

ÜBER DIE CHROMBESTIMMUNG IN CHROMITEN

Heribert GRUBUTSCH und

İhsan TOPALOĞLU

Kromitlerde krom tayini mevzuunda in-
tişar eden literatür gözden geçirilmiş ve bil-
hassa infisah usulleri, bu iş için kullanılan po-
ta cinsleri ve temparatürün infisaha yaptığı
tesirler üzerinde durulmuştur.

Bu tetkik ve laboratuvarda yapılan çalış-
malar neticesi en iyi infisah usulünün Na_2O_2
ile olduğu kanaati hasil olmuş, yalnız nikel
potalarda çalışıldığı zaman temparatürün bü-
yük rolü ve bu infisah neticesinde gayri mün-
hal kısmın, asitte tamamen inihal etse dahi
infisah kütesinin su ile alındığı takdirde kro-
mat iyonunun tam olarak sulu faza geçmedi-
ği görülmüştür. Bakiye tarafından tutulan
kromat iyonu miktarı NiO miktarına tabi ola-
rak değişmektedir. NiO miktarı ise doğrudan
doğruya temparatüre bağlı olarak tehavvül
etmekte, düşük temparatürde az olup, tem-

paratür yükseldikçe artmaktadır. Binaenaleyh
infisah mümkün olduğu kadar düşük tempa-
ratürde yapılmalıdır. Bu hatayı önlemek için
literatürde yapılan tavsiyeye göre çift infisah
yapılmalı, yani ilk infisaha sonra elde edi-
len kati kısım süzülüp ayrıldıktan sonra ikin-
ci bir infisaha tabi tutulmalıdır. Bu müşkülü
yenmek için Na_2O_2 ile infisahi müteakip
"oklüzyon" hâdisesi neticesi kromat iyonu-
nun suda gayri münhal kısım tarafından tu-
tulmasına mani olmak üzere, bu kısım evve-
la su ile muamele edilir, asit sülfürük ile alı-
nır ve krom iyonları tamamen kromat haline
oksitlenir. Oksitleyici vasıtanın fazlası vasat-
tan uzaklaştırılır. Bundan sonra titrasyona
demir sülfat ile potansiyometrik olarak veya
difenilamin indikatörü ile yapılır. Bu suretle
krom yüzdesi taymini 2-2½ saatte yapmak
mümkün olur.

Über die Chrombestimmung in
Chromiten besteht eine ausgedehnte Li-
teratur; ein sicheres Zeichen, dass bei
dieser Bestimmung Schwierigkeiten
auftreten. Zum Aufschluss verwendet
man heute am haeufigsten Natriumpe-
roxid allein, oder in Mischungen mit
Natriumkarbonat und Natriumhyd-
roxid. Doch werden immer wieder an-
dere Aufschlussmethoden vorgeschla-
gen, von denen die in letzter Zeit Ver-
öffentlichten erwaeht werden sollen.
Wilard und Gibson (1) schliessen mit
 HClO_4 , Smith und Getz (2) mit einem
Gemisch von $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 +$
 HClO_4 am Rückflussühler auf, Dietz
(3) schliesst mit $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HClO}_4$ auf
und destilliert das Chrom als CrO_2Cl_2

in einem speziellen Destillationsap-
parat durch Zutropfen von HCl ab.
Von Schmelzaufschlüssen wird immer
wieder jener mit Pyrosulfat (4) vor-
geschlagen, wobei der unlösliche Rück-
stand mittels einer Sodaschmelze in Lö-
sung gebracht wird. Es sei in diesem
Zusammenhang auf die Arbeiten von
Kato und Ikeno (5) hingewiesen, die
feststellten, dass sich beim Pyrosulfat-
aufschluss ober 250°C wasserunlös-
liche Produkte der Formel $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
(MeHSO_4) 0-6-3 (H_2SO_4) 0.3-3-5 bilden. Gu-
eirreiro (6) schlaegt neuerdings den
Aufschluss mit KHF_2 vor (7); Brunck
und Holtje (8) berichten über die Nat-
ronschmelze, waehrend Todorovic und
Mitrovic (9) auf die Karbonat - Borax

schmelze (10) (2-3) zurückgreifen.. Allen diesen Methoden haftet der Nachteil an, dass die Aufschlüsse lange Zeit dauern und manchmal unvollständig sind.

Der Chromitaufschluss wird daher heute meist mit Na_2O_2 durchgeführt, der auf Hempel (11) zurückgeht, und das wirksamste Aufschlussverfahren ist. Allerdings kann auch der Peroxydaufschluss zu fehlerhaften Ergebnissen führen, und Moir (12) stellt fest, dass die üblichen Analysenmethoden bis zu 10 % Minusfehler an Chrom ergeben können, da der Aufschluss oft nicht quantitativ verläuft. Zweck der vorliegenden Arbeit ist, gerade diese Fehlerquellen näher zu untersuchen. Eigene Versuche haben festgestellt, dass die Prüfung auf die Vollständigkeit des Aufschlusses durch vollständiges Auflösen des Aufschlussrückstandes in HCl (1+2) oder H_2SO_4 (1+4) (13) kein einwandfreies Kriterium hierfür darstellt. Man hat also kein Mittel, um festzustellen, ob ein Aufschluss einwandfrei geglückt ist, d.h. ob alles Chrom in wasserlösliches Chromat übergeführt wurde. Wohl aus diesem Grunde empfehlen eine Reihe von Autoren, wie H. Biltz und W. Biltz (14), Berl-Lunge (15), den doppelten Aufschluss, das heisst, die nochmalige Peroxydschmelze des Aufschlussrückstandes von der Auslaugung der ersten Schmelze. Tomarchio (16), und Berthet (17) schliessen mit Na_2O_2 auf und schmelzen ein zweites Mal. Der Chemiker-Fachausschuss (18) sowie Mellor und Thompson (19) empfehlen eine zweite Schmelze des Rückstandes; wenn sich erkennen lässt, dass bei einem einmaligen Aufschluss mit Na_2O_2 nicht alles aufgeschlossen ist." Aber, abgesehen von groben Fehlern, lässt sich nicht erkennen, ob der Aufschluss

geglückt, d.h. alles Chrom in wasserlösliches Chromat übergeführt wurde!

Als Tiegelmateriale für den Aufschluss wird heute meistens Nickel verwendet (17, 18, 19); auch Eisentiegel sind vielfach in Gebrauch (12, 14, 15, 18, 20). Silbertiegel (21) und Kupfertiegel (19) werden weniger verwendet, obwohl gerade diese Tiegelmateriale, sofern sie rein sind, bei der Gesamtanalyse eines Chromerzes am wenigsten Schwierigkeiten bereiten. Gold wird von der Peroxydschmelze chemisch nicht angegriffen (13 a), doch der Vorschlag (13), Goldtiegel oder vergoldete Platintiegel zu verwenden, hat sich nicht durchgesetzt. Skalla und Thoma (22) schlagen einen Pt-Tiegel vor, in welchem die Substanz mit der doppelten Menge eines Gemisches von $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ (3.4+1) geschmolzen, der Rückstand mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ aufgeschlossen wird. In neuerer Zeit scheint man immer mehr dazu überzugehen, für den Na_2O_2 -Aufschluss starkscherbige Porzellantiegel (15, 18, 22, 23, 24) zu verwenden. Auch dickwandige Glasprouvetten (25) wurden vorgeschlagen. Fedulow (26) verwendet einen "Sodatiegel", den er herstellt, indem er 12-15 g Na_2CO_3 in einem neuen, glatten Pt-Tiegel schmilzt, und die Schmelze unter Umschwenken erstarren lässt. Der "Sodatiegel" wird aus dem Pt-Tiegel, der nur als Form diente, herausgekippt, und direkt auf einem Pt-Dreieck vorsichtig erhitzt.

In der Literatur ist kein Hinweis bezüglich irgendwelcher Unterschiede in der Vollständigkeit des Aufschlusses bei Verwendung verschiedener Tiegelmateriale zu finden (18, 19). Um eine Okklusion des $\text{CrO}_4=$ durch den Oxydrückstand zu verhindern, nehmen Koltboff und Furman (27) den Peroxyd-Schmelzkuchen mit 100 ml 2 n NaOH auf.

Im Allgemeinen verwendet man 0.1 - 0.2 g des feinst gepulverten Chromerzes, das man mit der 10 bis 20 - fachen Menge Na_2O_2 aufschliesst (14, 17, 19, 22, 23, 24), wobei man die Schmelze 15 — 20 Minuten auf dunkle Rotglut erhitzt. Anstelle von reinem Na_2O_2 arbeitet man öfters mit Gemischen von $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (28), bzw. $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ (29), die weniger viskos sind, als die Peroxydschmelze. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser digeriert, bis der Schmelzkuchen völlig zerfallen ist. Da des Metall des-Tiegels auf die alkalische Chromatlösung ruduzierend einwirken kann, schlagen viele Autoren eine Nachoxydation der alkalischen Lösung vor. Nach Biltz (14) und Berl-Lunge (15) setzt man einige Tropfen KMnO_4 - Lösung zu, kocht, und reduziert das überschüssige MnO_4 durch Kochen mit Alkohol. Berthet (17) und Pond (20) geben zur Lösung 0.5-1 g Na_2O_2 ; Kolthoff und Furman (27) verwenden Wasserstoffperoxyd zur Nachoxydation. Der Chemiker - Fachauschuss (18) sowie Tomarchio (16) arbeiten ohne Nachoxydation, oder mit einem Porzellantiegel.

Das überschüssige Peroxydion wird durch fünf (18, 20), zehn (19, 27), zwanzig (17), bzw. dreissig (22) Minuten langes Kochen, bzw. durch Eindampfen der Lösung bis zur Trockne (14,15,17,23) oder katalytisch mit MnO_2 (30) oder Nickel (31) (Nickeltiegel!) zerstört: Sodann wird, die alkalische Chromatlösung nach einigen Vorschriften (14, 15) mit CO_2 gesaettigt, um das Aluminat zu zersetzen. Das nachfolgende Filtrieren soll in der Kaelte erfolgen, da das Filtrierpapier Substanzen enthaeit, die in der Hitze ruduzierend auf die alkalische Chromatlösung einwirken (19, 32). Ein heisses Filtrieren durch ein Papierfilter (22) sollte daher vermieden werden.

Schliesslich wird der Chromatgehalt in der filtrierten Lösung jodometrisch oder ferrometrisch bestimmt. Bei der jodometrischen Bestimmung werden nach der Vorschrift des Chemiker-Fachauschusses (18) 100 ml des Filtrates mit 250 ml H_2O und 2 g KJ versetzt, mit H_2SO_4 (1+3) neutralisiert und 25 ml H_2SO_4 (1+3) im Überschuss zugegeben, wobei sich die Lösung nicht erwärmen darf (Kühlen!). Man laesst 2 Min. bedeckt stehen, und titriert sodann mit 0.1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und setzt gegen Ende der Titration Staerkelösung als Indikator zu. Nach Biltz (14) wird die zur Trockene eingedampfte Lösung mit möglichst wenig Wasser aufgenommen, eventuell filtriert, mit 2 g KJ versetzt, mit HCl (1+1) neutralisiert und 2 - 3 ml im Überschuss zugefügt. Nach 1/4 Stunde Stehen wird auf 400 ml verdünnt und wie oben titriert. Treadwell (23) verwendet 3-4 g KJ und 10 - 20 ml 2 n HCl im Überschuss, laesst 5 Minuten stehen, verdünnt sodann auf 400 ml und titriert. Skalla und Thoma (22) versetzen 200 ml des Filtrates (1 g Einwaage auf 11) mit 45 ml forensischer HCl (1 + 1), überschichten mit Xylol oder Benzol, geben 2 g KJ zu, und titrieren nach 2 Minuten mit 0.1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, bis die Benzolphase farblos ist.

Die jodometrischen Bestimmungen können zu Fehlern Anlass geben, wenn man die Saeurekonzentration und die Wartezeit nicht genau einhaelt. Durch zufaellig anwesende Katalysatoren kann eine unkontrollierbare Luftoxydation, bei zu hohen Temperaturen und zu kleinem KJ - Gehalt ein Verdampfen von Jod eintreten. Es wird daher immer mehr dazu übergegangen, die jodometrische Titration durch die ferrometrische zu ersetzen. Nach aelteren Vorschriften wird die schwefelsaure Chromatlösung mit einem gemessenen Vo-

lum an Ferrosalzlösung im Überschuss versetzt, und dieser Überschuss mit Permanganatlösung zurücktitriert. (16, 33). Der Umschlagspunkt ist schlecht erkennbar. Die Anwendung von Tüpfelindikathoren (34) sei nur der Kuriosität halber erwähnt. Sehr exakte Ergebnisse gibt die direkte Titration mit FeSO_4 -Lösung mit potentiometrischer Indikation (1, 18, 35), oder mittels Diphenylamin in phosphorsaurer Lösung (24), bzw. mit Ferroin (3, 36) oder Nitroferroin (37) in schwefelsaurer Lösung. Verwendet man Nitroferroin als Indikator, so stört nach Furness (37) etwa anwesendes Vanadat nicht. Über die gemeinsame Titration von Vanadat und Chromat berichten u. A. Willard und Young (38).

Nach der bisherigen Arbeitsvorschrift des M.T.A. werden 0.2 g der feinst gepulverten Probe mit 3 g Na_2O_2 + 1-2 g Na_2CO_3 + 3 Plättchen NaOH im Nickeltiegel während 20 Minuten bei dunkelster Rotglut aufgeschossen. Die Schmelze wird mit 100 ml Wasser digeriert, kalt filtriert, fast zur Trockene eingedampft, eventuell nochmals füttert, mit H_2SO_4 (1+3) neutralisiert, auf etwa 300 - 400 ml verdünnt, 2 g KJ + 50 ml H_2SO_4 (1+1) zur eisgekühlten Lösung zugesetzt, 1/4 Stunde im Dunkeln und mit Eiskühlung stehen gelassen, und mit 0.1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und Stärke titriert. Nach dieser Vorschrift traten öfter grössere Abweichungen von dein Sollwert auf. Zur Aufklärung dieser Abweichungen und unter Berücksichtigung der in der Einleitung erwähnten Literatur wurden die nachstehenden Fragen geprüft :

1) Hat das Material des Tiegels eine reduzierende Einwirkung auf siedende alkalische Chromatlösungen?

2) Wie ist der Überschuss des Oxydationsmittels zerstörbar?

3) Ist eine Reduktion der alkalischen Chromatlösung feststellbar, wenn diese a) kalt, b) heiss, durch ein Papierfilter filtriert wird?

4) Hat die Aufschlusstemperatur einen Einfluss auf das Analysenergebnis? Ist für eine genaue Analyse ein doppelter Aufschluss notwendig? Hat die Verwendung von Mischungen von Na_2O_2 + Na_2CO_3 , Na_2O_2 + NaOH, Na_2O_2 + Na_2CO_3 + NaOH irgendwelche Vorteile gegenüber der Verwendung von reinem Na_2O_2 ? Gibt es ein einfaches Kriterium, um festzustellen, ob alles Chrom in löslicher Chromatform vorliegt? Ist speziell das vollständige In-Lösung-Gehen des Aufschlussrückstandes in HCl (1+1), bzw. H_2SO_4 (1+4) ein sicheres Kriterium für einen einwandfrei durchgeführten Aufschluss?

Die zur Beantwortung dieser Fragen notwendigen Chromatbestimmungen wurden, sofern nichts anders bemerkt ist, potentiometrisch mit 0.1 n FeSO_4 Lösung durchgeführt, wobei die zu titrierende Lösung 5 Gew. % Schwefelsäure enthielt.

ad 1. Kocht man eine alkalische Chromatlösung (10 ml 0.1 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 1 g NaOH, 150 ml H_2O) fünf Minuten mit einem Nickeltiegel, so findet man einen Minderverbrauch entsprechend 0.07 - 0.1 ml 0.1 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung,

ad 2. Setzt man zur Nachoxydation etwas KMnO_4 -Lösung zur alkalischen Lösung des Aufschlusses (14,15) so muss man den Überschuss des KMnO_4 durch Kochen mit Alkohol reduzieren. Modellversuche (10 ml 0.1 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 1 g NaOH, 100 ml H_2O , 2 ml Alkohol) ergaben stets Minderwerte von 0.4 - 0.5 ml 0.1 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Offenbar war der verwendete Alkohol unrein. Die Nachoxydation mit KMnO_4 und dessen Reduktion mit Alkohol (14, 15) ist daher nicht zu empfehlen, da durch die Verwendung nicht geeigneten Alkohols

starke minus - Fehler entstehen können.

Weiters wurde durch Versuche festgestellt, dass Wasserstoffperoxyd in den üblichen Konzentrationen in alkalischen Chromatlösungen durch ein 10 Minuten langes Kochen vollkommen zersetzt wird. Da Eisen -und besonders Nickeloxyde die H_2O_2 - Zersetzung katalytisch beschleunigen, muss ein 10 Minuten langes Kochen der Lösung der Peroxydschmelze sicher genügen, um alles H_2O_2 zu zerstören. Ein von manchen Autoren befürwortetes, längeres Kochen bzw. Eindampfen der filtrierten Lösung zur Trockene ist unnötig. Auch die Eisensäure zersetzt sich beim Kochen vollständig, wenn die Lösung nicht zu alkalisch und nicht zu konzentriert ist,

ad 3. Es wurde in Übereinstimmung mit (19, 32), festgestellt, dass bei der Filtration kalter Chromatlösungen (10 ml 0.1 n $K_2Cr_2O_7$, 1 g NaOH, 150 ml H_2O) durch 11 cm-Schleicher - Schüll - Weissbandfütter kein Fehler entsteht, der ausserhalb der Fehlergrenze (± 0.02 ml) der Bestimmung liegt. Filtriert man dagegen **heiss**, so war unter obigen Bedingungen ein Minderverbrauch auch von 0.11 - 0.13 ml 0.1 n $K_2Cr_2O_7$ feststellbar.

ad 4. Zur Beantwortung der, in Punkt 4 genannten Fragen wurden eine Reihe von Serienanalysen eines Chromiterzes unter wechselnden Aufschlussbedingungen durchgeführt.

4.1 0.1 g feinst gepulverte Probe No 40234 wurde mit 1 g Na_2O_2 im Nickeltiegel langsam auf dunkelste Rotglut erhitzt. Die Schmelze wurde mehrmals umgeschwenkt, und zum Schluss 1 Minute auf mittlere Rotglut erhitzt. Die Gesamtdauer des Aufschlusses betrug 20 Minuten. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten mit 100 ml Wasser digeriert, und der Tiegel sobald als

möglich entfernt. Zur Nachoxydation wurden 10 ml 3 % iges H_2O_2 zugesetzt, 10 Minuten gekocht, und kalt filtriert. Das Filtrat wurde mit 20ml H_2SO_4 (1+2) angesäuert und mit 0.1 n $FeSO_4$ - Lösung potentiometrisch titriert. Die $FeSO_4$ - Lösung wurde potentiometrisch gegen eine Kaliumdichromat lösung (5 % H_2SO_4) eingestellt. Ergebnis :

4. 1. 1. 51.96, 51.76, 51.82 % Cr_2O_3 ; Mittel 51.85 + 0.08 % Cr_2O_3 .

4.2. Versuchsreihe wie 4.1., jedoch ohne Nachoxydation mit H_2O_2

4.2.1. 51.20, 50.36, 51.37 % Cr_2O_3
Mittel 50.98 + 0.41 % Cr_2O_3 .

Die Aufschlussrückstaende wurden in HCl (1 + 1) gelöst, wobei sich alles vollständig auflöste. Somit waren die Aufschlüsse nach dem Lösungskriterium (13) einwandfrei gewesen. (Auch mit H_2SO_4 (1+4) wurde dieselbe Erfahrung gemacht. Der Rückstand löste sich vollständig in der Säure, auch wenn die Chromatbestimmungen fehlerhaft waren.) Zu diesen Lösungen wurde etwas H_2O_2 zugefügt, um etwa vorhandenes Chromat zu reduzieren, sodann wurde 10 Min. gekocht, um das H_2O_2 zu zerstören. Eisen und Chrom wurden mit NH_3 - Überschuss durch Kochen entfernt, die Hydroxyde wurden filtriert, und in HCl (1+1) gelöst. Diese Lösung wurde alkalisch gemacht, mit 10 ml 3 % igem H_2O_2 versetzt, 10 Minuten gekocht, abgekühlt, filtriert und angesäuert und titriert. (Vergleiche 20). Die so gefundenen Chromwerte wurden zu den Werten 4.2.1 addiert und gaben

4.2.2. 53.21, 53.40, 53.07 % Mittel 53.29 \pm 0.14 % Cr_2O_3 . Beim Vergleich der Versuche 4.1 und 4.2.1, 4.2.2. geht eindeutig hervor, dass.

1) ein einmaliger Natriumperoxydaufschluss in einem Nickeltiegel nicht genügt, um alles Chrom in lösliches Chromat überzuführen.

2) die Nachoxydation zwar bessere Werte gibt, dass diese aber auch noch viel zu tief liegen.

3) das vollstaendige Auflösen des Aufschlussrückstandes in HCl (1+1), bzw. H₂SO₄ (1+4) kein Kriterium dafür ist, dass alles Chrom, in lösliches Chromat übergeführt wurde.

4.3 Aufschlüsse mit einem Gemisch von Natriumsuperoxyd und Natriumkarbonat (0,11 g Substanz, 1 g Na₂O₂ + 1 g Na₂CO₃) geben, vielleicht wegen der geringeren Viscositaet der Schmelze bessere Ergebnisse, Leider hat man auch bei diesen Aufschlüssen keine Gewaehr, mit einem einzigen Aufschluss das gesamte Chrom in der Probe zu erfassen. Die Ergebnisse können einige Zehntelprozente bis ganze Prozente zu niedrig ausfallen. Es wurde gleichzeitig die Angabe von Kolthoff und Furman (27) nachgeprüft, dass kein Chromat von den Oxyden okkludiert wird, wenn man die Schmelze mit 100 ml 2n NaOH aufnimmt.

4.3.1. Schmelze mit 100 ml H₂O aufgenommen: 52.92, 53.11 % Cr₂O₃

4.3.2. Schmelze mit 100 ml 2n Na OH aufgenommen: 53.11, 53.05 % Cr₂O₃

4.3.3. Doppelter Aufschluss 53.22, 53.45, 53.42, Mittel 53. 40±0.08% Cr₂O₃, Waehrend die einfachen Peroxydaufschlüsse um etwa 3 Fehler - % zu niedrig sind, sind die Peroxyd - Karbonat - Aufschlüsse um etwa 0.6 Fehler - % zu niedrig.

4.4. Wie aus den weiten Versuchserien hervorgeht, ist die Aufschlussstemperatur für die richtige Durchführung des Aufschlusses von grösster Wichtigkeit. Die Aufschlüsse wurden mit 0,1 g Erz, 15 g Na₂O₂ + 15 g Na₂CO₃ im Nickeltiegel durchgeführt. Aufschlussdauer 20 Minuten. Die einzelnen Schmelzen des Versuchserie 4.4.1. wurden bei stets etwas höherer Temperatur durchgeführt; zum Schluss des Aufschlusses wurde je 1 Minute

auf mittlere Rotglut erhitzt. 4.4.2. gibt die Werte mit doppeltem Aufschluss, wobei bei diesem 2. Aufschluss bei möglichst niedriger Temperatur gearbeitet wurde.

4.4.1, 53.14, 52.74, 52.59, 52.21

4.4.2, 53.72, 53.53, 53.76, 53.24,

Mittel 53.56±0.16 % Cr₂O₂

In Serie 4.4.3. wurde ein Aufschluss bei möglichst niedriger Aufschlussstemperatur vorgenommen. Bei den Aufschlüssen 4.4.4. wurde ebenfalls bei möglichst niedriger Temperatur gearbeitet; überdies wurden die Gewichtsverluste der Tiegel beim Aufschluss bestimmt, und mit den Aufschlussrückstaenden ein zweiter Aufschluss vorgenommen. Die Werte dieses doppelten Aufschlusses sind in 4.4.5. niedergelegt.

4.4.3, 53.47, 53.59, 53.66, 53.54,

Mittel 53.56zp0.06 % Cr₂O₃

4.4.4, 53.10, 53.19, 53.04,

64 mg Ni 53 mg Ni 83 mg Ni

53.24, 53 12

69 mg Ni 100 mg Ag.

4.4.5, 53.33 53.47 53.40 53.37

Mittel 53.39± 0.04 % Cr₂O₃,

Die Verwendung eins Silbertiegels führt, was den Chromwert anlangt, zu keiner Verbesserung des Ergebnisses.

Zur Prüfung anderer Schmelzfusions wurden in 4.5. Aufschlüsse mit 0.1 g Probe + 1g Na₂O₂+ 1g NaOH im Nickeltiegel, 20 Min. bei möglichst niedriger Temperatur, in 4.6 Aufschlüsse von 0.1g Probe + 1g Na₂O₂ + 1g NaOH im Nickeltiegel 20 Min. bei möglichst niedriger temperatur durchgeführt, und die Gewichtsverluste der Tiegel bestimmt.

4.5 52 22 53.29 % Cr₂O₃
150 mg Ni 37 mg Ni

4.6 53.22 53.28 % Cr₂O₃
22 mg Ni 47 mg Ni

Darnach greift die Na₂O₂ - NaOH-Schmelze den Nickeltiegel bei etwas höherer Temperatur sehr stark an, waehrend die Na₂O₂ - NaOH - Na₂CO₂

Schmelze wenig angreift und recht gute Ergebnisse zeitigt. Führt man die Aufschlüsse am Bunsenbrenner durch, so können durch zufällige Temperaturschwankungen grössere Minusfehler auftreten. Doppelte Aufschlüsse geben richtige Werte, haben aber den Nachteil, dass für Routine - Analysen nahezu die doppelte Arbeitsleistung erforderlich ist.

Aus den Versuchsserien 4.4.4., 4.4.5 und 4.5 ist zu entnehmen, dass die nicht titrierbare Menge an Chrom umso grösser wird, je grösser die Menge an NiO ist, die sich beim Aufschluss bildet. Die Verwendung des Silbertiegels bringt in dieser Hinsicht keinen Vorteil gegenüber der Verwendung von Nickeltiegeln. Wenn diese Überlegung richtig ist, so müssten Aufschlüsse in Porzellantiegeln, wie sie vielfach vorgeschlagen, wurden (15, 18, 22, 23, 24), annähernd richtige Ergebnisse liefern.

Tatsächlich wurden bei einer informativen Analyse mit der 15 fachen Menge Na_2O_2 im Porzellantiegel die Werte.

4.7, 53.60, 53.42 % Cr_2O_3 gefunden, während das Grosse Mittel aus allen doppelten Aufschlüssen den Wert 53.41 ± 0.11 % Cr_2O_3 betragt. Dieses Ergebnis ist allerdings an Hand eines grösseren Versuchsmaterials zu prüfen.

Da die Aufschlussmethoden mit einem einzigen Aufschluss bei Verwendung von Ni-oder Ag-Tiegeln zu fehlerhaften, bzw. unkontrollierbar unsicheren Ergebnissen führen, eine Beobachtung, auf die bereits Moir (12) hingewiesen hat, muss man, um genaue Ergebnisse zu erhalten, die Analysen mit doppeltem Aufschluss (14, 15, 18, 20, 21) durchführen. Da diese Bestimmungsmethode sehr zeitraubend ist, wurde folgender Weg versucht :

Aufschluss der Probe mit $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_2$ (1+1) im Ni-Tiegel. Der

Schmelzkuchen wird in möglichst wenig Wasser aufgeweicht und in H_2SO_4 gelöst. Das Chrom wird zu Chromation oxydiert, das Oxydationsmittel zerstört und das gebildete Chromat potentiometrisch oder mit geeigneten Redoxindikatoren mit Ferrosulfatlösung titriert. Bei diesem Analysengang kann kein Chrom durch Okklusion, ungenügendem Aufschluss, Bildung unlöslicher Chromate etc. der Bestimmung entzogen werden.

Zur Oxydation des Chromiums kann man in alkalischer oder in saurerer Lösung arbeiten. Die alkalische Oxydation mit KMnO_4 (14, 15, 39, 41), bzw. mit H_2O_2 (20, 31, 41) wurde wegen der erwähnten Okklusionsmöglichkeiten nicht weiter verfolgt. Eine hierher gehörige Vorschrift von Pond (20) ist ausserordentlich umständlich und zeitraubend. Die Oxydation in saurem Milieu kann mittels HClO_4 , Bromat oder Persulfat vorgenommen werden. Die Oxydation mittels HClO_4 erfolgt einfach durch Erhitzen bis zum Rauchen der Perchlorsäure; durch Verdünnen mit dem gleichen Volum Wasser wird die Oxydationswirkung der HClO_4 aufgehoben (1,2). Da das Eindampfen bis zum Rauchen zeitraubend ist, wurde auch diese Möglichkeit nicht weiter verfolgt. Die Oxydation mit Bromat wird von Kolthoff und Sandeil (42) sowie von Harrison und Storr (43) beschrieben. Der Überschuss des Bromats wird durch Kochen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und HCl zerstört. Am häufigsten wird die Oxydation mit Persulfation mit Silberion als Katalysator (14, 27, 33, 44), bzw. ohne Silberion (12, 42, 45) durchgeführt, wobei der Überschuss des Persulfates durch 15-30 Minuten langes Kochen zerstört wird. Nach Döring (46) darf die Schwefelsäurekonzentration beim Persulfat - Silbernitratverfahren höchstens 2.3 bis 2.4 n (= 10 Gew. %)

sein. Biltz (14) sowie Kolthoff und Furman (27) schreiben 10 ml konz. H_2SO_4 auf 300 ml Lösung vor. Da bei dieser Oxydation anwesendes Mangan zu Permanganat oxydiert wird, muss dieses durch Kochen mit HCl selektiv zerstört, und das dabei entstehende Chlor quantitativ weggekocht werden. Philips (33) sowie Bütz (14) setzen auf 200-300 ml Lösung 5 ml konz. HCl zu; Kolthoff und Furman (27) setzen 5 ml HCl (1+3) zu. Eigene Kontrollversuche ergaben, dass bei der von Philips und Biltz angegebenen Konzentration das Permanganat völlig zerstört wird, während das Dichromation nicht angegriffen wird. Verwendet man dagegen 5 ml HCl (1+3), so wird das anwesende Permanganat bei 10-15 Minuten langen Kochen nicht vollständig zerstört.

Moir (12) oxydiert die schwefelsaure Lösung des Natriumperoxyd aufschlusses mit 3-5 g $(NH_4)_2 S_2O_8$ und zerstört den Überschuss des Persulfates durch Verdünnen mit 1/4 des Volums an 20 % - iger Schwefelsäure und 1/2-stündiges Kochen. Nach E. Müller (45) genügt 15 Minuten langes Kochen in Lösungen mit 2-4 Gew. % H_2SO_4 , um anwesendes Persulfation quantitativ zu zerstören. Eigene Versuche ergaben, dass die Zerstörung des Persulfations durch 10-15 Minuten langes Kochen nur dann vollständig ist, wenn als Katalysator 5 ml $AgNO_3$ - Lösung (2.5g/L) zugesetzt werden (14,27). Aus diesen Feststellungen ergab sich die nachstehende Analysenvorschrift, die bei einer Arbeitsdauer von nur 2 bis 2 1/4 Stunden tadellose Werte liefert.

ANALYSEVORSCHRIFT

0.1 g der feinst gepulverten Probe werden im Nickeltiegel mit 1.5 g Na_2O_2 + 1.5g Na_2CO_3 innig gemischt und bei möglichst niedriger Temperatur 15

Minuten geschmolzen. Der Tiegel wird durch vorsichtiges Eintauchen in Wasser abgeschreckt, so dass kein Wasser in den Tiegel selbst hineingelangt. Der kalte Tiegel wird in ein 600-ml Becherglas gestellt und das Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt. Nun gibt man mittels einer Pipette etwa 5 ml Wasser in den Tiegel und wartet 2-3 Minuten. Man spült die gelöste Schmelze mit möglichst wenig Wasser (etwa 10 ml) in das Becherglas, spült den Tiegel gut ab (5 ml) und nimmt ihn aus dem Becherglas. Nun setzt man bei aufgelegtem Uhrglas vorsichtig 5 ml konz. H_2SO_4 zu und kocht, bis sich alles klar gelöst hat. Bleibt ein Rückstand, so war der Aufschluss fehlerhaft und die Bestimmung muss neu begonnen werden. Man verdünnt die klare Lösung auf 250 ml, so dass sie etwa 2-3 Gew. % H_2SO_4 enthält, setzt 5 ml Silbernitrat oder Silbersulfatlösung (2.5 g/L) sowie 3g $(NH_4)_2 S_2O_8$ zu, erhitzt langsam (5 Min) zum Kochen, kocht 10 Minuten, setzt 5 ml konz. HCl zu, und kocht weitere 15 Minuten, jedenfalls bis zum Verschwinden des Chlorgeruches, (Prüfung mit KJ - Stärke - Papier). Als Siedeleichter, um ein Stossen der Flüssigkeit zu verhindern, stellt man in jedes Becherglas einen Glasstab, der am unteren Ende ein etwa 1 cm langes Glasrohr angeschmolzen hat. Das Glasrohr soll abgesprengt und **nicht** rundgeschmolzen sein. Sowohl zur potentiometrischen Titration, als auch für den Indikator Diphenylamin soll die Lösung 5 Gew. % H_2SO_4 enthalten. Man setzt daher noch 10 ml H_2SO_4 (1+1) und 100 ml Wasser zu, und titriert potentiometrisch mit 0.1 n $FeSO_4$ - Lösung. Zur Endpunktsbestimmung mit Diphenylamin als Indikator setzt man noch 10 ml syropöse Phosphorsäure, sowie 3 Tropfen einer 1 % igen Lösung von Diphenylamin in konz. H_2SO_4 zu, und

titriert mit 0.1 n FeSO_4 - Lösung bis zu dem sehr scharfen Farbumschlag violett - grün, wobei man in der Naeh des Endpunktes nach Zugabe eines Tropfens jedesmal 1/2 Minute wartet. Vielleicht waere die Verwendung von Ferroin als Indikator (ohne Phosphorsaeurezusatz) noch empfehlenswerter.

Die Angaben über die günstigste Saeurekonzentration der Ferrosulfatlösung schwanken zwischen 0.1 n H_2SO_4 (27) und H_2SO_4 (1+3) (33); die meisten Autoren (14, 18, 19) schreiben 50 ml konz. H_2SO_4 in 1 l Lösung vor. Eigene Versuche zeigten, dass Ferrosulfatlösungen mit einem Gehalt von 2 bis 60 ml konz. H_2SO_4 im Liter annaeherd dieselbe Stabilitaet besitzen. Es empfiehlt sich, eine Lösung mit 5 Gew. % H_2SO_4 , also mit 28 ml H_2SO_4 im Liter zu verwenden, weil dadurch die optimale Saeurekonzentration waehrend der Titration nicht geaendert wird.

TITIERSTELLUNG DER 0.1 N FERROSULFATLÖSUNG

Man mischt 25 ml 0.1000 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Lösung (hergestellt aus zweimal aus Wasser umkristallisierten, und bei 110° Gewichtskonstant getrockneten $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

p. A.) mit 150 ml H_2O + 20 ml H_2SO_4 (1+3) + 10 ml syrupöser Phosphorsaeure + 3 Tropfen 1 % iger Diphenylaminlösung (in konz. H_2SO_4) und titriert mit der Ferrosulfatlösung in der Kaelte bis zum Farbumschlag violett-grün. Die Titration kann nur bei Tageslicht durchgeführt werden. Künstliches Licht (auch eine Tageslichtlampe) ist nicht verwendbar.

Nach obigen Vorschriften wurden folgende Analysenergebnisse bekommen:

Doppelter Aufschluss: 53.41 ± 0.11 % Cr_2O_8

Vorschrift: 53.48, 53.38, 53.40; Mittel 53.41 ± 0.04 % O_2O_3

Doppelter Aufschluss: 50.60 ± 0.06 % Cr_2O_8

Vorschrift: 50.55, 50.66; Mittel: 50.60 ± 0.06 % Cr_2O_3

Die in dieser Arbeit angegebenen Genauigkeitsgrenzen sind Mittlere Abweichungen.

Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Analytik Kimya Enstitüsü, und Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü.

LITERATUR

- 1) H. H. WILLARD, K. C. GIBSON. Ind. Eng.-Chem. Anal. Ed. 3 (1931) 88-93.
- 2) G. F. SMITH, C. A. GETZ, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9 (1937) 518-19.
- 3) W. DIETZ, Angw. Ch. 53 (1940) 409-12
- 4) CAESAR, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 16 (1935) 515-20; C. 36. I 120
- 5) YOGARO KATO, RYOTO IKENO. C 30 II 3831, 32 I 1131, 33 II 2307
- 6) ARYKOERNER GUERREIRO. A. 43 (1949) 7867 a
- 7) H. HAGER, Untersuchungen, Leipzig (1888) 263.
- 8) O. BRUNGK, R. HOLTJE, Angew. Gh. 45 (1932) 332-34.
- 9) K. N. TODOROVIC, V. M. MITROVIC, Bull. Soc. Chim. Roy. Yougosl. 5 (1936) 219.

- 10) O. NYDEGGER, Z. Angw. Ch. 24 (1911) , 1163. T.R. CUNNINGHAM, T.R. Mc. NEILL, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1 (1929) 70.
- 11) W. HEMPEL, Z. Anorg. Ch. 3 (1893) 193 H.K. TOMPKINS, Chem. News 68 (1893) 136.
- 12) J. MOÏR, Journ. S. African Ass. Anal. Chemists 2 (1). (1919) 9.
- 13) J. W. MELLOR, H. V. THOMPSON. A. Treatise on quantitative inorganic Analysis, II nd Ed. 1938; P. 529.
- 13a) W. DITTMAR, D. PRENTICE J. Soc. Chem. Ind. 12 (1893) 248.
- 14) H. BILTZ, W. BILTZ, Ausführung quantitativer Analysen 5. Aufl. 1947, P. 228 - 230
- 15) BERL - LUNGE, Chemisch - technische Untersuchungsmethoden 8. Aufl. 11/2 1155.
- 16) G. TOMARCHIO, Metallurgia It. 27 (1935) 21-23
- 17) M. BERTHET, Moniteur Prod. Chim 18 (1936) 3 C. 36 n. 1032.
- 18) Chemiker Fachausschuss, Gesellschaft Deutscher Metallhütten und Bergleute : Analyse der Metalle, Scheidungsverfahren. II Aufl. 1949. p. 149.
- 19) Cif 13, p. 527.
- 20) W. F. POND, Chemist Analyst 27 (1988) 59. C. 39 I. 2255.
- 21) H. FRESENIUS, H. BAYERLEIN Z. analyt. Ch. 37 (1909) 31-35.
- 22) N. SKALLA, E. THOMA, Radex Rundschau 1935 129-30.
- 23) F. P. u. W. D, TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II. Band, 11 Aufl. 1946. P. 573.
- 24) J. P. MEHLIG, J. Chem. Educat. 13 (1936) 324-25.
- 25) U. SANIÖ, M.R.A. Rao, Current Sci. 16 No. 3 (1947) 88-89, A 41 (1947) 4735 g.
- 26) N.S. FEDULOW, Betriebs. Lab. (russ) 4 (1937) 821, C. 37 II 1858.
- 27) J. M. KOLTHOFF, N. H. FURMAN Potentiometric Titrations 2nd Ed. Wiley 1931, p. 351; 338.
- 28) M. BERTHET, Monit: Prod. Chim. 18. (1936) 3.
- 29) S.R. SHOLES, Glass Ind. 11 (1930) 1037.
- 30) F.J. TROMP, J. chem. metallurg. Min Soc. South. Afr. 86 (1935) 1-2.
- 31) F. FEIGL, Z. analyt. Ch. 80 (1930) 5.
- 32) R. W. CURTIS, J. FINKELSTEIN, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5 (1933) 318. R. S. Mc BRIDE, J. A. SCHERRER J. Am. Chem. Soc. 39 (1917) 1928.
- 33) M. PHILIPS, St. E. 27 (1907) 1164-67.
- 34) F. W. HOERTEL, U. S. Dep. Int. Bur. Mines. Rep. Invest. 1938 No. 3370 49 C. 38 II 3430.
- 35) F. SPINDECK. Chem. Ztg. 54 (1930) 800. Th. HECZKO. Z. anal. Ch. 78 (1929) 248
- 36) I. M. KOLTHOFF, E. B. SANDELL, Text-book of quantitative Inorganic Analysis, Macmillan 1949 p. 723.
- 37) W. FURNESS, Analyst 75 (1950) 2-9: A. 44 (1950) 3398. i.
- 38) H. H. WILLARD, Ph. POUNG, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 6 (1934) 48.
- 39) W. ERBER Angew. Chem 50 (1937) 382.
- 40) H. u. W. BILTZ. Ausführung quantitativer Analysen.
- 41) ARYKOERNER GUERREIRO, M. Y. ESTEVES RAMOS. A. 43 III (1949) 7866 i
- 42) P. J. HARDWICK, Analyst. 75. (1950) 9-12 A44. (1950) 339 i F. J. BRYANT F. J. HARDWICK. Analyst. 75 (1950) 12-16.
- 43) T.S. HARRISON, H. STORR, Analyst 74 (1949) 502-04. M. Z. DE LIPPA. Analist 71 (1946) 34-37).
- 44) O.V. L'VOVA, Zavodskaya Lab. 12 (1946) 373-5,-A 40 (1946) 70519.
- 45) E. MÜLLER Die elektrometrische (potentiometrische) Massanalyse p. 179.
- 46) Th. DURING Z. analyt. Ch. 111 (1937-38) 49-57.
- 47) M. KOLTHOFF, E. B. SANDELL Ind. Eug. Chem Anal. Ed. 2 (1930) 140.