

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	$10^{18})$	11	12
Ausg. Gas % CO	0,06	0,07	0,14	0,15	0,21	0,69	3,05	3,05	3,05	9,5	6,16	15,26
Temp. °C	290°	200°	160°	205°	160°	300°	286°	295°	304°	300°	205°	205°
Kontraktion	1. Überl.	0,16	0,20	0,15	0,35	0,35	2,0	8,5	8,7	8,9	16,8	10,72
	2.	0,16	0,25	0,25	0,40	0,55	2,0	8,9	9,1	9,1	21,8	17,64
	3.	0,16	0,25	0,35	0,40	0,63	2,0	9,1	9,1	25,9	18,15	45,35
	4.	—	—	0,40	—	0,63	—	—	9,1	—	25,9	18,21
	5.	—	—	0,42	—	—	—	—	—	—	—	45,39
	6.	—	—	0,42	—	—	—	—	—	—	18,22	—
Endkontr. K	0,16	0,25	0,42	0,40	0,63	2,0	9,1	9,1	9,1	25,9	18,22	45,39
$\frac{1}{4} K = \%$ CO	0,05	0,08	0,14	0,13	0,21	0,66	3,03	3,03	3,03	8,6	6,08	15,13
% CO ₂ gebildet	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,54 ¹³⁾	0,05	0,08

(Alle Angaben beziehen sich auf Vol.-Proz.)

dioxydbildung bei allen in Frage kommenden Temperaturen und Kohlenoxydkonzentrationen eintreten, offenbar ist jedoch bei dem verwendeten Katalysator bei geringen Kohlenoxydgehalten die Geschwindigkeit der Kohlensäurebildung viel kleiner als die der Methanbildung. Mit steigendem Kohlenoxydgehalt verschieben sich aber deutlich die Verhältnisse zugunsten der Kohlendioxydbildung, und die Methanreaktion verläuft dann bedeutend trüger. Man beobachtet z. B. bei Durchleiten des Reaktionsgases durch Barytwasser eine Kohlendioxydbildung erst bei 310°, wenn das Ausgangsgas 3% Kohlenoxyd enthält, bei einem Gas mit 10% Kohlenoxyd dagegen bereits bei etwa 205°¹⁴⁾. Aus diesem Beispiel läßt sich auch schließen, daß die Geschwindigkeit der Hydrierung von Kohlenoxyd langsamer mit der Temperatur wachsen muß als die der Kohlendioxydbildung. Wie aus den mitgeteilten Analysen hervorgeht, beträgt bei 205° der Fehler durch Kohlendioxydbildung bei etwa 15% Kohlenoxyd im Gas nur etwa 0,1 Vol.-% entsprechend etwa 1% bezogen auf Kohlenoxyd; durch Absorption der gebildeten Kohlensäure (alkalisches Sperrwasser) läßt sich der Fehler auf die Hälfte vermindern.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß ein Sauerstoffgehalt des zu analysierenden Gases zu vermeiden ist. Wie die nachstehenden Analysen zeigen, werden in diesem Falle zu kleine Kontraktionswerte erhalten; bei der mit einem kohlenoxydfreien Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch ausgeführten Analyse I wird offenbar ein Teil des Sauerstoffs zur Oxydation von Nickel verbraucht, statt eine entsprechende Wassermenge zu bilden, während bei Gegenwart von Kohlenoxyd (Analyse II) noch eine Oxydation von Kohlenoxyd hinzukommen scheint.

	I	II
H ₂ mit . . .	1,05% O ₂	$1,05\% O_2 + 2,88\% CO = 3,93\% CO + O_2$
ber. Kontr.	3,15	11,79
beob. Kontr.	2,9	11,35
Differenz . .	0,25	0,44

Diese Beobachtung steht wohl damit in Einklang, daß bei verhältnismäßig kleinen Sauerstoffgehalten des Wasserstoffs eine vollständige Reduktion des Nickeloxids bei 290° nicht erzielbar ist¹⁵⁾. Beide Erscheinungen be-

¹³⁾ Diese Analyse ist eine Leuchtgasanalyse, die bei zu hoher Analysentemperatur ausgeführt wurde; infolgedessen haben sich merkliche Mengen Kohlensäure gebildet, die von der alkalischen Sperrflüssigkeit absorbiert wurden. Der angegebene Wert von 0,54% CO₂ ist aus der Minderkontraktion berechnet.

¹⁴⁾ Vergleiche dagegen Neumann u. Jakob, Z. Elektroch. 30, 562 [1924], die bei einem Ausgangsgas von 21,3% Kohlenoxyd unterhalb von 303° keine Kohlendioxydbildung feststellen.

¹⁵⁾ Vgl. S. 277.

ruhen auf dem kleinen Sauerstoffpartialdruck des Nickeloxids sowie der Tatsache, daß Nickeloxid mit Wasserstoff nur langsam reagiert. Daß überhaupt eine, wenn auch unvollständige Reduktion des Nickeloxids mit sauerstoffhaltigem Wasserstoff zu beobachten ist, kann man sich so vorstellen, daß die zuerst vom Reduktionsgas berührten Teile des Nickeloxids katalytisch die Vereinigung von Sauerstoff mit Wasserstoff vermitteln, ohne reduziert zu werden, und erst nach Unterschreitung der dem Nickeloxid bei der Reduktionstemperatur entsprechenden Sauerstofftension im Wasserstoff der übrige Teil des Katalysators vollständig reduziert werden kann.

Die zu analysierenden Gase müssen mit Wasser dampf gesättigt sein, damit der gebildete Wasser dampf vollständig kondensieren kann. Bei trockenen Ausgangsgasen würde bis zu einer bestimmten Kohlenoxydkonzentration der gebildete Wasserdampf dampfförmig bleiben, so daß eine Kontraktion von nur zwei anstatt drei nach Gleichung 1 auftreten würde.

Zusammenfassung.

Kohlenoxyd in sauerstofffreiem Wasserstoff läßt sich bis zu einem Gehalt von 10% durch Messung der Kontraktion beim Überleiten über einen auf 200 bis 300° erhitzten Ni-Al₂O₃-Katalysator rascher bestimmen als durch die üblichen Absorptionsmethoden, und zwar mit der dreifachen Genauigkeit. Die Herstellung eines geeigneten Katalysators wird beschrieben, und es wird auf die Fehlermöglichkeiten hingewiesen. Bei höheren Temperaturen oder höheren Kohlenoxydgehalten tritt eine störende Bildung von Kohlensäure ein. [A. 236.]

Betriebsmethode zur schnellen Bestimmung von Kieselsäure und Kalk im Rohmehl des Hochofenzementes.

Von Dipl.-Ing. F. STRUMPF, Bremen.

(Eingeg. 1. Dez. 1925.)

Um bei der Hochofenzementfabrikation einen brauchbaren Klinker zu erhalten, ist eine dauernde Kontrolle des Rohmehls von großer Wichtigkeit. Von den beiden Komponenten des Rohmehls, dem Kalkstein und der Hochofenschlacke liegen meistens nur Durchschnittsanalysen größerer Mengen vor, so daß eine genaue Berechnung der Mischung schlecht möglich ist.

Eine regelrechte Betriebsanalyse (SiO₂, Fe₂O₃ + Al₂O₃, CaO, MgO, Glühverlust, S) würde ohne Bestimmung von MgO, das zur vollständigen Fällung erst mehrere Stunden stehen muß, mindestens 5–6 Stunden dauern, so daß in 24 Stunden höchstens vier Analysen angefertigt werden können. Die folgende Vorschrift soll eine schnelle Betriebskontrolle der wichtigsten Bestandteile, der Kieselsäure und des Kalks geben. Sie unterscheidet sich

von der üblichen Analyse dadurch, daß die Sesquioxide $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ vor der Fällung des Kalkes mit Ammonoxalat nicht entfernt, sondern in essigsaurer Lösung in Phosphate übergeführt werden und so bei der Fällung und der Titration von Kalk nicht mehr stören. Die Fällung von Calcium als Calciumoxalat geschieht ebenfalls in essigsaurer Lösung.

0,5 g Rohmehl werden in einem 250 ccm fassenden Jenaer Becherglas mit Wasser befeuchtet und nach Hinzugabe von 10 ccm konzentrierter Salzsäure zur Trockne eingedampft und zur Abscheidung der Kieselsäure 12—15 Minuten scharf geröstet. Nach dem Erkalten löst man wieder in 15 ccm konzentrierter Salzsäure, verdünnt mit heißem Wasser auf 100 ccm und filtriert in ein 500-ccm-Becherglas. Die Kieselsäure wird mehrere Male mit heißem Wasser ausgewaschen, mit dem Filter über einem Bunsenbrenner oder in der Muffel schnell getrocknet, geblüht und gewogen. Inzwischen macht man das salzaure Filtrat ammoniakalisch, dann essigsauer und versetzt mit einigen Kubikzentimetern reiner 5 %iger Natriumphosphatlösung zur Fällung des Eisenoxydes und der Tonerde. Hierauf kocht man und fällt ohne abzufiltrieren den Kalk mit 50 ccm einer 5 %igen Ammonoxalatlösung. Nach 5 Minuten langem Kochen läßt man absitzen (was in sehr kurzer Zeit geschieht), filtriert, wäscht einige Male mit heißem Wasser aus, spült in das Becherglas zurück, löst in wenig HCl und fällt mit NH_3 zum zweiten Male. Man säuert dann wieder mit Essigsäure an und läßt kurze Zeit aufkochen. Nach dem Absitzen filtriert man durch dasselbe Filter und wäscht gut aus. Der Niederschlag wird dann in Schwefelsäure 1:3 gelöst und in gewohnter Weise mit Permanganat titriert.

Bei guter Einarbeitung kann nach dieser Methode alle Stunden eine Betriebsprobe analysiert werden, und der Betriebsleiter kann, je nach Notwendigkeit seine Mischungsverhältnisse variieren, so daß ein gleichmäßiger Klinker erzeugt werden kann. [A. 249.]

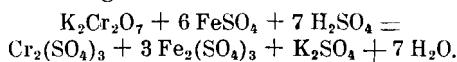
Zur Ermittlung des Chroms in Chromeisenstein.

Von E. DITTLER.

Chemisches Laboratorium des Mineralogischen Instituts der Universität Wien.

(Eingeg. 21. Nov. 1925.)

Für die Bestimmung des Chroms in Chromeisenerzen nach dem Kaliumpermanganatverfahren gilt bekanntlich folgende Gleichung:



Danach entspricht ein Teil Chrom drei Teilen Eisen, und der theoretisch berechnete Titer der Kaliumpermanganatlösung beträgt sonach 0,3105. An Stelle dieser Zahl findet man in den großen Handbüchern der analytischen Chemie sehr häufig die empirischen Zahlen 0,310¹), 0,3109²) und 0,3165³). Bei hochprozentigen Chromlegierungen stehen die mit dem ersten Faktor (0,310) gewonnenen Chromwerte gegenüber den jodometrisch erhaltenen Zahlen zweifellos nach, weshalb für kontradiktoriische Arbeiten nahezu ausschließlich das Thiosulfatverfahren vorschlagen wird⁴). Nach W. Herwig soll das letztere gute Übereinstimmung mit dem Permanganatverfahren liefern, wenn an Stelle der Zahl 0,310 der Umrechnungsfaktor 0,3165 benutzt wird; ich kann dem nicht beipflichten und ein Vergleich der mit diesem Titer gewonnenen

¹⁾ A. Vita, Chemische Untersuchungsmethoden 35 [1922].
²⁾ C. R. Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. I, 381 [1875].

³⁾ W. Herwig, Stahl u. Eisen 36, 27, 646 [1916].

⁴⁾ Mitteilungen des Chemiker-Fachausschusses, Berlin 1922, S. 142.

Chromwerte mit den jodometrisch gefundenen Werten läßt diese Zahl, wenigstens für die Analyse von Chromiten als wenig brauchbar, weil zu hoch, erscheinen.

Zu der folgenden Tabelle sind einige Resultate einer diesbezüglichen Untersuchung, ausgeführt an 19 Chromitproben von Üsküb (Mazedonien), eingetragen; die Tabelle enthält in den ersten drei Rubriken die nach dem Permanganatverfahren gewonnenen, in der letzten Rubrik die mittels Titration mit Natriumthiosulfat ermittelten Zahlen. Die Chrombestimmung nach letzterem Verfahren erfolgte genau nach F. P. Treadwell, II. Band, 571, 1923, die Titerstellung der Thiosulfatlösung mittels reinstem Kaliumbichromat nach K. Zulkowsky⁵).

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß der mit der alten Fresenius'schen Zahl 0,3109 multiplizierte Fe-Titer⁶) die besten Resultate gibt.

Analy- sen*)	Faktoren nach dem KMnO_4 -Verfahren						Natriumthio- sulfatverfahren 1 ccm = 0,0017005 Cr % Cr ₂ O ₃
	0,310	Dif- ferenz	0,3109	Dif- ferenz	0,3165	Dif- ferenz	
	Cr ₂ O ₃	%	Cr ₂ O ₃	%	Cr ₂ O ₃	%	
1.	50,74	— 0,06	50,86	+ 0,06	51,44	+ 0,64	50,80
2.	43,13	— 0,07	43,38	+ 0,18	43,88	+ 0,68	43,20
3.	45,52	+ 0,28	45,78	+ 0,54	46,30	+ 1,06	45,24
4.	44,52	— 0,47	44,78	— 0,21	45,30	+ 0,31	44,99
5.	45,85	+ 0,12	46,10	+ 0,37	46,70	+ 0,97	45,73
6.	46,07	— 0,02	46,34	+ 0,25	46,80	+ 0,71	46,09
7.	50,57	— 0,38	50,83	— 0,12	51,35	+ 0,40	50,95
8.	43,98	— 0,26	44,23	— 0,01	44,74	+ 0,50	44,24
9.	44,06	— 0,20	44,33	+ 0,07	44,77	+ 0,51	44,26
10.	45,66	— 0,07	45,92	+ 0,19	46,48	+ 0,75	45,73
11.	33,83	— 0,59	34,06	— 0,36	34,63	+ 0,21	34,42
12.	41,90	— 0,35	42,06	— 0,19	42,64	+ 0,39	42,25
13.	32,59	— 0,37	32,78	— 0,18	33,12	+ 0,16	32,96
14.	41,90	— 0,11	42,14	+ 0,13	42,62	+ 0,61	42,01
15.	47,70	— 0,23	47,90	— 0,03	48,25	+ 0,32	47,93
16.	47,76	— 0,22	47,98	0	48,29	+ 0,31	47,98
17.	36,42	— 0,12	36,69	+ 0,15	37,20	+ 0,66	36,54
18.	54,44	+ 0,09	54,68	+ 0,83	55,12	+ 0,77	54,35
19.	34,04	— 0,28	34,20	— 0,12	34,52	+ 0,20	34,82

*) Ausgeführt mit K. Benesch.

Die Differenzen gegenüber den jodometrischen Werten schwanken innerhalb der Fehlergrenze zwischen nur 0,01 % und 0,37 % (ein einziger Wert > 0,5 %). Dagegen sind die mit 0,3165 erhaltenen Zahlen ausnahmslos zu hoch (mehr als die Hälfte der Analysendifferenzen > 0,5 %). Noch etwas besser stimmen die mit 0,310 berechneten Ablesungen, wenn auch nicht ebenso gut wie die etwas höheren mit 0,3109. In bezug auf den zu niedrigen Faktor 0,310 können die Angaben W. Herwigs durchaus bestätigt werden.

Es erscheint daher zweckmäßig, für die Analyse von Chromeisensteinen nach wie vor mit dem theoretischen Faktor 0,3105 oder mit dem etwas höheren von 0,3109 zu arbeiten, wenn der Gehalt an Cr₂O₃ nicht mehr als 60—65 % beträgt; der Faktor 0,3165 darf dagegen für die Analyse von Chromerzen nicht angewendet werden⁷). Für schiedsanalytische Arbeiten wird es sich empfehlen, ausschließlich das jodometrische Verfahren zu benutzen. [A. 222.]

⁵⁾ Journ. f. prakt. Ch. 103, 351 [1868].

⁶⁾ Fe-Titer ermittelt mit Natriumoxalat nach Sörensen.

⁷⁾ In völliger Übereinstimmung hiermit hat sich Prof. Franke (Wien, Analytisches Universitätslaboratorium), der mit Untersuchungen über dieselbe Frage beschäftigt ist, dahin geäußert, daß es auf Grund seiner bisherigen Beobachtungen nicht gerechtfertigt sei, vom theoretischen Faktor (0,3105) abzugehen.