

ciumformiat ging allerdings eine ölige Substanz über, welche jedoch bei nochmaliger Destillation sich der Hauptsache nach als Phenol erwies, das schon im Retortenhalse krystallinisch erstarrte, während der Siedepunkt des Salicylaldehyds (196° C.) bis zum Schluss der Destillation nicht erreicht wurde. Vielleicht würde jedoch ein anderes Mischungsverhältniss der beiden Salze auf das Resultat der Destillation von Einfluss sein, da das für die Aldehydbildung günstigste Verhältniss des Calciumformiat nach Linnemann<sup>1)</sup> bei der Darstellung der verschiedenen Aldehyde nicht dasselbe ist. Ich werde daher die Destillation der in anderem Verhältniss gemischten Salze wiederholen, wie ich auch weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen beabsichtige.

#### 4. A. Christomanos: Zur Analyse des Chromeisensteins.

(Eingegangen am 27. Decbr. 1876; verl. in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Selbst im strengsten Feuer des Knallgasgebläses ist es nicht möglich, die natürlichen Chromite für sich allein zu oxydiren oder aufzuschliessen; zwar schmilzt dabei das nie fehlende, die Gangart bildende Aluminium-Magnesiumsilicat, zwar färbt sich die überschüssig vorhandene basische Thonerde stets grün und schliesslich merklich gelb, der eigentliche Chromit bleibt aber unangegriffen.

Die diesbezüglichen Versuche sind noch nicht zum Abschlusse gekommen, so viel aber ist schon jetzt gewiss, dass bei Gegenwart eines Alkalis oder der Oxyde des Calciums und des Magnesiums, selbst in relativ sehr geringer Menge, jeder Chromit durch eine sauerstoffreiche Knallgasflamme angegriffen wird. Ein inniges Gemeinige des feinsten Chromitpulvers mit ebensolchem Magnesit zeigte nach längerem Erhitzen in einem Kreidetiigelchen deutliche Spuren von Chromsäure, während ein Zusatz von nur wenig Soda oder Aetznatron schon bedeutende Mengen derselben lieferte.

Bei den vielen Analysen theils griechischer, theils thessalischer oder kleinasiatischer Chromite, die ich in den letzten Jahren ausführte, hatte ich Gelegenheit, fast alle Methoden anzuwenden, über welche Mittheilungen vorliegen.<sup>2)</sup> Allein weder Rivot's Methode durch vorläufige Reduction in Wasserstoffströme, noch Brunners, Blodget Britton's und Storer's Methoden mittelst Kaliumchlorats, noch Philipp's Methode durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren geben auch nur annäherungsweise genaue Resultate; diejenigen von Genth und O'Neil scheinen mir viel zu umständlich und die üblichen Titrirungsmethoden mit Eisensulfat oder

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 151, S. 21.

<sup>2)</sup> Siehe besonders die Jahrgänge 1, 4, 9, 12, 13 der analytischen Zeitschrift von Fresenius.

Eisenammoniumsulfat theils zu unzuverlässig, theils auch unzulässig, wo es sich um die Bestimmung sämtlicher Bestandtheile eines Chromits handelt.

Ein empfehlenswerthe Methode ist die zuerst von Pélilot und Cloüet vorgeschlagene Schmelzung mit Soda, die ich nun dahin modificirte, dass sie ganz genaue Resultate giebt und sich bequem an einem Tage ausführen lässt.

Die chemischen Bestandtheile der Chromite sind im Ganzen genommen folgende (inclusive anhaftender Gangart): Chromoxyd, Eisenoxydul, Chromoxydul, Chromhydroxyd (nie Anhydrid), Eisenoxyd, Thonerde, Magnesia, Kalk, Kohlensäure, Kieselsäure und Wasser.

Das eigentliche Mineral besteht nur aus Chromoxyd und Eisenoxydul und zwar meist im Verhältnisse der Spinell-Oxyde oder magnetischen Oxyde ( $R_3 O_4$  oder  $R O + R_2 O_3$ ); alle übrigen Bestandtheile aber sind in der Gangart enthalten, d. h. in der Felsart oder im begleitenden Minerale, in denen der Chromit meistens vorkommt.

Die einzelnen oktaëdrischen Körner des Chromits, wie sie meist nur in Viätka in Sibirien, auf der Insel La Vâche bei Häiti und in einem Fundorte bei Lamia in Nordgriechenland vorkommen, bestehen fast nur aus chemisch reinem Chromoxyde und Eisenoxydul, deren relative Menge, wie wir weiter unten sehen werden, eine wechselnde ist. Die Gangart aber, meist dionitischer Natur, ist gewöhnlich Serpentin oder kalkhaltiges Gestein und schliesst, wie ich vielfältigen mikroskopischen Untersuchungen und damit verbundenen Analysen des mikroskopisch Geschiedenen entnehme, entweder den Chromit ein oder wird in minimen Quantitäten selbst von diesem eingeschlossen.

So ist es erklärlich, dass man beim Aufsuchen von Formeln für die verschiedenen Varietäten auf Atomverhältnisszahlen gestossen ist, die sich geradezu widersprechen, indem zwar bei dem mechanischen Gemenge der Gangart mit dem Mineral die beliebteste Willkür herrschen kann, das Mineral allein jedoch eine bestimmte chemische Constitution zeigen muss. — So fand ich denn meistens als begleitende Bestandtheile Magnesiumsilicat, Aluminium-Magnesiumsilicat, mit freier Thonerde, höchst selten mit überschüssiger Kieselsäure gemengt. Dazu gesellen sich nicht selten Eisenoxyd, Ferrosilicat, kleinere Mengen von Calciumcarbonat und Calciumsilicat, die selbst noch geschlemmtem Chromitpulver anhaften können. Davon sind nun jene Chromitarten zu unterscheiden, die Thonerde und Magnesia als integrirende Bestandtheile enthalten, in denen also Eisen zum Theil durch Magnesium, Chrom durch Aluminium substituirt ist, und die ausserdem noch die obenerwähnten zufälligen Bestandtheile aufweisen. Während diese Letzteren durch Aufschliessung mit Säuren entfernbar sind, werden die Ersteren nur bei der Aufschliessung des Chromits selber mit aufge-

geschlossen. Nur für solche Erze können natürlich chemische Formeln aufgestellt werden, in denen auch den übrigen Bestandtheilen ausser Eisenoxydul und Chromoxyd eine Rolle zukommt. Nach der Zusammenstellung mehrerer Analysen werde ich in einem nächsten Artikel auf die Atomverhältnisse wieder zurückkommen.

Ein Hauptforderniss bei der Analyse der Chromite ist, dieselben in ein wirklich unfühbares Pulver überzuführen. Sie sind zwar sämmtlich spröde, jedoch so hart, dass sie selbst den Achatmörser angreifen und sich dadurch Spuren von Kieselsäure aneignen, wenn man sie stundenlang in demselben zu reiben hat. Diesem Uebelstande kann man nun leicht durch eine kurze, aber heftige Calcinirung des groben Pulvers auf dem Platindeckel vorbeugen; die Pulverisirung geht dann viel leichter und rascher von Statten. Uebrigens sollte bei der raschen Ausführung der genauen Analyse das Durchschlagen durch ein Filz- oder Leinwandfilter nicht unterlassen werden. Die Schlemmung hingegen kann ich schon aus dem Grunde nicht anempfehlen, weil die specifisch schwereren Chromitpartikelchen durch das Wasser von den leichteren accessorischen Bestandtheilen auf diese Weise mechanisch getrennt werden.

Dies geht, bei den von mir untersuchten griechischen Chromiten wenigstens, so weit, dass man nach vielfachem Schlemmen, Wiederpulvern und neuem Schlemmen endlich fast chemisch reines Chromitpulver bekommt, dessen spec. Gewicht je nach der chemischen Constitution des Chromites zwischen 4.43 und 4.6 schwankt, und bei dem nur mehr Spuren von begleitenden Mineralien zurückbleiben. Da dabei der Thonerde- und Magnesiagehalt auf das Bestimmteste kleiner wird, lässt sich auch hieraus schon auf das Bestimmteste der Schluss ziehen, dass wenigstens der grösste Theil der bei der Analyse der Chromite gefundenen Thonerde und Magnesiamege den accessorischen Bestandtheilen des Minerals angehöre.

Von diesem feinsten Pulver nun werden 0.3 bis 0.5 Gram. im Platinschälchen mit 3 bis 3.5 Gr. calcinirtem, Kieselsäure und thonerdefreiem Natriumcarbonat innigst gemengt, das Schälchen mit einem Platindeckel bedeckt und direct mittelst der intensivsten Flamme eines Bunsen'schen Gasgebläses 2 Stunden lang derart erhitzt, dass sich das Gemisch stets im Flusse befinde.

Ein Spritzen oder Aufschäumen ist bei Anwendung von vorher geglähter Soda nicht zu befürchten, dagegen ist es nothwendig, den frei auf einem mit Platinblech umhüllten starken Drahtdreiecke befindlichen Tiegel von der Spitzflamme bei sehr kräftigem Luftstrome ganz einhüllen zu lassen, wodurch allein die Soda immer flüssig erhalten werden kann. Ein Zusatz von 0.1—0.2 Gr. geschmolzenem Salpeter fünf Minuten vor Beendigung des Erhitzens befördert zwar die Auf-

schliessung bedeutend, greift aber auch den Platintiegel furchtbar an und giebt deshalb höhere Resultate.<sup>1)</sup>

Kurz vor dem vollständigen Erkalten wird der Tiegel sammt Inhalt und Deckel in eine etwa 300 — 400 cc. siedendes destillirtes Wasser enthaltende, tiefe Porzellanschale gethan, darin etwa fünf Minuten gelassen und sodann, nach fast augenblicklich erfolgter Los-trennung der Schmelze, herausgenommen, Deckel sowohl wie Tiegel über dem Flüssigkeitsniveau mit dem reinen Finger wiederholt abge-riegen und mit heissem destillirten Wasser sorgfältig abgespritzt. Darauf thut man einige Tropfen conc. Salzsäure in den Tiegel und lässt ihn bedeckt bis zum ferneren Gebrauche auf einem Uhrglase stehen, um das anhaftende Eisenoxyd oder Silicat loszulösen.

Die Schmelze hat unter normalen Verhältnissen eine rein gelbe Farbe; sehr oft jedoch ist sie rostbraun, oder grün oder blaugrün, so dass man diese letzte Färbung für eine Manganreaction halten könnte. Dies beruht auf der in der hohen Hitze stattfindenden Bildung von Natriumferrat, welches roth, und von Natriumperchromat, welches dunkelblau ist und die mit dem gelben Monochromat der Schmelze die Farbenmischungen hervorrufen. Diese Färbung theilt sich anfangs auch dem nicht siedenden Wasser mit; wird dieses aber zum Sieden erhitzt und darin längere Zeit (5—10 Minuten) erhalten, so sieht man aus der Schmelze Gasblasen sich entwickeln, die aus reinem Sauerstoff bestehen, die bläulichgrüne Färbung macht einer intensiv gelben Platz, während sich zugleich ein schwarzer, flockiger Niederschlag von Eisensuperoxyd bildet, der aber schon in wenigen Augenblicken rost-braun wird und sich endlich als Ferrihydroxyd zu Boden setzt. Nur bei erzielter Klärung der Flüssigkeit, Absetzung des Niederschlags und Hervortreten der reingelben Farbe darf das Sieden der Masse in der Porzellanschale unterbrochen werden, da im entgegengesetzten Falle das noch in Lösung befindliche Eisen mit der Thonerde gefällt werden und diese verunreinigen könnte, was stets durch eine röthliche Färbung der geglühten Thonerde angezeigt wird.

Nach dem besprochenen anhaltenden Kochen lässt man die Flüssigkeit absitzen; man bemerkt dabei einen schwereren, schwärzlichen, krystallinischen Niederschlag ganz auf dem Boden des Gefässes, der aus dem durch concentrirte Säuren aufschliessbaren Magnesiumsilicate

<sup>1)</sup> Da die Aufschliessung durch Soda an und für sich schon vollständig ist, soll der Salpeterzusatz soviel als möglich vermieden werden. 0.5 Gr. Salpeter, der Mischung zugesetzt, bewirken zwar eine Aufschliessung binnen 10 Minuten, greifen aber zugleich den Tiegel beim Glühen so heftig an, dass derselbe von 10 Gr. 0.1 bis 0.175 Gr. Platin verliert. Ein Tiegel von chemisch reinem Golde wird durch Salpeter zwar nicht alterirt, die zur Aufschliessung nöthige hohe Temperatur würde aber dessen Schmelzung herbeiführen können. Auch Fluornatrium befördert die Aufschliessung bei Anwendung von Soda, ist aber nicht unerlässlich nothwendig, noch auch sonst von Nutzen.

besteht, während der lockere Eisenhydratniederschlag sich später darüberschichtet. Man filtrirt nun mittelst der Bunsen'schen Filtrirpumpe durch ein möglichst kleines Filterchen und bei nur kleinem Quecksilberstande (d. h. bei kleiner Verdünnung) in einen geräumigen, dünnwandigen Glaskolben, bringt nach dem erschöpfenden Auswaschen mit heissem Wasser den Trichter mit dem Filter auf einen gewöhnlichen dickwandigen Filtrirkolben und trocknet so durch die durchgesogene Luft bei jetzt starker Verdünnung (durch vermehrten Wasserzufluss) den Filtrerrückstand, um ihn dann leicht vom Filter losrennen zu können.

Dieser Rückstand nun wird vom entfalteten Filter abgelöst und in ein Porzellanschälchen gebracht; das schnell aus dem Platinkonusse entfernte Filter hingegen, sammt der noch anhaftenden Rückstandsmasse, wird ausgebreitet, 1—2 Minuten lang im Trockenschranke getrocknet, zusammengebogen, auf einem Platindrahte und über der oben erwähnten Porzellanschale eingäschert und die weisse oder röthliche Asche, sammt den darin befindlichen Theilchen des Rückstandes in dieselbe gebracht. Nun wird die früher bei Seite gestellte, Salzsäure enthaltende Platinschale (oder Tiegel) auf ein heisses Sandbad gesetzt, deren heisser, jetzt eisenhaltiger Inbalt ebenfalls in die Porzellanschale gebracht, 2 oder 3 Mal mit heisser conc. Salzsäure nachgespült und ausserdem in die Porzellanschale noch einige Tropfen Salpetersäure hinzugefügt und nun unter stetem Umrühren auf dem Wasserbade durch Verdampfen der Säure die Kieselsäure ausgeschieden. Wegen des vorhandenen Eisenoxydes ist nach Ueberführung des Verdampfungsrückstandes in trockenes gelbes Pulver ein stärkeres Erhitzen auf dem Sandbade unstatthaft, dagegen ein nochmaliges Befeuhten dieses Pulvers mit conc. Salzsäure und darauffolgendes Verdampfen bis zur Trockne zu empfehlen. Nach dem Erkalten durchfeuchtet man den pulverförmigen Rückstand von Neuem mit Salzsäure bis zur vollständigen Lösung des Eisenchlorids, verdünnt mit der zwanzigfachen Menge heissen Wassers und erhitzt über freier Flamme bis zum Kochen, wie es eben bei den Aufschliessungen der Silicate durch Salzsäure stets geschehen muss. Nach etwa zweistündigem ruhigen Stehen filtrirt man mittelst der Bunsen'schen Pumpe, wäscht, trocknet, glüht und wiegt die rein weisse<sup>1)</sup> Kieselsäure, fällt aus dem Filtrat durch Ammoniaküberschuss das Eisen, das als

<sup>1)</sup> Ist die geglühte Kieselsäure nicht rein weiss, sondern braun oder schwarz, so war nicht das gesammte Chromitpulver durch das Glühen mit Soda aufgeschlossen. Man muss in diesem Falle also die Analyse von vorne wieder beginnen oder aber nun kann mit Sodälösung die Kieselsäure ausziehen und den Chromitrückstand wiegen und von der angewandten Menge abziehen, oder endlich kann man die ganze Kieselsäure nochmals mit Soda aufschliessen.

Oxyd gewogen und als Oxydul<sup>1)</sup> berechnet wird, setzt dem neuen Filtrate noch Ammoniak und in der Siedehitze Ammonoxalat hinzu, um nach einigen Stunden ruhigen Stehens den etwa (nicht aber in allen Gangarten<sup>2)</sup>) vorhandenen Kalk zu filtriren, welcher durch stärkeres Glühen als Calciumoxyd gewogen und berechnet wird und fällt endlich aus dem letzten Filtrat, ohne zu Erwärmen, mit Salzsäure, überschüssigem Ammoniak und Natriumphosphat die Magnesia.<sup>3)</sup>

Gleichzeitig mit den vorbeschriebenen Operationen ist die Trennung der Thonerde und Chromsäure vorzunehmen, welche sich in jenem ersten, gelben Filtrate, das in einen geräumigen dünnwandigen Glaskolben filtrirt worden, befinden. Und zwar ist die Thonerde als Thonerdenatron (Aluminat  $Al_2Na_6O_6$ ) enthalten, während das Chromoxyd des Chromits durch die Aufschliessung in Natriummonochromat übergeführt worden war. —

Man säuert das Filtrat unter Erwärmen vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure<sup>4)</sup> an, wobei Kohlendioxyd entweicht und am Neutralisationspunkte sich die Thonerde in hellen Flocken ausscheidet. Durch einen ganz geringen Säureüberschuss lösen sich diese Flocken wieder auf und die Flüssigkeit nimmt die rothe Farbe des Bichromats an. Nun erhitzt man den Kolben auf dem Sandbade zum Sieden, neutralisirt durch Ammoniak, bringt noch einen wahrnehmbaren Ueberschuss von einem oder zwei Tropfen Aetzammoniak hinzu, bis zum Wiederauftreten der citrongelben Farbe, vertreibt durch längeres Kochen das Ammoniak vollständig, lässt den sich leicht absetzenden Thonerdehydratniederschlag, der nun eine gelbe Farbe hat, ganz zu Boden sinken, filtrirt nur die über dem Niederschlage befindliche klare Monochromatlösung, fügt wieder Wasser zu dem Niederschlag im Kolben, erhitzt zum Sieden, und filtrirt wieder nur die Flüssigkeit, bis der Niederschlag rein weiss erscheint, worauf auch dieser auf das Filter gebracht und als  $Al_2O_3$  bestimmt wird.

Das nunmehr nur die Chromsäure enthaltende Filtrat wird in einer geräumigen Porzellanschale mit viel conc. Salzsäure und etwa

1) Manche Gangart enthält, wie früher schon erwähnt wurde, Eisenoxyd; dieses muss natürlich in einer besonderen Probe durch Auskochen des feinen Chromitpulvers mit Salzsäure, Verdampfen bis zur Trockne, erneutes Auflösen in Salzsäure und Wasser, Filtriren und Fällen des Filrats mit Ammoniak als  $Fe_2O_3$  berechnen und sodann vom Gesamteisenoxydniederschlage abgezogen werden, worauf dann der Rest als Eisenoxydul zu berechnen ist.

2) Bei Gegenwart von Kalk, der meist als Carbonat vorkommt, muss eine besondere Kohlensäurebestimmung mit einer neuen Partie Chromitpulvers vorgenommen werden (am Besten im Bunsen'schen oder Will-Fresenius'schen Apparate). Der Chromit darf dann aber nicht vorher calcinirt werden.

3) Bei ganz genauen Analysen muss in diesen beiden letzten Niederschlägen der mitgefällte Kalk und die Magnesia noch ausserdem bestimmt werden.

4) Man nimmt zu diesem Zwecke nicht Salzsäure, wegen ihrer reducirenden Wirkung auf die Chromsäure.

halb so viel Alkohol versetzt<sup>1)</sup> und zum Sieden erhitzt, wobei sich schon vor dem vollständigen Austreiben der Aethylchloriddämpfe die Chromsäure in smaragdgrünes Chromchlorid umsetzt. Man erhitzt bis zum Auftreten ausgesprochener Chlorwasserstoffdämpfe, verdünnt mit kaltem Wasser, übersättigt vorsichtig mit Aetzammoniak, fällt dadurch Chromhydroxyd und verjagt vollständig das freie Ammoniak durch längeres Sieden und successives Ersetzen des verdampfenden Wassers. Beim Glühen des Chromoxyds ist ferner die Vorsicht nicht zu unterlassen, den Platintiegel bei aufgelegtem Deckel bis fast zum Weissglühen zu bringen, um das lebhaftere Erglühen im Momenta der Ueberführung in Chromsesquioxyd, wobei jedoch leicht Spuren desselben unter dem Deckel heraus herausgeschleudert werden können, nicht zu versäumen.

Nur höchst selten finden sich Chromerze, wie die reinen Chromitkrystalle von Massasuchets, von La Vache, von Sibirien und Broussa in Kleinasien, die Spuren von Titansäure enthalten. Chromocker ( $\text{Cr}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , ein Anhydrid), der sich hier und da an solchen Krystallen als grüner Anflug vorfindet, wird durch Auskochen einer neuen Probe mit Salzsäure für sich bestimmt.

Handelt es sich nur um die Bestimmung des Chromoxydgehaltes zu technischen Zwecken, so kann die Aufschliessung der Chromerze ungleich bequemer erzielt werden, durch Glühen des höchst feinen Pulvers derselben mit einem Gemenge von Aetznatron und gebrannter Magnesia, eine Methode, die sich mir stets bewährt hat.

Man verreibt etwa 6—10 Gr. vorher im Trockenschranke scharf getrocknetes Aetznatron in einer ebenfalls durch Einstellen in den Trockenschrank erwärmten Porzellanreibschale zu Pulver, mischt dazu noch rasch 10—15 Gr. Magnesia, thut etwa  $\frac{1}{3}$  des Gemisches aus der Reibschale und bringt zu dem zurückgebliebenen Drittel das auf einem Uhrglase gewogene Chromitpulver (0.3—0.5 Gr.), mengt innig, bringt das Gemenge in einen geräumigen Platintiegel<sup>2)</sup>, reibt die Reibschale

<sup>1)</sup> Statt Alkohol zu nehmen, kann man mit ebenso schnellem Erfolge auch Schwefeldioxydlösung benutzen. Ich schlage im vorliegenden Falle die Reduction durch diese Reagentien und in einer grossen offenen Porzellanreibschale vor, weil dadurch der Prozess in wenig Minuten zum Abschluss gebracht wird und man auf keine weiteren Substanzen mehr Rücksicht zu nehmen hat. Die Methode, die Chromatlösung im Kolben mit überschüssiger Salzsäure bis zum Eintritt der grünen Farbe und weiter hinaus, fast bis zur Trockne zu verdampfen, ist erstens viel zu zeitraubend und zweitens, wie ich mich oft durch namhafte Verluste überzeugen konnte, giebt sie zu Fehlerquellen Veranlassung, woraus auf die noch nicht genügend constatirte Thatsache, dass das Chromchlorid mit Wasserdämpfen flüchtig sei, zu schliessen ist.

<sup>2)</sup> Hier ist jedenfalls ein Tiegel aus reinem Golde entschieden vortheilhafter, da weder die angewandte Hitze gross ist, noch auch das Gold durch das Alkali angegriffen wird.

mit einem weiteren Theil des vorher bei Seite (oder in den Trockenschrank) gestellten Gemisches gut aus und thut auch den Rest desselben in den Tiegel. Nun bedeckt man diesen und erhitzt mittelst eines einfachen Bunsen'schen Brenners etwa 1 Stunde lang, wobei ein öfteres Umrühren mittelst eines dicken Platin- oder Golddrahtes, der aus dem Tiegel nicht herausgenommen wird, vortheilhaft ist.

Die Masse wird dabei gar nicht flüssig, sondern schäumt erst auf und sintert endlich zusammen, zeigt aber beim Erkalten die gelbe Farbe der Chromsäure. Durch Einlegen des noch warmen Tiegels in eine Porzellanschale mit heissem Wasser, längeres Erhitzen zum Sieden und Filtriren erhält man im Filtrate sämtliche Thonerde und Chromsäure mit unerheblichen Mengen Kalk und Magnesia.

Soll nun eine volumetrische Probe des Chromoxydes ausgeführt werden, so reicht schon dieses Filtrat aus, um nach dem Ansäuern direct mit der Titirflüssigkeit probirt zu werden; wenn aber das Chromoxyd als solches gefällt werden soll, muss vorher mit Salzsäure schwach übersättigt, ein Ueberschuss von Aetzammoniak, kohlenstoffsaurem und oxalsaurem Ammon hinzugefügt und bis zum Aufhören des Ammoniakgeruchs (unter Ersetzung des Wassers) gekocht werden. Das Filtrat, die Chromsäure enthaltend, wird sodann mit überschüssiger Salzsäure angesäuert und die Reduction, Ausfällung und Bestimmung des Chromoxyds wie oben erwähnt vorgenommen.

Waren die beim Aufschliessen angewandten Reagentien chemisch rein, so kann man im ersten Filtrate noch die Thonerde, im Filterrückstande aber durch Auflösen in Salzsäure noch die Kieselsäure und das Eisen bestimmt werden.

Die Titrirung der auf irgendwelche Art dargestellten, filtrirten und mit  $H_2SO_4$  übersättigten Lösung der Schmelze geschieht wohl am Besten mittelst eines Ferrosalzes, wodurch die rothgelbe Bichromatfarbe immer dunkler, endlich braun und zuletzt braungrün wird; erst aber im Momente der auf Kosten der Oxydation des zugesetzten Ferrosalzes und dessen Umwandlung in Ferrisalz stattfindenden völligen Reduction der Chromsäure in Oxyd oder Chlorid tritt die charakteristische blaugrüne (dunkelsmaragdgrüne) Endfarbe der Reaction ein; weshalb denn auch niemals ein Ueberschuss von zugesetztem Ferrosalz zu vermeiden ist.

Man kann sich eine Lösung von Ferrosulfat ( $FeSO_4 + 7H_2O$ ) am zweckmässigsten von 16.68 Gr. in 250 cc. Wasser, oder von dem stabileren Eisensulfate ( $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ ) im Verhältniss von 23.52 Gr. im  $\frac{1}{4}$ -Liter Wasser bereiten, wovon jeder 1 cc. nach der Gleichung

$2CrO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 = Cr_2O_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$   
0.006096 Gr. Chromoxyd ( $Cr = 52.2$ ) anzeigt. Nach längerem Auf-

bewahren der Doppelsalzlösung ist eine Verification resp. Correctur mit Chamäleonlösung nothwendig.

Da aber bei dieser Methode der Eintritt der reinen Chromoxydfarbe selbst bei der grössten Uebung sehr ungenau geschätzt wird, muss man, um das Zurücktitriren des überschüssig zugesetzten Ferrosalzes mit Chamäleonlösung zu umgehen, auf das Vorhandensein von unoxydirtem Eisenoxydul mittelst Ferricyankalium probiren. Dies geschieht durch Betupfen einer weissen Porzellanplatte an mehreren Punkten mittelst der Lösung dieses Reagens und Zusammenbringen dieser Tropfen mit an einem Glasstab anhängenden Tröpfchen der eben grün gewordenen Probe-Flüssigkeit. So lange dadurch kein tiefblauer Niederschlag entsteht, ist noch kein freies Oxydulsalz vorhanden; sobald aber das letzte Chromsäuremolekül seinen Sauerstoff an das Eisensalz abgegeben hat und mithin ein Ueberschuss dieses Letzteren hinzugefügt worden war, zeigt sich die tiefblaue Farbe des Turnbull-Blaus.

Es leuchtet aber ein, dass die Grenzen dieser Reactionen nicht scharf getrennt sein können, da einerseits das Ferricyankalium mit den Oxydulsalzen des Eisens blaue Niederschläge, andererseits tiefolivengrüne Färbungen giebt mit Eisenoxydsalzen und endlich die noch schwach auftretende blaue Färbung mit der gelben Farbe der Ferricyankaliumlösung ebenfalls eine grüne Mischungsfarbe hervorbringt.

Ich bringe nun auch bei der Titrirung eine wesentliche Modification des Verfahrens an, die fast genaue Resultate giebt.

Statt Notiz zu nehmen vom Eintritte der grünen Chromfarbe, die doch das Hauptmerkmal der üblichen Titrirung bildet, vermische ich die Chromsäurelösung mit einer Lösung von bekanntem Gehalte an überschüssigem Ferrosalz und titrire dann das noch zurückgebliebene Oxydulsalz mittelst einer vorher genau titrirten Chamäleonlösung.

Die praktische Ausführung dieses Verfahrens ist nun die folgende:

1) Die heiss filtrirte Lösung der Schmelze wird auf etwa 6 bis 700 cc. mit warmem Wasser verdünnt und ein grosser Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure unter längerem Umrühren hinzugefügt, so zwar, dass sich der am Neutralisationspunkte auscheidende Thonerdeniederschlag aufgelöst, die gelbe Farbe in die rothe Bichromatfarbe umgesetzt hat und dann etwa noch einmal so viel Säure hinzugebracht worden ist. Nun bringt man, noch bevor die angesäuerte Lösung gänzlich erkaltet ist, so viele Cubikcentimeter von einer der oben erwähnten frisch bereiteten Ferrosulfat- oder Ammoniumferrosulfatlösungen mit einem Male hinzu, als nöthig sind, damit dadurch selbst eine 70 pCt. vom Gewichte des angewandten Chromeisensteines

betragende Quantität Chromoxyd noch angezeigt werden könnte<sup>1)</sup>. Nach schnellem und durchgreifendem Umrühren wird nun das Volum der Mischung mit Wasser auf das doppelte verdünnt, um die grüne Farbe schwächer zu machen, noch eine hinreichende (starke) Portion Schwefelsäure hinzugefügt und, ob nun die grüne Chromoxydfarbe vorher beim Vermischen mit dem Eisensalze eingetreten oder übersritten worden sei oder nicht, titirt man nun mittelst Chamäleonlösung die überschüssig hinzugefügte Eisenoxydulsalzlösung ab. Trotz der vorherrschenden grünen Färbung tritt die charakteristische violette Farbe beim Neutralisationspunkte mittelst der Chamäleonlösung deutlich sichtbar ein, und man erfährt dadurch, wie viel Eisen noch als Oxydulsalz vorhanden war, mithin auch wie viel Gramme Oxydulsalz oxydirt wurden und daraus endlich den Chromoxydgehalt.

Hat man  $G$  Gramme Chromeisenstein zur Analyse genommen, so wird man nach dem Obigen  $\frac{0.7 G}{0.006096} = 114.83 G$  Cubikcentim. Eisensalzlösung zu nehmen haben, da jeder Cubikcentimeter derselben 0.006096  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  anzeigt. —

Nun sind aber im Chromerze nicht 0.7  $G$  Gr. Chromoxyd, sondern weniger enthalten; nennen wir also  $F$  die Menge in Grammen des direct durch die Chamäleonlösung gefundenen metallischen Eisens und zeigt je 1 Gr. Eisen 0.4535714285 Gr.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  an, so ist der Chromoxydgehalt des Chromits in Grammen ausgedrückt.

$$= 0.7 G - 0.45357 F.$$

Hat man also das Gewicht des angewandten Erzes und das Gewicht des überschüssig zugesetzten Eisens gefunden, so braucht man keine weitere Zahl, um den Chromoxydgehalt zu bestimmen.

## 2. Modification.

Mit der wie oben angegeben vorbereiteten Lösung der Schmelze vermischt man eine unter besonderen Vorsichtsmassregeln dargestellte Eisenchlorürlösung und titirt nur den Ueberschuss des noch unoxydirten Chlorürs mittelst einer titrten Chamäleonlösung. Zu diesem Behufe löst man  $F$  Gramme<sup>2)</sup> gut abgeriebenen und getrockneten Claviersaitendraht in Salzsäure auf, indem man in ein Kölbchen erst concentrirte Salzsäure bringt, diese mit Aether stark überschichtet und dann erst den gewogenen Draht in kleinen Stücken dazuthut, ohne durch Erhitzen die Auflösung zu beschleunigen. Ist diese nun

<sup>1)</sup> Weil der Chromoxydgehalt in den reichsten Chromiten niemals über 60 bis 65 pCt. steigt, gewöhnlich 42—56 pCt. beträgt und man doch absichtlich einen Eisensalzüberschuss anwenden will.

<sup>2)</sup> Es ist selbstverständlich, dass  $F$  wieder nicht grösser zu sein braucht, als um Chromoxyd im Betrage von 0.7 vom Gewichte  $G$  des angewandten Chromits zu ermitteln. 1.5  $G$  Gramme metallisches Eisen sind also vollkommen hinreichend.

erfolgt, so wird der Inhalt des Kölbchens rasch in das die Lösung der Schmelze enthaltende Becherglas geschüttet, mit gekochtem Wasser nachgespült und unter Umrühren Schwefelsäure und noch einmal so viel Wasser zugesetzt. Die Farbe ist jetzt schwach chromgrün. Bringt man nun ohne zu säumen tropfenweise die titrirte Chamäleonlösung hinzu bis zum Eintritt der nicht mehr verschwindenden zwiebelrothen Farbe, so weiss man aus der Anzahl der verbrauchten Cubikcentim. Chamäleonlösung, wie viel metallisches Eisen in Grammen ( $F_1$ ) ausgedrückt überschüssig zugesetzt war, also abzuziehen ist.

Die Zahl  $(F - F_1) \times 0.45357$  giebt also direct die Menge Chromoxyd in Grammen ausgedrückt.

### 3. Modification.

Statt die Chamäleonlösung in die wenn auch in Folge starker Verdünnung schwach grüne Mischung der Chromsäurelösung mit dem überschüssigen Ferrosalz zu bringen, ist das umgekehrte Verfahren ungleich einfacher, wegen der scharfen Aufeinanderfolge und Unterscheidung der Farbenunterschiede.

Füllt man nach erfolgter Mischung und Verdünnung der angesäuerten Lösung der Schmelze mit dem oben erwähnten Ferrosalzüberschusse eine Bürette rasch mit dieser Mischung, tropft sodann aus derselben so lange in eine aus 10 cc. Chamäleonlösung, Wasser und Schwefelsäure bereitete Lösung, bis gerade die violette Farbe verschwunden ist und kennt man den Titer der Chamäleonlösung, wiederholt man ferner zur Controlle diesen Versuch noch einmal mit neuer 10 cc. Chamäleonlösung und misst endlich, nach Feststellung der zur Entfärbung dieser 10 cc. verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter der Mischung, das ganze Volum derselben, so weiss man wieder, wie viel Gramme Eisen in dieser Mischung überschüssig zugesetzt worden waren und mithin wie viel Eisen zur Reduction der Chromsäure verbraucht wurde. Diese Zahl mit 0.45357 multiplicirt, giebt die Menge Chromoxyd in Grammen.

Es ist selbstverständlich, dass nach obigen Methoden auch die Ausführung der volumetrischen Bestimmung des Chroms in lösliche Chromaten sich leicht bewerkstelligen lässt.

In einem folgenden Artikel soll das Ergebniss der Analyse der meisten südeuropäischen Chromeisensteine zusammengestellt werden.

Athen, 15. December 1876.