



c) Thiosulfatlösung  $1/10$  n.

Dieselbe wurde in der üblichen Weise mit der Kaliumpermanganatlösung eingestellt; es ergab sich der Faktor = 0,991.

Dieselbe Thiosulfatlösung wurde nun auch mit der Bichromatlösung eingestellt.

50 ccm Bichromatlösung ( $f = 1,002$ ) verbrauchten 50,55 bzw. 50,55 ccm Thiosulfatlösung; daraus der Faktor = 0,991.

Dasselbe Ergebnis wurde erhalten, als 50 ccm der Bichromatlösung nach Treadwell II, S. 573 (d. i. in anderer Reihenfolge als sie bei der Titerstellung eingehalten wird) mit Kaliumjodid und Salzsäure versetzt, und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung titriert wurde. Diese Feststellung schien uns nicht überflüssig, da bei der Titerstellung des Thiosulfates mit Bichromat die Reagentien nicht in derselben Reihenfolge zugesetzt werden, wie dies bei der jodometrischen Bestimmung des Chromates (Treadwell II, S. 573) geschieht. Durch die vorstehenden Bestimmungen hatten wir uns die Sicherheit verschafft, daß die von uns verwendeten Lösungen richtig und für die in diesem Falle gestellten Anforderungen genügend genau eingestellt waren. Zugleich war bestätigt, daß reine Bichromatlösungen auf jodometrischem Wege genügend verlässlich bestimmt werden können <sup>7a)</sup>.

## II. Überprüfung der Ferrosulfat-Permanganatmethode an reiner Bichromatlösung.

Nun gingen wir daran, mit diesen sorgfältig und verlässlich eingestellten Lösungen die Ferrosulfat-Permanganatmethode zu überprüfen, und zwar zu wiederholten Malen, zu verschiedenen Zeiten:

11. Januar 1926. 25 ccm Bichromatlösung versetzt mit 25 ccm Ferrosulfatlösung ( $= 47,85 \text{ ccm } 1/10 \text{ n } \text{KMnO}_4$ -Lösg.  $f = 0,993$ ) zurücktitriert . . . . . 22,72 „ „ „ „ „ verbraucht . . . . . 25,13 „ „ „ „ „

Daraus ergäbe sich der Faktor der Permanganatlösung zu 0,9968.

24. Januar 1926. 25 ccm Bichromatlösung versetzt mit 25 ccm Ferrosulfatlösung ( $= 47,32 \text{ ccm } 1/10 \text{ n } \text{KMnO}_4$ -Lösg.  $f = 0,993$ ) zurücktitriert . . . . . 22,19 „ „ „ „ „ verbraucht . . . . . 25,13 „ „ „ „ „

Daraus ergäbe sich der Faktor der Permanganatlösung zu 0,9968.

7. Februar 1926. 25 ccm Bichromatlösung versetzt mit 25 ccm Ferrosulfatlösung ( $= 46,41 \text{ ccm } 1/10 \text{ n } \text{KMnO}_4$ -Lösg.  $f = 0,993$ ) zurücktitriert . . . . . 21,28 „ „ „ „ „ verbraucht . . . . . 25,13 „ „ „ „ „

Daraus ergäbe sich der Faktor der Permanganatlösung zu 0,9968.

Diese drei Bestimmungen zeigen deutlich folgendes:

a) Man erhält bei der Chromattitration mit Ferrosulfat und Kaliumpermanganat ausgezeichnet gut übereinstimmende Werte. Wesentlich ist natürlich der Farbenumschlag, auf den titriert wird. Wir konnten am besten auf die erste, bemerkbare Farbenänderung der anfangs grünen Lösung titrieren. Auffallend ist es, daß von vielen Autoren auf diesen für die Titration ausschlaggebenden Umstand nicht hingewiesen wird <sup>9)</sup>. Titriert man auf grau, bzw. rötligräu, so wird natürlich mehr Kaliumpermanganat verbraucht. Damit sind vielleicht auch die Differenzen Herwigs aufzuklären.

<sup>7a)</sup> Bezuglich der Unstimmigkeiten, welche sich bei der Verwendung von Bichromat als Urtitersubstanz in der Jodometrie ergeben können, siehe O. Meindl, Z. analyt. Ch. 58, 529 [1919].

<sup>8)</sup> Die Ferrosulfatlösung wurde auf Permanganat immer vor und nach der Titration eingestellt. In allen Fällen konnte festgestellt werden, daß während der Dauer einer Serie von Bestimmungen der Titer der Ferrosulfatlösung sich nicht verändert.

<sup>9)</sup> Eine Ausnahme hiervon macht nur Ledeboer, der in seinem Leitfaden angibt, daß auf den ersten bemerkbaren Farbenumschlag zu titrieren ist, und O. Meindl, Z. analyt. Ch. 58, 537 [1919], der auf Schwachrosa titriert.

b) Der Titer der Permanganatlösung, welcher bei der Einstellung auf Bichromatlösung erhalten wird, ist nicht völlig gleich dem Natriumoxalat- oder Eisen-titer. Der Unterschied ist aber gering, so daß die mit dem aus dem Eisentiter berechneten Chromtiter ( $\text{Cr} = 3 \text{ Fe}$ ) errechneten Werte für die Praxis noch völlig genügen. So hätte man nach unseren Versuchen statt des theoretischen Umrechnungsfaktors 0,3105 den Faktor 0,3117 anzuwenden. Das ergäbe bei 100%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  erst eine Differenz von 0,4%. Der von Herwig empfohlene Faktor würde unter sonst gleichen Umständen einen Unterschied von 2% ausmachen!

c) Jede Unsicherheit ist aber leicht zu vermeiden, wenn die Kaliumpermanganatlösung direkt auf Bichromat nach derselben Methode eingestellt wird, wie sie dann bei der Bestimmung verwendet wird. Dies empfiehlt sich übrigens auch deshalb, weil eine  $1/10$  n-Bichromatlösung rasch und verlässlich herzustellen und unbegrenzt lange haltbar ist <sup>10)</sup>.

## III. Bestimmung des Chroms in Chromeisenstein.

Nachdem an einer reinen Kaliumbichromatlösung die jodometrische und die Ferrosulfat-Permanganatmethode überprüft waren, gingen wir daran die beiden Methoden an Chromeisenstein vergleichend zu überprüfen.

Hierbei erhielten wir nach dem Ferrosulfat-Permanganatverfahren Werte, welche untereinander und mit den Werten, die wir vor ungefähr einem halben Jahre bei denselben Proben erhalten hatten, gut übereinstimmten. Dieselbe Probe ergab bei der jodometrischen Bestimmung schwankende, wesentlich höhere Werte (1,4—3%), obwohl wir uns an die Vorschrift von Treadwell streng hielten. Wir konnten aber nun feststellen, daß trotz Verwendung von Blaubandfiltern in dem Filtrat wechselnde Mengen Eisenhydroxyd vorhanden waren, welche vorerst in der gelb gefärbten Flüssigkeit nicht bemerkt werden und natürlich einen Mehrverbrauch an Thiosulfat bedingen. Wir konnten nun einwandfrei zeigen, daß man nach Entfernung der letzten Reste Eisenhydroxyd eine befriedigende Übereinstimmung der beiden Verfahren erzielt, wie aus den weiter unten folgenden Versuchsergebnissen hervorgehen wird. Es ist auffallend, daß dieser eigentlich naheliegende Umstand in sämtlichen vorliegenden Vorschriften übergegangen wird.

Die vollständige Entfernung des Eisenhydroxyds ist uns nur dadurch gelungen, daß wir das Filtrat zur Trockene eindampften, mit Wasser aufnahmen und nochmals filtrierten. Wir konnten uns wiederholt überzeugen, daß der so gewonnene Filterrückstand noch  $\text{Fe(OH)}_3$  enthält. Offenbar ist auch die Bemerkung in Treadwells Lehrbuch <sup>11)</sup> auf ähnliche Erfahrungen zurückzuführen. Die Erklärung, welche dort gegeben wird, dürfte aber nicht die richtige sein. Denn wir konnten uns wiederholt überzeugen, daß nach verhältnismäßig kurzem Kochen das Superoxyd völlig zerstört ist. Das Eindampfen zur Trockene ist auch nach unseren Erfahrungen unbedingt notwendig, aber nicht um die letzten Reste Superoxyd zu zerstören, sondern um das Ferrihydroxyd vollständig zur Abscheidung zu bringen. Man erhält nach der Vorschrift

<sup>10)</sup> An dieser Stelle sei auf die Arbeit O. Meindls hingewiesen, der auf Grund sehr sorgfältiger Versuche den Beweis der Genauigkeit und Verlässlichkeit der Methode von Schwarz (d. i. die Ferrosulfat-Permanganatmethode, Ann. 69, 209 [1849]) erbringt.

<sup>11)</sup> Es heißt dort: „Das Eindampfen fast bis zur Trockene ist absolut notwendig, um sicher zu sein, daß jede Spur Natrium-superoxyd zerstört ist“

in Treadwells Lehrbuch vollständig richtige Werte, aber nur dann, wenn man nach dem Eindampfen zur Trockene in Wasser aufnimmt und nochmals filtriert.

Es ist nach unseren Erfahrungen ohne weiteres verständlich, daß man nach dem „abgekürzten“ Verfahren Herwigs<sup>12)</sup> zu hohe Werte findet.

Wir geben nun im folgenden die Vorschriften an, nach welchen wir sowohl bei der Ferrosulfat-Permanaganatmethode als auch nach der jodometrischen übereinstimmende Werte erhalten haben.

#### a) Ferrosulfat-Permanaganatmethode.

Ungefähr 1 g Chromeisenstein (gebeutelt und getrocknet bei 110°) werden im zugedeckten Porzellantiegel<sup>13)</sup> mit ungefähr der achtfachen Menge Natriumsuperoxyd zunächst 15 Min. lang gelinde und dann etwa 10 Min. lang stärker (bis zum Schmelzen) erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Tiegel samt Deckel in einen 1-l-fassenden Porzellanbecher gebracht, und heißes Wasser aus der Spritzflasche zugefügt, bis der Tiegel damit bedeckt ist. Um ein Verspritzen bei der äußerst lebhaften Reaktion zu vermeiden, wird mit einem Uhrglas bedeckt gehalten. Nun wird ungefähr 10 Min. lang gekocht, vorsichtig mit Schwefelsäure (etwa 1 : 4) angesäuert, der Tiegel herausgenommen und abgespült. Man filtriert in einen 500 ccm-Meßkolben<sup>14)</sup>, füllt nach dem völligen Erkalten auf und verwendet zur Einzeltitration je 100 ccm, die man am besten in einen 500 ccm-Erlenmeyerkolben pipettiert. Nun fügt man 25 ccm Ferrosulfatlösung zu (50 g FeSO<sub>4</sub> + 7 H<sub>2</sub>O in 800 ccm H<sub>2</sub>O + 200 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz.), die man unmittelbar vorher mit der Kaliumpermanganatlösung eingestellt hat. Nun verdünnt man auf etwa 400 ccm und titriert die grüne Lösung mit Kaliumpermanganat auf die erste sichtbare Farbänderung. Die Kaliumpermanganatlösung wird vorher in derselben Weise auf 25 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Kaliumbichromatlösung eingestellt.

Eine solche Bestimmung ist mit voller Sicherheit leicht in einer Stunde auszuführen.

#### b) Jodometrische Methode.

Wir können hier auf eine ausführliche Beschreibung verzichten, indem wir auf die genaue Arbeitsvorschrift in Treadwells Lehrbuch verweisen. Besonders wollen wir auch hier betonen (siehe oben), daß nach dem Eindampfen zur Trockene und Aufnehmen des Rückstandes in Wasser nochmals filtriert werden muß, da nur so die letzten Reste von Eisenhydroxyd entfernt werden können. Auch hier würden wir empfehlen, mit Einwagen von ungefähr 1 g zu arbeiten und den fünften Teil des Filtrates zur Einzeltitration zu verwenden.

#### c) Nach beiden Verfahren durchgeführte Analysen.

Wir führen zum Schlusse zwei Beispiele von Chromeisensteinanalysen an, bei welchen wir, um jeden Zweifel

<sup>12)</sup> Stahl u. Eisen 36, 650 [1916].

<sup>13)</sup> Man könnte unseres Erachtens auch Eisentiegel verwenden, doch haben dieselben den Nachteil, daß man sie vor dem Ansäuern entfernen muß, was die Manipulation des Auswaschens erschwert; auch ist bei Verwendung von Eisentiegeln die Vollständigkeit des Aufschlusses (siehe nächste Fußnote!) nicht so leicht festzustellen. Porzellantiegel halten allerdings erfahrungsgemäß höchstens zwei Schmelzen aus.

<sup>14)</sup> Hier sieht man sogleich, ob der Aufschluß vollständig war, was übrigens bei der Einhaltung obiger Vorschrift stets der Fall ist. Sollte man hierbei noch unaufgeschlossene Reste des Minerals vorfinden, so kann nach Filtration und Veraschen des Filters der Aufschluß wiederholt werden. Es ist aber zweckmäßiger (Zeitersparnis!) in diesem Fall eine neue Einwage zu machen. Am Filter etwa sichtbar werdende geringe Mengen von Mangandioxyd sind leicht von unaufgeschlossenem Erz zu unterscheiden.

bezüglich der Identität der Proben auszuschalten, aus gleichen Teilen derselben Einwage nach beiden Verfahren den Gehalt an Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestimmten. Für diesen Fall müßten wir auf die einfachste und raschste Ausführungsart des Ferrosulfat-Permanaganatverfahrens, wie sie oben beschrieben ist, teilweise verzichten.

Chromerz I a. 0,9216 g (gebeutelt, bei 110° getrocknet) wie oben aufgeschlossen, in einen Literkolben filtriert und sorgfältig nachgewaschen.

A. 200 ccm der Lösung wurden ungefähr 10 Min. lang gekocht, mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 : 4) angesäuert und nach dem Erkalten mit 25 ccm FeSO <sub>4</sub> -Lsg. (= 44,48 ccm KMnO <sub>4</sub> ) versetzt; zurücktitriert . . . . .	3,80	„
verbraucht . . . . .	40,68 ccm	Kaliumpermanganatlösung (f = 1,009).

Daraus gefunden Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 56,42 %.

B. 1. 200 ccm der Lösung zur Trockene eingedampft, mit Wasser aufgenommen, neuerlich filtriert und sorgfältig gewaschen verbrauchen 41,25 ccm Thiosulfatlösung $\frac{1}{10}$ n (f = 0,991) (eingestellt auf Bichromatlösung).
--

Daraus gefunden Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 56,19 %.

B. 2. 200 ccm in gleicher Weise behandelt, verbrauchen 41,25 ccm Thiosulfatlösung $\frac{1}{10}$ n (f = 0,991).
---

Daraus gefunden Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 56,19 %.

Chromerz II a. 0,8001 g wie oben behandelt.

A. 200 ccm d. Lösung mit 25 ccm FeSO <sub>4</sub> -Lsg. (= 45,08 ccm KMnO <sub>4</sub> ) versetzt; zurücktitriert . . . . .	9,58	„
verbraucht . . . . .	35,50	ccm KMnO <sub>4</sub> (f = 1,009).

Daraus gefunden Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 56,72 %.

B. 1. 200 ccm wie oben weiterbehandelt, verbrauchten 36,39 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung (f = 0,988).
---

Daraus gefunden Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 56,91 %.

B. 2. Ebenso, verbraucht Thiosulfat 36,45 ccm (f = 0,988).
--

Daraus gefunden Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 57,00 %.

B. 3. Ebenso, verbraucht Thiosulfat 36,38 ccm (f = 0,988).
--

Daraus gefunden Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 56,89 %.

#### Zusammenfassung.

Der Gehalt an Chrom in Chromeisenstein und Ferrochrom läßt sich sowohl nach der Ferrosulfat-Permanaganatmethode als auch auf jodometrischem Wege genügend genau (Fehler  $\pm 0,2\%$ ) bestimmen. Beide Methoden besitzen Vorzüge und Nachteile, welche in der Arbeit geschildert sind. Wir geben der Ferrosulfat-Permanaganatmethode den Vorzug, weil sie bedeutend rascher auszuführen ist. Wir halten es fast für überflüssig (und nur in strittigen Fällen würden wir uns dazu entschließen) dann eben auch die jodometrische Methode anzuwenden. Gerade die jodometrische Methode ist umständlicher und die Möglichkeit Fehler nach der einen oder anderen Richtung zu machen, kann nur durch sehr sorgfältiges Arbeiten umgangen werden. Die namentlich in der Mitteilung des Fachausschusses hervorgehobene Schwierigkeit, den Farbenumschlag bei der Ferrosulfat-Permanaganatmethode richtig zu erkennen<sup>15)</sup>, wird schon dadurch geringer, daß man die Permanganatlösung auf Bichromat einstellt.

Dadurch läßt sich auch die seit der Arbeit Herwigs bestehende Verwirrung bezüglich des Umrechnungsfaktors vollständig beseitigen.

[A. 66.]

<sup>15)</sup> Diese Schwierigkeit ist nach unserem Ermessen nicht so groß. Wir haben wiederholt und zu verschiedenen Zeiten völlig unabhängig voneinander mit der Ferrosulfat-Permanaganatmethode völlig übereinstimmende Resultate erhalten.