

von der üblichen Analyse dadurch, daß die Sesquioxyde $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 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, gegläht und gewogen. Inzwischen macht man das salzsaure Filtrat ammoniakalisch, dann essigsauer und versetzt mit einigen Kubikzentimetern reiner 5 %iger Natriumphosphatlösung zur Fällung des Eisenoxides 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.]

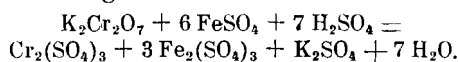
Zur Ermittlung des Chroms in Chromeisenstein.

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 kontradiktorische Arbeiten nahezu ausschließlich das Thiosulfatverfahren vorgeschlagen 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

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 Freseniuschen Zahl 0,3109 multiplizierte Fe-Titer⁶⁾ die besten Resultate gibt.

Analy- sen*) Nr.	Faktoren nach dem KMnO_4 Verfahren						Natriumthio- sulfatverfahren 1 ccm = 0,0017005 Cr ‰ Cr_2O_3
	0,310 Cr_2O_3 ‰	Dif- ferenz ‰	0,3109 Cr_2O_3 ‰	Dif- ferenz ‰	0,3165 Cr_2O_3 ‰	Dif- ferenz ‰	
	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	
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	+ 0,33	55,12	+ 0,77	54,35
19.	34,04	− 0,28	34,20	− 0,12	34,52	+ 0,20	34,32

*) 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 Cr_2O_3 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 Sørensen.

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.

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.