

10

2744 - 30/5.05 - 81

Raseneiseners.

Bestimmung von Wasser, Glühverlust, unlösl. Rückstand und Eisen.

1. Bestimmung des Wassergehalts.

20,000 g einer gut zerkleinerten Durchschnittsprobe werden in einem flachen Porzellanschälchen \varnothing 70, Höhe 20 mm mindestens 10 - 12 Stunden im Trockenschrank bei 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Gewichtsverlust entspricht dem vorhandenen Wassergehalt.

Berechnung: $\% H_2O = \frac{\text{Gewichtsverlust in g} \cdot 100}{\text{Einwage}}$

Beispiel: Angewandt 20,000 g

Schälchen + 20 g Masse vor dem Trocknen 43,550 g
" " " nach " " 33,914 g

Gewichtsverlust = Wasser = 9,636 g

$\% H_2O = \frac{9,636 \cdot 100}{20} = 48,18$

Wasser = 48,18 %

2. Bestimmung des Glühverlustes, des unlöslichen Rückstandes und des Eisens.

Man erhitzt genau 1 g der trockenen Substanz im Platintiegel allmählich bis zur Rotglut und glüht bis zur Gewichtskonstanz. Der nach dem Erkalten im Exsikkator bestimmte Gewichtsverlust entspricht dem Glühverlust. Ein Sintern des Rückstandes beim Glühen ist unter allen Umständen zu vermeiden, da sonst der sich anschließende Aufschluss erschwert wird.

Berechnung: $\frac{\text{Gewichtsabnahme in g} \cdot 100}{\text{angew. Menge}} = \% \text{ Glühverlust}$

Beispiel: Angewandt: 1 g

Platintiegel vor dem Glühen: 34,3119 g

" nach " " 33,9890 g

Glühverlust = 0,3229 g

Glühverlust = 0,3229 · 100.

Glühverlust = 32,29 %

Der oben erhaltene Glührückstand wird zur Bestimmung des unlöslichen Rückstandes (hauptsächlich aus Kieselsäure bestehend) mit heißer konz. Salzsäure längere Zeit digeriert, bis das Eisenoxyd in Lösung gegangen ist. Darauf wird die Lösung in eine Porzellanschale gespült und zur Trockene gebracht.

Zur vollständigen Abscheidung der Kieselsäure läßt man die Schale 1 - 2 Stunden im Trockenschrank bei 120° stehen, befeuchtet sodann mit einigen ccm konz. Salzsäure, läßt nochmals 10 Minuten stehen und filtriert nach dem Verdünnen mit heißem Wasser die Kieselsäure ab. Das Filtrat wird weiter auf Eisen verarbeitet.

Das Filter samt der Kieselsäure wird in einem Platintiegel verascht und bis zum konstanten Gewicht geglüht. Vgl. dazu W. Treadwell, Quantit. Analyse S. 414 (11. Aufl. 1927).

Berechnung: $\frac{\text{Gef. Rückst.} \cdot 100}{\text{Angew. Menge}} = \% \text{ Unlös. Rückst.}$

Beispiel: Angewandt: 1 g

Gefunden: 0,0815 g Rückstand.

Unlös. Rückstand = 8,15 % (in trockener Masse)

Im Filtrat (s.o.) wird das Eisen nach der Methode von Zimmermann - Reinhardt (vgl. W. Treadwell. II. Bd. S. 525 11. Aufl.) durch Titration mit n/10 KMnO_4 -Lösung bestimmt.

Erforderliche Lösungen:

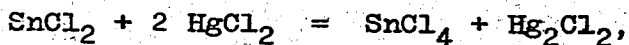
Zinnchlorürlösung: Man löst 250 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 200 ccm konz. Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 2 Liter. Die Lösung wird filtriert und muß nach Möglichkeit vor Luftzutritt geschützt werden.

Salzsäure: 1 Teil konz. HCl auf 1 Teil Wasser.

Quecksilberchloridlösung: kalt gesättigt.

Mangansulfatlösung: Man löst 67 g $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 500 - 600 ccm Wasser, fügt 138 ccm Phosphorsäure (Dichte 1,7) und 130 ccm konz. H_2SO_4 (Dichte 1,82) hinzu und verdünnt mit Wasser auf 1 Liter.

Man fällt das Eisen in dem salzsauren Filtrat zunächst mit Ammoniak in der Hitze, filtriert das Hydroxyd ab, wäscht mit heißem Wasser aus und löst es auf dem Filter mit wenig heißer Salzsäure (1:1). Die heiße Lösung wird mit Zinnchlorürlösung bis zur eben auftretenden Entfärbung versetzt, worauf man mit kaltem Wasser auf 100 ccm verdünnt und nach einigen Minuten den Überschuss an Zinnchlorür durch Zusatz von 10 ccm Quecksilberchloridlösung beseitigt. Hierbei entsteht eine weiße, seidenartige Fällung von Quecksilberchlorür



die keinesfalls grau gefärbt sein darf, andernfalls ist die Probe zu verwerfen. Hierauf verdünnt man auf etwa 500 ccm, fügt 6 - 8 ccm der sauren Mangansulfatlösung hinzu und titriert mit n/10 Permanganatlösung bis zur schwachen Rosafärbung, die einige Sekunden bestehen bleiben muß.

$$\begin{aligned} \text{Berechnung: } 1 \text{ ccm n/10 KMnO}_4 &= 0,005584 \text{ g Fe} \\ &= 0,007984 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \\ &= 0,010686 \text{ g Fe(OH)}_3 \end{aligned}$$

$$\% \text{ Fe} = \frac{\text{verbr. ccm n/10 KMnO}_4 \cdot 0,005584 \cdot 100}{\text{Einwage in g}} ;$$

$$\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 = \frac{\text{verbr. ccm n/10 KMnO}_4 \cdot 0,007984 \cdot 100}{\text{Einwage in g}} ;$$

$$\% \text{ Fe(OH)}_3 = \frac{\text{verbr. ccm n/10 KMnO}_4 \cdot 0,010686 \cdot 100}{\text{Einwage in g}} ;$$

Beispiel: Angewandt: 1 g.

Verbraucht: 68,30 ccm n/10 KMnO₄.

$$\% \text{ Fe} = 68,30 \cdot 0,005584 \cdot 100 = 38,14$$

$$\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 68,30 \cdot 0,007984 \cdot 100 = 54,53$$

$$\% \text{ Fe(OH)}_3 = 68,30 \cdot 0,010686 \cdot 100 = 72,99$$

$$\text{Fe} = 38,14 \% ; \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 54,53 \% ; \text{ Fe(OH)}_3 = 72,99 \%$$

(in trockener Masse)

Zur Umrechnung auf Originalmasse werden alle Werte für trockene Masse mit dem Faktor

$$\frac{(100 - \text{H}_2\text{O-Gehalt})}{100} \text{ multipliziert}$$

$$\text{H}_2\text{O-Gehalt} = 48,18 \% ; \text{ Faktor} = 0,5182.$$

Gehalt in der Originalmasse:

$$\text{Unlösl. Rückstand: } 4,22 \%$$

$$\text{Fe: } 19,76 \%$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3: 28,26 \%$$

$$\text{Fe(OH)}_3: 37,82 \%$$

Luxmasse.

Die Analyse der Luxmasse wird in entsprechender Weise wie die des Raseneisenerzes durchgeführt. Infolge ihrer Herkunft enthält Luxmasse noch Alkali, das im wässrigen Auszug bestimmt wird.

Man schüttelt 20 g der gut gemischten Durchschnittsprobe (Originalmasse) mehrmals mit dest.-Wasser gut aus, filtriert alle Auszüge durch dasselbe Filter in einen 500 ccm fassenden Messkolben und wäscht, nachdem man den Rest der Masse auf das Filter gebracht hat, mit Wasser aus. Darauf füllt man den Messkolben bis zur Marke auf und bestimmt in 100 ccm (= 4 g Luxmasse) die vorhandene Menge Soda und Ätzalkali in der bekannten Weise durch Titration mit n/10 Schwefelsäure, indem man zunächst mit Phenolphthalein als Indikator bis zur Entfärbung und darauf nach Zusatz von Methylorange bis zur Braunrotfärbung titriert.

Berechnung: 1 ccm n/10 H_2SO_4 = 0,0040005 g NaOH
= 0,0052997 g Na_2CO_3

Da man mit Phenolphthalein das Gesamtätzalkali und die Hälfte der Soda und mit Methylorange die andere Hälfte der Soda bestimmt, so hat man von dem „Phenolphthaleinwert“ den mit Methylorange erhaltenen Wert zu subtrahieren, um den Verbrauch für Ätzalkali zu erhalten, und dementsprechend den „Methylorange-Wert“ zu verdoppeln, um den Verbrauch für Soda zu erhalten.

Ist T der Verbrauch an n/10 H_2SO_4 mit Phenolphthalein und t der Verbrauch mit Methylorange, dann ist T - t = Verbrauch an n/10 H_2SO_4 für NaOH und 2t = Verbrauch an n/10 H_2SO_4 für Na_2CO_3 .

$$\% \text{ NaOH} = \frac{(T - t) \text{ ccm n/10 } H_2SO_4 \cdot 0,0040005 \cdot 100}{4}$$

$$\% \text{ Na}_2\text{CO}_3 = \frac{2 \cdot t \text{ ccm n/10 } H_2SO_4 \cdot 0,0052997 \cdot 100}{4}$$

Beispiel: Angewandt: 20 g/500 ccm/100 ccm = 4 g.

Verbrauch mit Phenolphthalein : 15,50 ccm n/10 H_2SO_4 = T

 " " Methylorange : 5,50 ccm " " = t

$$\% \text{ NaOH} = \frac{(15,50 - 5,50) \cdot 0,0040005 \cdot 100}{4}$$

$$\% \text{ Na}_2\text{CO}_3 = \frac{2 \cdot 5,50 \cdot 0,0052997 \cdot 100}{4}$$

NaOH = 1,00 % Na₂CO₃ = 1,46 %

Bei der Bestimmung des Wassers, des Glühverlustes, des unlöslichen Rückstandes und des Eisengehaltes wurden folgende Zahlen erhalten, die in derselben Weise, wie bei Raseneisenerz angegeben, umgerechnet wurden:

Wassergehalt: Angewandt: 20 g.
Gefunden: 9,658 g Gewichtsverlust.
Wasser = 9,658 · 5 =
Wasser = 48,29 %

Glühverlust: Angewandt: 1 g.
Gefunden: 0,1520 g Glühverlust.
Glühverlust = 0,1520 · 100 =
Glühverlust = 15,20 %

Unlös. Rückstand: Angewandt: 1 g.
Gefunden: 0,0350 g Rückstand.
Unlös. Rückst. 0,0350 · 100 =

Unlös. Rückstand = 3,50 %

Eisengehalt: Angewandt: 1 g.
Gefunden: 67,30 ccm n/10 KMnO₄
Fe = 67,30 · 0,005584 · 100
Fe₂O₃ = 67,30 · 0,007984 · 100
Fe(OH)₃ = 67,30 · 0,010686 · 100

Fe = 37,58 %, Fe₂O₃ = 53,73 %, Fe(OH)₃ = 71,92 %

Sämtliche Zahlen geben den Gehalt in trockener Masse an (mit Ausnahme des Wassergehaltes).

Zur Umrechnung auf Originalmasse werden alle Zahlen mit dem Faktor $\frac{100 - \text{H}_2\text{O-Gehalt}}{100}$ multipliziert.

H₂O-Gehalt = 48,29 %; Faktor = 0,5171

Gehalt in der Originalmasse:

Unlös. Rückstand = 1,81 %
Fe = 19,43 %
Fe₂O₃ = 27,79 %
Fe(OH)₃ = 37,19 %

=====