

## ÜBER DIE CHROMBESTIMMUNG IN CHROMİTEN

Heribert GRUBITSCH und

Ihsan TOPALOĞLU

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

Bu tetkik ve laboratuvarda yapılan çalış-  
malar neticesi en iyi infisah usulünün  $\text{Na}_2\text{O}_2$   
ile olduğu kanaati hasil olmuş, yalnız nikel  
potalarda çalışıldığı zaman temperatürün bü-  
yük rolü ve bu infisah neticesinde gayri mün-  
hal kısmın, asitte tamamen inhilâl etse dahi  
infisah kütesinin su ile alındığı takdirde krom-  
mat iyonunun tam olarak sulu faza geçmedi-  
ği görülmüştür. Bakiye tarafından tutulan  
kromat iyonu miktarı  $\text{NiO}$  miktarına tâbi ola-  
rak değişmektedir.  $\text{NiO}$  miktarı ise doğrudan  
doğruya temperatüre bağlı olarak tehavvül  
etmekte, düşük temperatürde az olup, tem-

peratür yükseldikçe artmaktadır. Binaenaleyh  
infisah mümkün olduğu kaçlar düşük tempa-  
ratürde yapılmalıdır. Bu hatayı önlemek için  
literatürde yapılan tavsiyeye göre çift infisah  
yapılmalı, yani ilk infisaktan sonra elde edi-  
len katı kısım süzülüp ayrıldıktan sonra ikin-  
ci bir infisaha tâbi tutulmalıdır. Bu müşkülü  
yenmek için  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ile infisahı müteakip  
"oklüziyon" hâdisesi neticesi kromat iyonu-  
nun suda gayri münhal kısım tarafından tu-  
tulmasına mâni olmak üzere, bu kısım evve-  
lâ su ile muamele edilir, asit sülfürik ile al-  
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 tayinini 2-21/2 saatte yapmak  
mümkün olur.

Über die Chrombestimmung in  
Chromiten besteht eine ausgedehnte Li-  
teratür; 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-  
öffentlichungen erwahnt werden sollen.  
Wilard und Gibson (1) schliessen mit  
 $\text{HClO}_4$ , Smith und Getz (2) mit einem  
Gemisch von  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 +$   
 $\text{HClO}_4$  am Rückflussühler auf, Dietz  
(3) schliesst mit  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HClO}_4$  auf  
und desülliert das Chrom als  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$

in einem speziellen Destillationsap-  
parat durch Zutropfen von  $\text{HCl}$  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  $250^\circ\text{C}$  wasserunlös-  
liche Produkte der Formel  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)$   
 $(\text{MeSO}_4)_0-6-3(\text{H}_2\text{SO}_4)_0-3-3-5$  bilden.  
Gu-eirreiro (6) schlaegt- neuerdings den  
Aufschluss mit  $\text{KHF}_2$  vor (7); Brunck  
und Holtje (8) berichten über die Nat-  
ronschmelze, waehrend Todorovic und  
Mitrovic (9) auf die Karbonat - Borax

schmelze (10) (2-3<sup>b</sup>) 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  $\text{Na}_2\text{O}_2$  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  $\text{HCl}$  (1+2) oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (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), Bsl-Lunze (15), den doppelten Aufschluss, das heisst, die nochmalige Peroxydschmelze des Aufschlussrückstandes von der Auslaugung der ersten Schmelze. Tomarchio (16), und Berthet (17) schliessen mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  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  $\text{Na}_2\text{O}_2$  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). Sübertiegel (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. Škalla 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  $\text{Na}_2\text{O}_2$  - Aufschluss starkscherbige Porzellantiegel (15, 18, 22, 23, 24) zu verwenden. Auch dickwandige Glasprovetten (25) wurden vorgeschlagen. Fedulow (26) verwendet einen "Sodatiegel", den er herstellt, indem er 12-15 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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, herausgeklopft, 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 Kolthoff und Furman (27) den Peroxyd - Schmelzkuchen mit 100 ml 2 n  $\text{NaOH}$  auf.

Im Allgemeinen verwendet man 0.1 - 0.2 g des feinst gepulverten Chromerzes, das man mit der 10 bis 20 - fachen Menge  $\text{Na}_2\text{O}_2$  aufschliesst (14, 17, 19, 22, 23, 24), wobei man die Schmelze 15 - 20 Minuten auf dunkle Rotglut erhitzt. Anstelle von reinem  $\text{Na}_2\text{O}_2$  arbeitet man öfters mit Gemischen von  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  (28), bezw.  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$  (29), die weniger viskos sind, als die Peroxydschmelze. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser digeriert, bis der Schmelzkuchen völlig zerfallen ist. Da des Metali des Tiegels auf die alkalische Chromatlösung . ruduzierend einwirken kann, schlagen viele Autoren eine Nachoxydation der alkalischen Lösung vor. Nach Biltz (14) und Berilunge (15) setzt man einige Tropfen  $\text{KMnO}_4$  - Lösung zu, kocht, und reduziert das überschüssige  $\text{MnO}_4$  durch Kochen mit Alkohol. Berthet (17) und Pond (20) geben zur Lösung 0.5 - 1 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ; Kolthoff und Furman (27) verwenden Wasserstoffperoxyd zur Nachoxydation. Der Chemiker - Fachausschuss (18) sowie Tomarchio (16) arbeiten ohne Nachoxydation, oder mit einem Porzellantiegel.

Das überschüssige Peroxydion wird durch fünf (18, 20), zehn (19, 27), zwanzig (17), bezw. dreissig (22) Minuten langes Kochen, bezw. durch Eindampfen der Lösung bis zur Trockne (14,15,17,23) oder katalytisch mit  $\text{MnO}_2$  (30) oder Nickel (31) (Nickeltiegel!) zerstört. Sodann wird die alkalische Chromatlösung nach einigen Vorschriften (14, 15) mit  $\text{CO}_2$  gesaettigt, um das Aluminat zu zersetzen. Das nachfolgende Filtrieren soll in der Kaelte erfolgen, da *das*, Filtrierpapier Substanzen enthaelt, 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 jpdometrisch oder ferrometrisch bestimmt. Bei der jodometrischen Bestimmung werden nach der Vorschrift des Chemiker-Fachausschusses (18) 100 ml des Filtrates mit 250 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 2 g KJ versetzt, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1+3) neutralisiert und 25 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1+3) im Überschuss zugegeben, wobei sich die Lösung nicht ervvaermen 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  $\text{HCl}$  (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  $\text{HCl}$  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  $\text{HCl}$  CL+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 einhaeit. 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-

him an Ferrosalzlösung im Überschuss versetzt, und dieser Überschuss mit Permanganatlösung zurücktitriert. (16, 33). Der Umschlagspunkt ist schlecht erkennbar. Die Anwendung von Tüpfelindikatoren (34) sei nur der Kuriosität halber erwähnt. Sehr exakte Ergebnisse gibt die direkte Titration mit  $\text{FeSO}_4$ -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  $\text{Na}_2\text{O}_2$  + 1-2 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 3 Plättchen NaOH in Nickeltiegel während 20 Minuten bei dunkelster Rotglut aufgeschossen. Die Schmelze wird mit 100 ml Wasser digeriert, kalt filtriert, fast zur Trockene eingedampft, eventuell nochmals filtriert, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1+3) neutralisiert, auf etwa 300 - 400 ml verdünnt, 2 g KJ + 50 ml  $\text{H}_2\text{SO}_2$  (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 dem 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 Analyseergebnis? Ist für eine genaue Analyse ein doppelter Aufschluss notwendig? Hat die Verwendung von Mischungen von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  + NaOH,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + NaOH irgendwelche Vorteile gegenüber der Verwendung von reinem  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ? 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.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (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  $\text{FeSO}_4$  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  $\text{H}_2\text{O}$ ) 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  $\text{KMnO}_4$  - Lösung zur alkalischen Lösung des Aufschlusses (14,15) so muss man den Überschuss des  $\text{KMnO}_4$  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  $\text{H}_2\text{O}$ , 2 ml Alkohol) ergaben stets Mindewerte 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  $\text{KMnO}_4$  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 Nickeloxye 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, laengeres Kochen bzw. Eindampfen der filtrierten Lösung zur Trockene ist unnötig. Auch die Eisensaure zersetzt sich beim Kochen vollstaendig, 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-Weissbandfüter 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 Nikeltiegel 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 20 ml  $H_2SO_4$  (1+2) angesaeuert 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 %  $O_2O_3$ ; 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 volstaendig auflöste. Somit waeren die Aufschlüsse nach dem Lösungskriterium (13) einwandfrei gewesen. (Auch mit  $H_2SO_4$  (1+4) wurde dieselbe Erfahrung gemacht. Der Rückstand löste sich volstaendig in der Saeure, 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 angesaeuert 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 = 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 Nikeltiegel 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. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (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 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 1 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 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 H<sub>2</sub>O aufgenommen: 52.92, 53.11 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

4.3.2. Schmelze mit 100 ml 2n Na OH aufgenommen: 53.11, 53.05 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

4.3.3. Doppelter Aufschluss 53.22, 53.45, 53.42, Mittel 53.40 = 0.08% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 Aufschlusstemperatur für die richtige Durchführung des Aufschlusses von grösster Wichtigkeit. Die Aufschlüsse wurden mit 0,1 g Erz, 1,5 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 1,5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im Nickeltiegel durchgeführt. Anfschlussdauer 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 Rotglüt erhitzt. 4,4.2. gibe 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 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

In Serie 4.4.3. wurde ein Aufschluss bei möglichst niedriger Aufschlusstemperatur vorgenommen. Bei den Aufschlüssen 4.4.4. wurde ebenfalls bei möglichst niedriger Temperatur gearbeitet; überdies wurden die Gewichts - Verluste der Tiegel beim Aufschluss bestimmt, und mit den Aufschlussrückstaeuden 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 53.56=0.06 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

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 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die Venvendung eines Sübertiegels führt, was den Chromwert anlangt, zu keiner Verbesserung des Ergebnisses.

Zur Prüfung anderer Schmelzflüsse wurden in 4.5. Aufschlüsse mit 0.1 g Probe + 1g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+1g NaOH im Nickeltiegel, 20 Min. bei möglichst niedriger Temperatur, in 4.6 Aufschlüsse vo 0.1 g Probe + 1g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 1g NaOH im Nickeltiegel 20 Min. bei möglichst niedriger temperatur durchgeführt, und die Gewichtsverluste der Tiegel bestimmt.

4.5 5222 53.29 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
150 mg Ni 37 mg Ni

4.6 53.22 53.28 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
22 mg Ni 47 mg Ni

Darnach greift die Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - NaOH-Schmelze den Nickeltiegel bei etwas höherer Temperatur sehr stark an, waehrend die Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - NaOH - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

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  $\text{Na}_2\text{O}_2$  im Porzellantiegel die Werte.

4,7, 53,60, 53,42 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gefunden, während das Grosse Mittel aus allen doppelten Aufschlüssen den Wert  $53,41 = 0,11$  %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  betragt. Dieses Ergebnis ist allerdings an Hand eines grösseren Versuchsmateriales 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 Chromiions kann man in alkalischer oder in saurer Lösung arbeiten. Die alkalische Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  (14, 15, 39, 41), bzw. mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (20, 31, 41) wurde wegen der envaehten Okklusionsmöglichkeiten nicht weiter verfolgt. Eine hierher gehörige Vorschrift von Pond (20) ist ausserordentlich umstaendlich und zeitraubend. Die Oxydation in säuerem Milieu kann mittels  $\text{HClO}_4$ , Bromat oder Persulfat vorgenommen werden. Die Oxydation mittels  $\text{HClO}_4$  erfolgt einfach durch Erhitzen bis zum Rauchen der Perchlorsaeure; durch Verdünnen mit dem gleichen Volum Wasser wird die Oxydationswirkung der  $\text{HClO}_4$  aufgehoben (1,2). Da das Eindampfen bis zum Rauchen zeitraubend ist, mirde auch diese Möglichkeit nicht weiter verfolgt. Die Oxydation mit Bromat wird von Kolthoff und Sandell (42) sowie von Harrison und Storr (43) beschrieben. Der Überschuss des Bromats wird durch Kochen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{HCl}$  zerstört. Am haeufigsten 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 Schwefelsaeurekonzentration beim Persulfat - Silbernitratverfahren höchstens 2,3 bis 2,4 n (= 10 Gew. %)

sein, Biltz (14) sowie Kolthoff und Furman (27) schreiben 10 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 Biltz (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 Dichromat nicht angegriffen wird. Verwendet man dagegen 5 ml HCl (1+3), so wird das anwesende Permanganat bei 10-15 Minuten längerem Kochen nicht vollständig zerstört.

Moir (12) oxydiert die schwefelsaure Lösung des Natriumperoxyd aufschlusses mit 3-5 g  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  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. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , um anwesendes Persulfat quantitativ zu zerstören. Eigene Versuche ergaben, dass die Zerstörung des Persulfats durch 10-15 Minuten langes Kochen nur dann vollständig ist, wenn als Katalysator 5 ml  $\text{AgNO}_3$  - 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<sub>2</sub>Oa+1.5  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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 aufgelegtem Uhrglas vorsichtig 5 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält, setzt 5 ml Silbernitrat oder Silbersulfatlösung (2.5 g/L) sowie 3g  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  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. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthalten. Man setzt daher noch 10 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1+1) und 100 ml Wasser zu, und titriert potentiometrisch mit 0.1 n  $\text{FeSO}_4$  - Lösung. Zur Endpunktsbestimmung mit Diphenylamin als Indikator setzt man noch 10 ml syrupöse Phosphorsäure, sowie 3 Tropfen einer 1 % igen Lösung von Diphenylamin in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu, und

titriert mit 0.1 n  $\text{FeSO}_4$  - 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 empfehleu-iverter.

Die Angaben über die günstigste Saeurekonzentration der Ferrosulfatlösung schwanken zzwischen 0.1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (27) und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1+3) (33); die meisten Autoren (14, 18, 19) schroiben 50 ml könz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 11 Lösung vor. Eigene Versuche zeigten, dass Ferrosulfatlösungen mit einem Gehalt von 2 bis 60 ml könz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Liter annaeherd dieselbe Stabilitaet besitzen. Es empfiehlt sich, eine Lösung mit 5 Gew. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , also mit 28 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Liter zu verwenden, weil dadurch de optimale Saeurekonzentration waehrend der Titration nicht geaendert vviird.

#### TITELSTELLUNG 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  $\text{H}_2\text{O}$  + 20 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1+3) + 10 ml syrupöser Phosphorsaeure + 3 Tropfen 1 % iger Diphenylaminlösung (in könz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 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 vervvendbar.

Nach obigen Vorschriften wurden folgende Analysenergebnisse bekommen:

Doppelter Aufschluss: 53.41 = 0.11 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Vorschrift: 53.48, 53.30, 53.40; Mittel 53.41 = 0,04 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Doppelter Aufschluss: 50.60 = 0.06 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Vorschrift: 50.55, 50.66; Mittel: 50.60 = 0.06 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Die in dieser Arbeit angegebenen Genauigkeitsgrenzen sind Mittlere Abweichungen.

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

## L I T E R A T Ü R

- 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
- 7) H. HAGER, Untersuchungen,- Leipzig (1888) 263.
- 8) O. BRUNGK, R. HOLTJE, Angew. Ch. 45 (1932) 332-34.
- 9) K. N. TODOROVIC, V. M. MITROVIC, Bull. Soc. Chim. Roy. Yougosl. 5 (1936) 219;

GUERREIRO. A. 43

- 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. II/2 1155.
- 16) G. TOMARCHIO, Metallurgia It. 27 (1935) 21-23
- 17) M. BERTHET, Moniteur Prod. Chim 18 (1936) 3 C. 36 II. 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 (1938) 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. 10 (1936) 324-25.
- 25) U. SANIJÖ, 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) 19
- 30) F.J. TROMP, J. Chem. metallurg. Min Soc, South. Afr. 36 (1935) 1-2.
- 31) F. FEIGL, Z. analyt. Ch. 80 (1930) 5.
- 32) R. W. CURTIS, J. FINKELSTEIN, Int. Eng. Chem. Anal. Ed. 5 (1933) 318. R. S. Mc BRÏDE, 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) 24S
- 36) I. M. KOLTHOFF, E. B. SANDELL, Textbook 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. HARDWtCK. Analyst. 75 (1950) 12-16.
- 43) T.S. HARRISON, H. STORR, Analyst 74 (1949) 50204 M. Z. DE LÏPPA. Analiyst 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. Eng. Chem Anal. Ed. 2 (1930) 140.