungen).

EN 196-7, *Prüfverfahren für Zement — Teil 7: Verfahren für die Probenahme und Probenauswahl von Zement*.

ISO 385-1:1984, *Laboratory glassware — Burettes — Part 1: General requirements*.

ISO 835-1:1981, *Laboratory glassware — Graduated pipettes — Part 1: General requirements*.

ISO 3534-1:1993, *Statistics — Vocabulary and symbols — Part 1: Probability and general statistical terms*.

3 Allgemeine Prüfbedingungen

3.1 Anzahl der Bestimmungen

Bei der Analyse eines Zementes kann es erforderlich sein, mehrere chemische Eigenschaften zu bestimmen. Für jede Bestimmung sind eine oder mehrere Prüfungen durchzuführen; die Anzahl der Messungen wird im jeweiligen Abschnitt dieser Norm festgelegt.

Ist die Analyse Teil einer Prüfreihe, die der statistischen Kontrolle unterliegt, ist zur Bestimmung der einzelnen chemischen Eigenschaften mindestens eine Prüfung durchzuführen.

Ist die Analyse Teil einer Prüfreihe, die keiner statistischen Kontrolle unterliegt, sind zur Bestimmung der einzelnen chemischen Eigenschaften jeweils zwei Prüfungen durchzuführen (siehe auch 3.3)

Im Streitfall sind zur Bestimmung der einzelnen chemischen Eigenschaften jeweils zwei Analysen durchzuführen (siehe auch 3.3).

3.2 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit

Wiederholbarkeit

Genauigkeit unter Wiederholbarkeitsbedingungen, unter denen voneinander unabhängige Prüfergebnisse mit demselben Verfahren an gleichen Prüfkörpern (am gleichen Material) im selben Labor vom selben Prüfer und mit demselben Gerät innerhalb einer kurzen Zeitspanne erhalten werden.

Vergleichbarkeit

Genauigkeit unter Vergleichbarkeitsbedingungen, unter denen Prüfergebnisse mit demselben Verfahren an gleichen Prüfkörpern (am gleichen Material) in verschiedenen Prüflabors von verschiedenen Prüfern mit unterschiedlichen Geräten erhalten werden.

In dieser Norm wird die Wiederholbarkeit als Wiederholstandardabweichung(en) und die Vergleichbarkeit als Vergleichstandardabweichung(en) angegeben, z. B. in % oder Gramm absolut, je nach der geprüften Eigenschaft.

ANMERKUNG Die Definitionen basieren auf ISO 3534:1993.

3.3 Angabe von Massen, Volumina, Faktoren und Gehalten

Massen sind in Gramm auf 0,0001 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.

Sofern ein einzelnes Prüfergebnis erhalten wurde, sind die Ergebnisse in %, in der Regel auf zwei Dezimalen anzugeben.

Sofern zwei Prüfergebnisse erhalten wurde, sind die Ergebnisse als Mittel der beiden Bestimmungen in %, in der Regel 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.

Die Ergebnisse aller Bestimmungen sind aufzuzeichnen.

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 die 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 aufeinander folgenden Wägungen kleiner als 0,0005 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 (4.43) 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 Silbernitratlösung negativ ist.

3.7 Blindwertbestimmungen

Wo erforderlich, ist eine Blindwertbestimmung ohne Probe durchzuführen. Dabei ist das gleiche Verfahren und die gleiche Menge Reagenzien zu verwenden. Die Ergebnisse der analytischen Bestimmung sind entsprechend zu korrigieren.

4 Reagenzien

4.0 Allgemeine Anforderungen

Es sind für die Analyse nur Reagenzien der Qualität "zur Analyse" zu verwenden. Unter "Wasser" ist destilliertes Wasser oder Wasser gleichen Reinheitsgrades mit einer elektrischen Leitfähigkeit von etwa 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ zu verstehen.

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

Sofern nicht anders angegeben, besitzen die in dieser Norm verwendeten konzentrierten flüssigen Reagenzien die folgenden Dichten (ρ) (in g/cm^3 bei 20 °C):

- Salzsäure: 1,18 bis 1,19
- Salpetersäure: 1,40 bis 1,42
- Perchlorsäure: 1,60 bis 1,67
- Essigsäure: 1,05 bis 1,06
- Phosphorsäure: 1,71 bis 1,75
- Ammoniumhydroxid: 0,88 bis 0,91

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

4.1 Salzsäure, konzentriert (HCl)

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 $\pm$ 0,05). 2 l Wasser werden mit fünf oder sechs Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt, um den pH-Wert des Wassers auf (1,60 $\pm$ 0,05) einzustellen. Der pH-Wert wird unter Verwendung des pH-Meters (5.18) eingestellt. Die Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.

4.10 Flusssäure, konzentriert (> 40 %) (HF)

4.11 Flusssäure, verdünnt 1 + 3

4.12 Salpetersäure, konzentriert (HNO₃)

4.13 Salpetersäure, verdünnt 1 + 2

- 4.14 Salpetersäure, verdünnt 1 + 100**
- 4.15 Schwefelsäure, konzentriert (> 98 %) (H_2SO_4)**
- 4.16 Schwefelsäure, verdünnt 1 + 1**
- 4.17 Schwefelsäure, verdünnt 1 + 4**
- 4.18 Perchlorsäure, konzentriert (HClO_4)**
- 4.19 Phosphorsäure, konzentriert (H_3PO_4)**
- 4.20 Phosphorsäure, verdünnt 1 + 19.** Die Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.
- 4.21 Borsäure (H_3BO_3)**
- 4.22 Essigsäure, konzentriert (CH_3COOH)**
- 4.23 Aminoessigsäure, konzentriert ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)**
- 4.24 Chrom metallisch, gepulvert (Cr)**
- 4.25 Ammoniumhydroxid, konzentriert (NH_4OH)**
- 4.26 Ammoniumhydroxid, verdünnt 1 + 1**
- 4.27 Ammoniumhydroxid, verdünnt 1 + 10**
- 4.28 Ammoniumhydroxid, verdünnt 1 + 16**
- 4.29 Natriumhydroxid (NaOH)**
- 4.30 Natriumhydroxidlösung, 4 mol/l.** 160 g Natriumhydroxid (4.29) werden in Wasser zu 1 000 ml gelöst. Die Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.
- 4.31 Natriumhydroxidlösung, 2 mol/l.** 80 g Natriumhydroxid (4.29) werden in Wasser zu 1 000 ml gelöst. Die Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.
- 4.32 Ammoniumchlorid (NH_4Cl)**
- 4.33 Zinn(II)-chlorid ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)**
- 4.34 Kaliumiodat (KIO_3), bei $(120 \pm 5)^\circ\text{C}$ zur Massenkonzanz getrocknet.**
- 4.35 Kaliumperiodat (KIO_4)**
- 4.36 Natriumperoxid, gepulvert (Na_2O_2)**
- 4.37 Natriumchlorid (NaCl), bei $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ zur Massenkonzanz getrocknet.**
- 4.38 Kaliumchlorid (KCl), bei $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ zur Massenkonzanz getrocknet.**
- 4.39 Natriumcarbonat (Na_2CO_3), bei $(250 \pm 10)^\circ\text{C}$ zur Massenkonzanz getrocknet.**
- 4.40 Natriumcarbonat/Natriumchlorid-Mischung.** 7 g Natriumcarbonat (4.39) werden mit 1 g Natriumchlorid (NaCl) (4.37) vermischt.
- 4.41 Bariumchloridlösung.** 120 g Bariumchlorid ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) werden mit Wasser zu 1 000 ml gelöst.
- 4.42 Silbernitrat (AgNO_3), bei $(150 \pm 5)^\circ\text{C}$ zur Massenkonzanz getrocknet.**

4.43 Silbernitratlösung. 5 g Silbernitrat (AgNO_3) (4.42) werden in Wasser gelöst, mit 10 ml konzentrierter Salpetersäure (HNO_3) (4.12) versetzt und mit Wasser zu 1 000 ml verdünnt.

4.44 Silbernitratlösung, 0,05 mol/l. $(8,4940 \pm 0,0005)$ g Silbernitrat (AgNO_3) (4.42) werden in einem 1 000-ml-Messkolben mit Wasser gelöst und zur Marke aufgefüllt. Die Lösung ist in einem braunen Glasbehälter aufzubewahren und vor Licht zu schützen.

4.45 Natriumcarbonatlösung. 50 g wasserfreies Natriumcarbonat (4.39) werden mit Wasser zu 1 000 ml gelöst.

4.46 Kaliumhydroxidlösung. 250 g Kaliumhydroxid (KOH) werden mit Wasser zu 1 000 ml gelöst. Die Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.

4.47 Ammoniakalische Zinksulfatlösung. 50 g Zinksulfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) werden in 150 ml Wasser gelöst und mit 350 ml konzentriertem Ammoniumhydroxid (4.25) versetzt. Die Lösung wird stehen gelassen und frühestens nach 24 Stunden filtriert.

4.48 Bleiacetatlösung. Etwa 0,2 g Bleiacetat ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) werden mit Wasser zu 100 ml gelöst.

4.49 Stärkelösung. 1 g Stärke (wasserlöslich) wird mit 1 g Kaliumiodid (KI) versetzt und mit Wasser zu 100 ml gelöst.

4.50 Polyethylenoxidlösung. In 100 ml Wasser werden 0,25 g Polyethylenoxid $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ von mittlerer Molekularmasse 200 000 bis 600 000 unter heftigem Rühren gelöst. Diese Lösung ist innerhalb von zwei Wochen zu verbrauchen.

4.51 Borsäurelösung, gesättigt. Etwa 50 g Borsäure (H_3BO_3) werden mit Wasser zu 1 000 ml gelöst.

4.52 Zitronensäurelösung. 10 g Zitronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) werden mit Wasser zu 100 ml gelöst.

4.53 Calciumcarbonat (CaCO_3), (Reinheitsgrad: $> 99,9 \%$) bei $(200 \pm 10)^\circ\text{C}$ zur Massenkonzanz getrocknet.

4.54 Ammoniummolybdatlösung. 10 g Ammoniummolybdat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ werden in Wasser zu 100 ml gelöst. Die Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren und innerhalb einer Woche zu verbrauchen.

4.55 Kupfersulfatlösung. 0,45 g Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) werden in einem Messkolben in Wasser zu 50 ml gelöst.

4.56 Ammoniumacetatlösung. 250 g Ammoniumacetat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) werden in Wasser zu 1 000 ml gelöst.

4.57 Triethanolaminlösung ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$) ($> 99\%$), 1 + 4

4.58 Reduktionslösung. 1 g Zinndichlorid ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) wird in Wasser gelöst, das mit 1 ml konzentrierter Salzsäure (4.1) versetzt wurde, und mit Wasser zu 100 ml verdünnt. Die Lösung ist innerhalb eines Tages zu verbrauchen.

4.59 Pufferlösung, pH 1,40. $(7,505 \pm 0,001)$ g Aminoessigsäure (4.23) und $(5,850 \pm 0,001)$ g Natriumchlorid (NaCl) (4.37) werden in Wasser zu 1000 ml gelöst. 300 ml dieser Lösung werden mit Salzsäure 1 + 99 (4.8) zu 1 000 ml verdünnt.

4.60 Kaliumiodat/-iodid-Lösung, eingestellt, etwa 0,0166 mol/l. $(3,6 \pm 0,1)$ g Kaliumiodat (KIO_3) (4.34) (m_1) werden auf $\pm 0,0005$ g gewogen und in einen 1 000-ml-Messkolben gegeben. 0,2 g Natriumhydroxid (4.29) und 25 g Kaliumiodid (KI) werden hinzugefügt und alle Feststoffe werden in frisch ausgekochtem und abgekühltem Wasser gelöst. Die Lösung wird mit dem gleichen Wasser zur Marke aufgefüllt.

Der Faktor F der Kaliumiodat/-iodid-Lösung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$F = \frac{m_1}{3,5668} \quad (1)$$

Dabei ist m_1 die Einwaage an Kaliumiodat, in Gramm.

4.61 Natriumthiosulfatlösung, etwa 0,1 mol/l

4.61.1 Herstellen. (24,82 ± 0,01) g Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) werden mit Wasser zu 1 000 ml gelöst. Vor jeder Prüfreihe ist der Faktor f dieser Lösung nach 4.61.2 zu bestimmen.

4.61.2 Einstellen

4.61.2.1 Das Einstellen der Lösung erfolgt vorzugsweise mit der eingestellten Kaliumiodat-/iodid-Lösung (4.60).

Dazu werden in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben 20 ml der eingestellten Kaliumiodat-/iodid-Lösung (4.60) pipettiert, mit etwa 150 ml Wasser verdünnt, mit 25 ml Salzsäure 1 + 1 (4.2) angesäuert und mit der einzustellenden, etwa 0,1 mol/l Natriumthiosulfatlösung bis Hellgelb titriert. Danach werden 2 ml Stärkelösung (4.49) zugegeben und zum Umschlag von Blau nach Farblos weitertitriert.

Der Faktor f der Natriumthiosulfatlösung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$f = \frac{20,0042 \times 0,01667 \times 214,01 \times F}{3,5668 \times V_1} = 20 \times \frac{F}{V_1} \quad (2)$$

Dabei ist:

- F der Faktor der eingestellten Kaliumiodat-/iodid-Lösung (4.60);
- V_1 der Verbrauch der beim Titrieren verwendeten etwa 0,1 mol/l Natriumthiosulfatlösung, in Milliliter;
- 3,5668 die Masse des Kaliumiodats, in Gramm, entsprechend einer Kaliumiodat-/iodid-Lösung von genau 0,01667 mol/l;
- 214,01 die Molekularmasse von Kaliumiodat.

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

Hierfür werden (0,070 ± 0,005) g Kaliumiodat (4.34) (m_2) auf ± 0,0005 g gewogen, in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben gegeben und in etwa 150 ml Wasser gelöst. Der Inhalt wird mit etwa 1 g Kaliumiodid versetzt, mit 25 ml Salzsäure 1 + 1 (4.2) angesäuert und mit der etwa 0,1 mol/l Natriumthiosulfatlösung bis Hellgelb titriert. Danach werden 2 ml Stärkelösung (4.49) zugegeben und zum Umschlag von Blau nach Farblos weitertitriert.

Der Faktor f der Natriumthiosulfatlösung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$f = \frac{1000 \times m_2}{3,5668 \times V_2} = 280,3634 \times \frac{m_2}{V_2} \quad (3)$$

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;
- 3,5668 die Masse des Kaliumiodats, in Gramm, entsprechend einer Kaliumiodat-/iodid-Lösung von genau 0,01667 mol/l.

4.62 Mangan-Stammlösung

4.62.1 Mangansulfat, wasserfrei

Wasserhaltiges Mangansulfat ($\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) wird bei (250 ± 10) °C zur Massenkonzanz getrocknet. Die Substanz hat danach eine Zusammensetzung, die der Formel MnSO_4 entspricht.

4.62.2 Herstellen

($2,75 \pm 0,5$) g getrocknetes Mangansulfat (m_3) werden in einen 1 000-ml-Messkolben auf 0,0005 g eingewogen, in Wasser gelöst und zur Marke aufgefüllt. Der Gehalt G dieser Lösung an Mangan(II)-ionen in mg Mn^{2+} /ml ergibt sich nach folgender Gleichung:

$$G = \frac{m_3}{2,7485} \quad (4)$$

Dabei ist m_3 die Einwaage an wasserfreiem Mangansulfat, in Gramm.

4.62.3 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 konzentrierter Salpetersäure (4.12) angesäuert, mit 1,5 g Kaliumperiodat (4.35) und 10 ml Phosphorsäure (4.19) versetzt, zum Sieden erhitzt und 30 Minuten schwach siedend gehalten.

Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt und der Inhalt eines jeden Bechers in je einen 200-ml-Messkolben übergeführt und dieser mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die Extinktion dieser Lösungen wird mit einem Photometer (5.10) bei einer Wellenlänge von etwa 525 nm gegen Wasser in einer oder mehreren Küvetten (5.11) geeigneter Schichtdicke gemessen. Die Extinktion ist auf drei Dezimalen zu ermitteln.

Die Extinktionen dieser Bezugslösungen E1 bis E5 werden für jede Küvetten-schichtdicke 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 4.62.2 ermittelte Gehalt G den Zahlenwert 1,0000 aufweist. Andernfalls sind die in Tabelle 1 angegebenen Mangankonzentrationen mit dem mittels der Gleichung (4) ermittelten Wert für G zu multiplizieren.

Tabelle 1 — Mangankonzentration der Bezugslösungen

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

4.63 SiO₂-Bezugslösung

4.63.1 Siliciumdioxid (SiO₂), nach dem Glühen zur Massenkonzanz bei ($1\,175 \pm 25$) °C mindestens 99,9%ig.

4.63.2 Stammlösung

($0,2000 \pm 0,0005$) g frisch geglühtes Siliciumdioxid (4.63.1) werden in einen Platintiegel eingewogen, der bereits ($2,0 \pm 0,1$) g wasserfreies Natriumcarbonat (4.39) enthält.

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

Die Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.

Die Lösung enthält 1 mg SiO₂ je ml.

4.63.3 Bezugslösung

Von der Siliciumdioxid-Stammlösung werden 5 ml in einen 250-ml-Messkolben pipettiert und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die Lösung wird in einem Polyethylenbehälter aufbewahrt. Sie enthält 0,02 mg Siliciumdioxid je ml. Diese Lösung ist innerhalb einer Woche zu verbrauchen.

4.63.4 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 mit Wasser zu 500 ml aufzufüllen.

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

		Abscheiden durch doppeltes Eindampfen	Abscheiden mit Polyethylenoxid	Auflösung mit HCl und NH_4Cl
		(13.3)	(13.4)	(13.5)
HCl, konzentriert	in ml	75	70	15
H_2SO_4 1 + 1	in ml	1	1	—
HNO_3 , konzentriert	in ml	—	—	1
Polyethylenoxidlösung	in ml	—	5	—
NH_4Cl	in g	—	—	1
Na_2CO_3	in g	1,75	1,75	1,75
NaCl	in g	0,25	0,25	0,25
Na_2O_2	in g	3	3	—

4.63.5 Aufstellen der Bezugsgeraden

In 100-ml-Polyethylenbechern, in denen sich bereits je ein Rührmagnet befindet, werden die in Tabelle 3 aufgeführten Volumina an SiO_2 -Bezugslösung 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 (4.11) versetzt und mindestens 1 Minute gerührt. Danach werden 15 ml Borsäurelösung (4.51) in die Lösung pipettiert.

5 ml Ammonium-Molybdatlösung (4.54) werden in die Lösung pipettiert. Der pH-Wert der Lösung wird durch tropfenweise Zugabe von Natriumhydroxidlösung (4.30) bzw. Salzsäure 1 + 2 (4.3) auf $(1,60 \pm 0,05)$ eingestellt. Der pH-Wert ist mit dem pH-Meter (5.17) zu prüfen, das zuvor mit einer geeigneten Pufferlösung mit einem ähnlichen pH-Wert, z. B. 1,40 (4.59), kalibriert worden ist. Anschließend wird die Lösung unter Nachspülen mit verdünnter Salzsäure (4.9) in einen 100-ml-Messkolben übergeführt. Nach 20 Minuten werden 5 ml Zitronensäurelösung (4.52) in den Messkolben pipettiert, umgeschüttelt und 5 Minuten stehen gelassen. Danach werden 2 ml der Reduktionslösung (4.58) in den Messkolben pipettiert (Nullzeit).

Die Lösung wird mit verdünnter Salzsäure (4.9) zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Genau 30 Minuten nachdem die Reduktionslösung pipettiert wurde (Nullzeit $\pm$ 30 Minuten), wird die Extinktion in einem Photometer (5.10) 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 SiO_2 -Gehalte nach Tabelle 3 aufgetragen.

Als Blindlösung kann die für die Aufstellung der Bezugsgeraden verwendete Blindlösung benutzt werden. Aus der Bezugsgeraden ergibt sich der Siliciumdioxidgehalt der Lösung in mg SiO_2 je 100 ml.

Tabelle 3 — Zusammensetzung der SiO_2 -Bezugslösungen und ihr SiO_2 -Gehalt

Lfd. Nr. der Lösung	Blindlösung	1	2	3	4
SiO_2 -Bezugslösung in ml	0	2	5	10	20
Wasser in ml	20	18	15	10	0
Gehalt der Messlösung in mg SiO_2 je 100 ml	0	0,04	0,10	0,20	0,40

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

(1,00 ± 0,01) g Calciumcarbonat (4.53) (m_4) wird auf ± 0,0005 g gewogen und zusammen mit etwa 100 ml Wasser in einen 400-ml-Becher gegeben. Der Becher wird mit einem Uhrglas abgedeckt und vorsichtig mit etwa 10 ml Salzsäure 1 + 2 (4.3) versetzt. Die Mischung wird mit einem Glasstab gerührt und nach vollständiger Auflösung des Calciumcarbonats zum Sieden gebracht, um gelöstes Kohlenstoffdioxid zu vertreiben. Dann wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und in einen 1 000-ml-Messkolben übergeführt. Dabei sind Becher und Uhrglas sorgfältig nachzuspülen. Anschließend wird der Messkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

4.65 EDTA-Lösung, etwa 0,03 mol/l

4.65.1 Ethylendiamintetraessigsäure, Dinatriumsalz, Dihydrat (EDTA)

4.65.2 Herstellen

(11,17 ± 0,01) g EDTA werden in Wasser zu 1 000 ml gelöst. Die Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.

4.65.3 Einstellen

In einen für das Messgerät (5.12) passenden Becher werden 50 ml der Calciumionen-Bezugslösung (4.64) pipettiert und mit Wasser zu einem für die Messung geeigneten Volumen verdünnt.

Der pH-Wert dieser Lösung wird unter Verwendung des pH-Meters (5.18) mit einer der Natriumhydroxidlösungen (4.30 oder 4.31) auf (12,5 ± 0,2) eingestellt.

Die Titration ist nach einem der beiden folgenden Verfahren durchzuführen:

a) Photometrische Titration (Referenzverfahren)

Die Lösung wird mit etwa 0,1 g Murexidindikator (4.69) oder Mischindikator (4.75) versetzt. Danach wird der Becher in ein auf eine Wellenlänge von 620 nm bei Verwendung von Murexid bzw. 520 nm bei Verwendung des Mischindikators eingestelltes Messgerät (5.12) eingesetzt. Die Lösung wird unter Rühren mit der etwa 0,03 mol/l EDTA-Lösung titriert. Die Messwerte der Extinktion in der Nähe des Umschlags werden in Abhängigkeit des zugegebenen Volumens an EDTA-Lösung in ein Diagramm eingetragen. Das verbrauchte Volumen V_3 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_D der EDTA-Lösung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$f_D = \frac{50 \times m_4}{100,09 \times 0,03 \times V_3} = 16,652 \times \frac{m_4}{V_3} \quad (5)$$

Dabei ist:

m_4 die Einwaage an Calciumcarbonat bei der Herstellung der Calciumionen-Bezugslösung (4.64), in Gramm;

V_3 der Verbrauch an EDTA-Lösung bei der Titration, in Milliliter

b) Visuelle Titration (Alternativverfahren)

Die Lösung wird mit etwa 0,1 g Calcon-Indikator (4.71) oder Patton-Reeders-Indikator (4.76) versetzt und unter Rühren mit der etwa 0,03 mol/l EDTA-Lösung (4.65) bis zum Umschlag von Rosa nach Blau (Calcon) oder von Purpurrot nach Blau (Patton-Reeders) titriert. Der Endpunkt ist erreicht, wenn ein weiterer Tropfen die Blaufärbung nicht weiter vertieft. Der Faktor f_D der EDTA-Lösung wird nach Gleichung (5) berechnet.