

ergibt sich, daß 3 Atome Eisen ($3 \times 55,88$) 1 Atom Chrom (52,12) entsprechen; der Eisentiter ist also mit dem Faktor $\frac{52,12}{3 \times 55,88} = 0,3109$ zu multiplizieren, um den Chromtiter der Permanganatlösung zu erhalten.

Die angesäuerte Eisenvitriollösung ist nicht absolut titerbeständig; daher muß der Gehalt derselben etwa jeden zweiten Tag durch Titration mit der Permanganatlösung kontrolliert werden. Das folgende Beispiel diene zur Klarstellung der Rechnungen:

2,1786 g der Probe Nr. 4 (vergl. die Tabelle, Analyse Nr. 4b) wurden in Schwefelsäure (1:1) gelöst und die Oxydation in vorstehend beschriebener Weise ausgeführt. Zur Titration diente eine Permanganatlösung, von welcher 1 ccm 4,387 mg Eisen oder $0,3109 \times 4,387 = 1,364$ mg Chrom entsprach. Durch einen Vorversuch wurde ermittelt, daß 25 ccm der zur Reduktion verwendeten Eisenvitriollösung 27,35 ccm obiger Permanganatlösung verbrauchten. Auf Zusatz von 25 ccm dieser Vitriollösung zu der das Chrom als Chromsäure enthaltenden Lösung der Probe war die Färbung der Flüssigkeit noch gelbgrün, nach Zusatz von weiteren 25 ccm wurde sie aber rein grün. Nach starker Verdünnung wurde nunmehr der Ueberschuß an Ferrosalz durch Titration mit Permanganatlösung ermittelt; verbraucht wurden dabei 17,20 ccm.

| | |
|--|-------------|
| 50 ccm Vitriollösung entsprechen | Permanganat |
| $2 \times 27,35$ | 54,70 ccm |
| Der Ueberschuß an Ferrosalz entspricht | 17,20 " |
| Der Chromsäure entsprechen demnach | 37,50 ccm |

Daraus berechnet sich die Menge des Chroms zu $37,5 \times 1,364$ mg = 0,05114 g oder 2,35 %.

Wesentlich ist es, vor der Titration des Ueberschusses an Ferrosalz stark zu verdünnen, um in der durch Chromoxydsulfat grün gefärbten Flüssigkeit die Endreaktion deutlich erkennen zu können; sind einige Tropfen Permanganat im Ueberschuß vorhanden, so entsteht eine lavendelblaue Färbung.

Hauptbedingung für das Erzielen richtiger Ergebnisse bei der Titration ist stets, daß man das überschüssige Persulfat vorher durch längeres Kochen vollständig zerstört hat, da sonst die Ueberschwefelsäure — ebenso wie die Chromsäure — das zugefügte Ferrosalz zu Ferrisalz oxydieren und man dann zu hohe Werte für den Chromgehalt finden würde.

II. Chrombestimmung bei Anwesenheit von Wolfram. Handelt es sich um die Chrombestimmung in Stählen, die außer Chrom noch Wolfram enthalten, so bleibt beim Lösen der Probe in Schwefelsäure ein schwarzes Pulver von metallischem Wolfram ungelöst zurück. Oxydiert man darauf das Ferrosalz durch Auf-

kochen mit Salpetersäure, oder erwärmt man mit überschüssiger Persulfatlösung, so wird das Wolframpulver zu Wolframsäurehydrat oxydiert.* Kleinere Mengen von ausgeschiedener Wolframsäure stören bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren zur Chrombestimmung nicht sonderlich, größere Mengen von Wolframsäurehydrat dagegen müssen vor der Titration unbedingt abfiltriert werden.**

Um das lästige Abfiltrieren des Wolframsäurehydrats zu umgehen, wurde vom Verfasser versucht, das Hydrat durch Zusatz von Natriumphosphat in lösliche Phosphorwolframsäure überzuführen. Versetzt man nämlich ein lösliches Wolframat mit Natriumphosphat, so läßt sich aus dieser Lösung durch Kochen mit Mineralsäuren Wolframsäurehydrat nicht mehr abscheiden, und zwar infolge der Bildung von löslicher Phosphorwolframsäure. Es mußte nun zunächst geprüft werden, ob die Anwesenheit von Phosphorwolframsäure nicht bei der Titration der Chromsäure mit Ferrosalz und Permanganat störend einwirkt.

Die Lösung von 0,3180 g Kaliumbichromat wurde mit Natriumparawolframat — enthaltend 0,8846 g WO_3 — und mit 20 ccm Natriumphosphatlösung (1 Teil $Na_2HPO_4 + 12 H_2O$ gelöst in 10 Teilen Wasser) versetzt, darauf mit Schwefelsäure angesäuert und die Chromsäure in bekannter Weise titriert.

1 ccm der verwendeten Permanganatlösung entsprach 2,4082 mg Eisen; daraus berechnet sich der Chromtiter zu $2,4082 \times 0,3109 = 0,7487$ mg.

| | |
|---------------------------------------|-------------|
| Die zugefügte Menge von Eisenvitriol | Permanganat |
| entspricht | 164,2 |
| Der Ueberschuß an Ferrosalz | 14,8 |
| Der Chromsäure entsprechen demnach | 149,4 |

Die in Form von Bichromat vorliegende Chrommenge ergibt sich also zu $149,4 \times 0,0007487 = 0,1119$ g. Aus der Formel $K_2Cr_2O_7$ berechnet sich der Chromgehalt in der angewandten Menge von 0,3180 g zu 0,1125.

Ferner wurden von einer verdünnten Lösung von Kaliumbichromat je 20 ccm mit der Pipette entnommen und nach Zusatz von Ferrosulfat mit der obigen Permanganatlösung titriert. Ohne Zusatz von Wolframat und Phosphat entsprach die Chromsäure: a) 102,45 ccm, b) 102,25 ccm Permanganat. Auf Zusatz von 25 ccm einer Natriumparawolframatlösung (enthaltend 0,4423 g WO_3) und 20 ccm Natriumphosphatlösung (1:10) wurden gebraucht: c) 102,35 ccm

* Niemals erfolgt dabei eine quantitative Abscheidung des Wolframs als Wolframsäurehydrat, vielmehr bleibt stets ein erheblicher Teil in Lösung.

** Auch F. Ibbotson und R. Howden geben (a. a. O.) bereits an, daß kleinere Mengen ausgeschiedener Wolframsäure nicht sonderlich störend einwirken, größere abzufiltrieren sind.