

# Die Bestimmung von Chromsäure und von Eisen in Verchromungsbädern auf potentiometrischem Wege.

Von

Erich Müller und Günther Haase.

[Eingegangen am 31. Oktober 1932.]

Die Bestimmung der Chromsäure in Verchromungsbädern ist maßanalytisch visuell verhältnismäßig einfach durchzuführen, sodass die zahlreichen möglichen potentiometrischen Methoden<sup>1)</sup> keinen zu grossen Vorteil bieten, wiewohl sie weniger subjektiv sind als z. B. die vielfach empfohlene Tüpfelmethode auf Ferricyankalium bei der Titration mit Ferrosulfat<sup>2)</sup>.

Dagegen ist die rein chemisch ausführbare Bestimmung des Eisens umständlich und zeitraubend, sodass hier die Potentiometrie ganz wesentliche Vorteile bietet, zumal sie bei nicht zu kleinen Eisenmengen in einem Zug die Chromsäure und das Eisen zu ermitteln gestattet. Die bisher bekannten Verfahren bedienen sich dazu als Titerflüssigkeit der Chromo- oder Titanochloridlösungen<sup>3)</sup>. Wie im folgenden gezeigt wird, lässt sich aber mit dem gleichen Erfolg die weniger leicht oxydable Stannochloridlösung benutzen.

Dass sich Chromsäurelösung und Ferrisalzlösung, jede allein, mit Stannochlorid potentiometrisch bestimmen lassen, ist bekannt<sup>4)</sup>, deshalb seien hier nur wenige in den gemischten Lösungen erhaltene Resultate mitgeteilt<sup>5)</sup>. Die verwendete Bichromatlösung war ebenso wie die Ferrichloridlösung 0,1 molar; erstere brauchte für 10 *ccm* 31,25, letztere für 5 *ccm* 4,85 *ccm* SnCl<sub>2</sub>-Lösung. Die Titration geschah stets unter sauerstofffreiem Stickstoff in salzsaurer Lösung.

---

<sup>1)</sup> Erich Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 5. Aufl., Tafel 2 (1932).

<sup>2)</sup> W. A. F. Pfanhauser, Die elektrolytischen Metallniederschläge, 7. Aufl., S. 598 (1928).

<sup>3)</sup> Erich Müller, a. a. O. S. 219 u. 235.

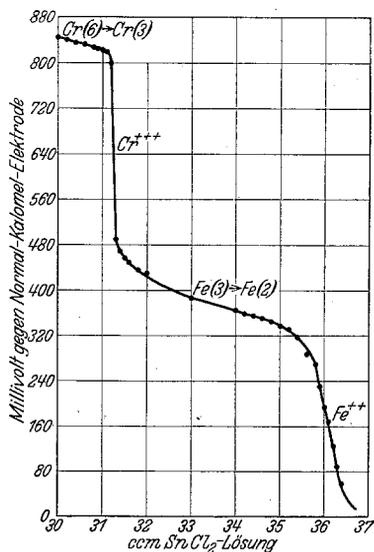
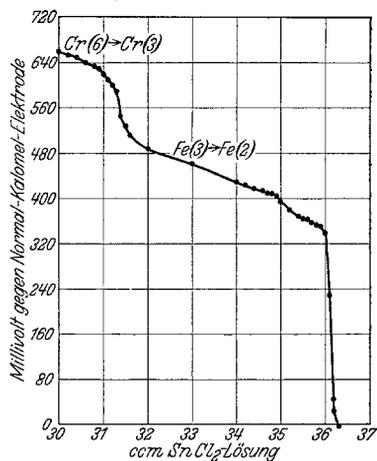
<sup>4)</sup> Erich Müller, a. a. O. S. 180 und 211.

<sup>5)</sup> Die Ausführung erfolgte nach Methode 1, ebenda S. 73.

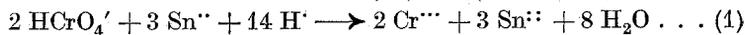
## Versuch 1.

10 ccm  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung + 5 ccm  $FeCl_3$ -Lösung. — Temperatur  $18^{\circ}$ .

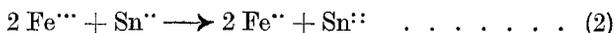
SnCl <sub>2</sub> - Lösung ccm a	Komp. Ohm b	$\frac{b}{a}$	SeCl <sub>2</sub> - Lösung ccm a	Komp. Ohm b	$\frac{b}{a}$
30,0	— 423		34,0	— 183	
30,4	418		35,0	170	
30,8	414		35,6	144	
30,9	413		35,8	135	
31,0	411	10	35,9	116	190
31,1	410	100	36,0	97	120
31,2	400	1550	36,1	85	220
31,3	245	100	36,2	63	180
31,4	235	70	36,3	45	150
31,5	228	60	36,4	30	
32,0	215				

Abb. 19.  
 $18^{\circ}$  C.Abb. 20.  
 $75^{\circ}$  C.

Versuch 1 und Abb. 19 beziehen sich auf  $18^{\circ}$ , Versuch 2 und Abb. 20 auf  $75^{\circ}$ . Bei Versuch 1 und Abb. 21 (S. 244) wurde zunächst bei  $18^{\circ}$  C titriert bis zum ersten Sprung, bei dem die Reaktion



beendet ist, und anschliessend bei 75° zum zweiten Sprung, der die beendete Reaktion



anzeigt. Das bei Versuch 3 befolgte Verfahren ist das einzuschlagende, da bei 18° die Reaktion (2) zu träge verläuft, andererseits die Reaktion (1) bei 75° einen kleineren Sprung veranlasst als bei 18°.

Versuch 2.

10 ccm K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lösung + 5 ccm FeCl<sub>3</sub>-Lösung. — Temperatur 75°.

SnCl <sub>2</sub> - Lösung ccm a	Komp. Ohm b	$\frac{b}{a}$	SnCl <sub>2</sub> - Lösung ccm a	Komp. Ohm b	$\frac{b}{a}$
30,0	— 330		34,0	— 215	
30,4	325		35,0	197	
30,8	317		35,6	182	
30,9	315		35,7	179	
31,0	310		35,8	177	
31,1	305	50	35,9	176	
31,2	300	150	36,0	170	60
31,3	285	130	36,1	115	550
31,4	272	80	36,2	12	1030
31,5	264		36,3	+ 2	140
32,0	244				

Versuch 3.

10 ccm K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lösung + 5 ccm FeCl<sub>3</sub>-Lösung.

Temperatur 18°.

Temperatur 75°.

SnCl <sub>2</sub> - Lösung ccm a	Komp. Ohm b	$\frac{b}{a}$	SnCl <sub>2</sub> - Lösung ccm a	Komp. Ohm b	$\frac{b}{a}$
30,0	— 425		32,0	— 253	
30,8	420		34,0	237	
30,9	419		35,0	226	
31,0	419	30	35,9	199	
31,1	416	190	36,0	194	290
31,2	397	1420	36,1	165	1430
31,3	255	140	36,2	22	180
31,4	241	60	36,3	4	
31,5	235		36,4	0	

Die technischen Verchromungsbäder enthalten in der Regel rund zehn Oxydationsäquivalente CrO<sub>3</sub> im Liter. Um etwa 20 ccm einer 0,1 n-SnCl<sub>2</sub>-Lösung zu deren Titration verwenden zu können, entnimmt

man zweckmäßig 20 *ccm* des Bades und verdünnt auf 1 Liter. Von dieser Lösung A benutzt man 10 *ccm* zur Titration, nachdem 5 *ccm* Salzsäure und 90 *ccm* Wasser zugesetzt wurden. Die zu erzielenden Resultate sind sehr genau, wenn — wie bei unseren oben angeführten Beispielen — das Verhältnis  $\text{Fe}:\text{CrO}_3$  so gross ist, dass von den insgesamt verbrauchten *ccm*  $\text{SnCl}_2$ -Lösung eine hinreichende Anzahl auf das Eisen entfällt.

In dem Maß aber, wie das Verhältnis  $\text{Fe}:\text{CrO}_3$  kleiner wird, wird auch die Genauigkeit geringer. Sind z. B. 5,6 g Fe auf 100 g  $\text{CrO}_3$  vorhanden, so kommen, wenn bis zum ersten Sprung 20 *ccm*  $\text{SnCl}_2$ -Lösung benötigt werden, auf den zweiten nur weitere 0,66 *ccm*, bei einem Verhältnis von 0,56 g Fe zu 100 g  $\text{CrO}_3$  nur 0,066 *ccm*.

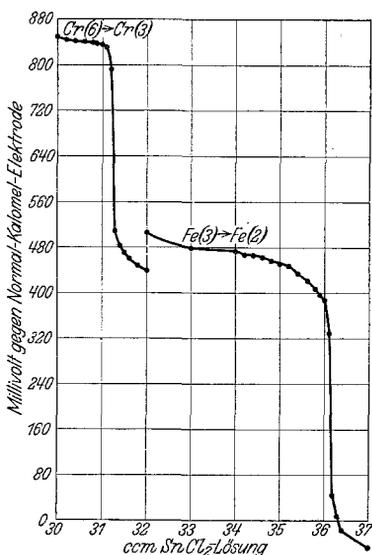


Abb. 21

Bis zum 1. Sprung bei 18°, bis zum 2. Sprung bei 75°.

Bei immer kleiner werdendem Volumen der für das Eisen verbrauchten Titerlösung wird aber der prozentuale Fehler immer erheblicher. Würde man, um dem zu begegnen, grössere Mengen des Chrombades zur Analyse nehmen, so würde die für die Chromsäure verbrauchte  $\text{SnCl}_2$ -Lösung zu gross werden. Will man also kleine Mengen Eisen genau finden, so muss man das Eisen in einer grösseren Badprobe nach vorheriger Reduktion der Chromsäure gesondert bestimmen.

In jedem Fall werden zunächst bei Unkenntnis des Eisengehaltes 10 *ccm* der verdünnten Lösung A nach Zusatz von 5 *ccm* konz. Salzsäure und nach Verdünnung mit Wasser auf 50 *ccm* bei Zimmertemperatur mit der 0,1 n-Zinnchlorürlösung bis zum ersten Sprung titriert. Man findet so die Chromsäure. Dann titriert man bei 75° weiter.

Macht sich dabei die Gegenwart des Eisens durch einen zweiten Sprung bemerkbar, dann berechnet man aus der Differenz des zweiten und ersten Sprunges das Eisen nur dann, wenn diese Differenz mehr als 2 *ccm* beträgt. Ist sie kleiner, oder tritt ein zweiter Sprung überhaupt nicht deutlich in Erscheinung, dann verfährt man folgendermaßen: 10 *ccm* des unverdünnten Verchromungsbades werden mit Wasser zu 100 *ccm* verdünnt, mit 10 *ccm* konz. Salzsäure und mit 10 *ccm* Alkohol so lange zum Sieden erhitzt, bis der Aldehydgeruch verschwunden und

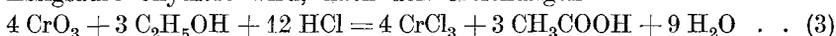
eine rein grüne Lösung entstanden ist, und danach — nach Ergänzung des Volumens mit Wasser und Salzsäure auf 100 *ccm* — bei 75° mit der SnCl<sub>2</sub>-Lösung bis zum Sprung titriert. War die Reduktion der Chromsäure vollständig, so tritt der ihr zukommende erste Sprung nicht mehr auf.

Sind z. B. im Verchromungsbad auf 100 *g* CrO<sub>3</sub> 0,56 *g* Fe vorhanden, dann würden auf diese Weise 3,3 *ccm* SnCl<sub>2</sub>-Lösung für das Eisen gebraucht werden.

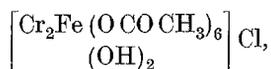
Ist der Eisengehalt noch geringer, so müssen noch entsprechend grössere Badproben in Arbeit genommen werden.

Einige Resultate seien mitgeteilt: Von einer Lösung von 30 *g* Chromsäure in 100 *ccm* Wasser wurden 10 *ccm* (= 3 *g* CrO<sub>3</sub>) entnommen und mit 2 *ccm* einer FeCl<sub>3</sub>-Lösung versetzt. In der auf die beschriebene Weise reduzierten Lösung wurden bei der potentiometrischen Titration gebraucht 1,75 *ccm* SnCl<sub>2</sub>-Lösung, ebensoviel wie die 2 *ccm*-FeCl<sub>3</sub>-Lösung für sich beanspruchten. Wurden zu 60 *ccm* der Chromsäurelösung 2 *ccm* FeCl<sub>3</sub>-Lösung gesetzt, so wurde nach der Reduktion die gleiche Anzahl *ccm* SnCl<sub>2</sub>-Lösung verbraucht. Hier waren auf 100 *g* CrO<sub>3</sub> 0,33 bzw. 0,165 *g* Fe vorhanden.

Bei der Reduktion der Chromsäure mit Alkohol und Salzsäure brauchen 100 *g* CrO<sub>3</sub> einerlei, ob der Alkohol zu Aldehyd oder zu Essigsäure oxydiert wird, nach den Gleichungen



109,5 *g* HCl. Da ein Überschuss verdampft, muss bei der anschliessenden Titration erneut Salzsäure zugegeben werden, da das Eisen andernfalls komplex gebunden bleibt, vermutlich<sup>1)</sup> zu



in dem das Eisen völlig verkappt ist. 10 *ccm* konz. Salzsäure auf die auf 100 *ccm* verdünnte Lösung genügen, um dies zu verhindern.

Im allgemeinen besteht in der Technik kein Interesse, kleine Eisenmengen in den Verchromungsbädern genau zu bestimmen, da erst sehr beträchtliche Konzentrationen an Eisen schädlich sind. Deshalb wird man in der Regel schon bei einer einzigen Titration von 10 *ccm* der Lösung A aus der Differenz des zweiten und ersten Sprunges ein hinreichendes Urteil bekommen.

*Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Dresden. Oktober 1932.*

<sup>1)</sup> R. Weinland und E. Gussmann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 3881 (1909).