

THERMOMETRISCHE SCHNELLBESTIMMUNG DES CHROMS

A. HALÁSZ und K. POLYÁK

*Institut für Analytische Chemie der Universität für Chemische Industrie, Veszprém
und Ungarische Optische Werke, Budapest, Ungarn*

(Eingegangen am 7. Mai 1971)

A rapid thermometric method has been developed for the determination of dichromate ions. The method can also be applied in the presence of other oxidizing agents [e.g. Fe(III) in chromium ore analysis]. Hydrogen peroxide was used as reagent which permits the reduction of dichromate ions to chromium(III) without the reduction of Fe(II).

Die thermometrische Bestimmung des Chroms wird meistens durch die Messung der Reaktionswärme von Redoxreaktionen oder Fällungsreaktionen durchgeführt. Die Empfindlichkeit ist bei Fällungsreaktionen viel kleiner als bei den Redoxverfahren, weshalb diese zur Bestimmung von kleineren Mengen nicht geeignet sind. Dichromat-Ionen sind zum Beispiel mit einer Reaktionswärme von $\Delta H_R = -33$ kcal/Mol durch Eisen(II)sulfat in 0.1–0.2 *N* schwefelsaurem Medium reduzierbar [1–3]. Als Reduziermittel wurden auch Ascorbinsäure [2], und Ascorbinsäure-Eisen(II)sulfat gemeinsam verwendet [4]. In alkalischem Medium kann man Chrom(III)-Ionen mit Kaliumpermanganat bestimmen.

Von den weniger empfindlichen Fällungsreaktionen wurden die Niederschläge Ag_2CrO_4 [$\Delta H = -16$ kcal/Mol], BaCrO_4 und PbCrO_4 in alkalischem Medium vorgeschlagen [5–8].

Ziel unserer Arbeit war, eine Bestimmungsmethode auszuarbeiten, in welcher Chromat in Gegenwart anderer reduzierbarer Ionen [hauptsächlich Fe(III)] bestimmt werden kann, wie dies z. B. bei der Analyse von Chromerzen der Fall ist. Hier können gewöhnliche Reduktionsmittel nicht verwendet werden, auch Eisen(II)sulfat nicht, da man meist auch noch den Eisengehalt der Probe bestimmen muß. Wir benutzten Wasserstoffperoxid als Reduziermittel, welches keine reduzierende Wirkung auf andere Komponenten ausübt.

Es ist bekannt, daß in sauren Lösungen Dichromat mit Wasserstoffperoxid zuerst eine blaue Überchromsäure bildet, deren Zusammensetzung verschieden angegeben wird, und welche in wäßrigen Lösungen spontan, unter Sauerstoffentwicklung in Chrom(III) übergeht [9].

Apparatur und Reagenzien

Apparatur: Unsere Messungen wurden mit dem Apparat Directhermom (Ungarische Optische Werke) durchgeführt, der mit Tauchpipetten versehen ist.

Die Versuchslösung (in einem Kunststoffbecher) beträgt immer 200 ml, so ist die Wärmekapazität des Systems konstant. Die Reagenzlösung wird aus der Tauchpipette, nach Ausgleich der Temperatur, mit einem Luftstrom in die Lösung gedrückt. Die Empfindlichkeit des mit dem Thermistor verbundenen Galvanometers kann geregelt werden. Wir benutzten Empfindlichkeitsgrad "2 ×" und "20 ×".

Kaliumchromat-Lösung: 74.58 g p.a. K_2CrO_4 /Liter = 20 g Cr/Liter

Wasserstoffperoxid-Lösung: Es wurde die käufliche Lösung (ungefähr 30%ig) verwendet. Bei niedrigeren Chromkonzentrationen wurde sie mit dem gleichem Volumen verdünnt.

Schwefelsäure: Konzentrierte Schwefelsäure, im Verhältnis 1 : 3 mit Wasser verdünnt.

Experimenteller Teil

Der Ablauf der Reduktion von Cr(VI) durch Überchromsäure zu Cr(III) mit Wasserstoffperoxid braucht eine gewisse Zeit. Die Reaktionswärme ist auch von der Säurekonzentration abhängig.

Wir bestimmten zuerst die nötige Zeit. Zu der 0.06 g Cr/200 ml enthaltenden Lösung, deren Schwefelsäurekonzentration 0.5 N war, gaben wir nach Einstellung des thermischen Gleichgewichtes 2 ml konz. H_2O_2 Lösung. Nach 2 Minuten erreichte das Galvanometer den maximalen Ausschlag und blieb konstant. Das zeigt, daß die Reaktion während dieser Zeit quantitativ abläuft, was auch die grüne Farbe der Lösung bestätigt.

Zur Bestimmung der optimalen Säurekonzentration wurden Versuche mit 0.06 g Cr/200 ml, 2 ml cc. H_2O_2 und verschiedenen Schwefelsäuremengen unternommen. Abb. 1 zeigt, daß eine ca. 0.3 normale Säurekonzentration zum vollständigen Ablauf der Reaktion genügend ist. Bei höheren Konzentrationen ändern sich die Meßwerte kaum. Wir gebrauchten in unseren späteren Versuchen 0.5 N Schwefel-

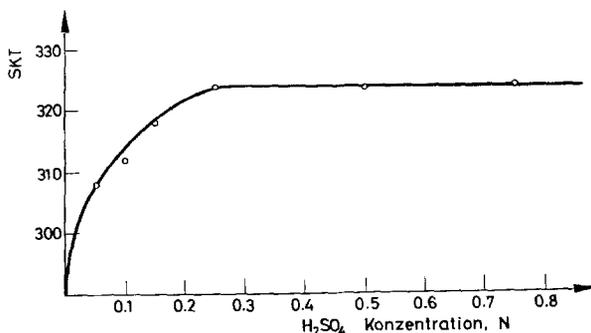


Abb. 1. Abhängigkeit der Reduktion der Dichromat-Ionen von der Säurekonzentration (0.06 g/200 ml Cr, 2 ml cc. H_2O_2)

säure, da so kleinere Schwankungen in der Säurekonzentration das Meßergebnis nicht beeinflussen.

Wir führten auch Versuche in salzsaurem Medium durch. Wir beobachteten einen langsamen Anstieg des Galvanometers nach dem Ablauf der Reaktion, was mit der langsamen Oxydation des Chloridions zu erklären sein dürfte.

Die nötige Zeit und die optimale Säurekonzentration wurde auch mit 1 : 1 verdünntem Wasserstoffperoxid bestimmt. Es wurden dieselben Werte gefunden.

Zur Bestimmung der Verdünnungswärme des Wasserstoffperoxids versetzten wir 200 ml 0.5 N Schwefelsäure mit 2 ml konzentriertem und verdünntem H_2O_2 . Der Ausschlag war praktisch Null.

Aufnahme der Eichkurve

Zu 0–0.05 g Cr entsprechenden K_2CrO_4 -Lösungen in 200 ml Meßkolben, gaben wir 20 ml 1 : 3 verdünnte, auf Zimmertemperatur abgekühlte Schwefelsäure (0.5 N auf das Endvolumen berechnet) und ergänzten die Lösungen mit Wasser. Die Lösung wurde in den Kunststoffbecher des Apparates gegossen, die Tauchpipette mit 2 ml 1 : 1 verdünntem H_2O_2 gefüllt und der Deckel geschlossen. Nach Ausgleich der Temperatur drückten wir die Reagenzlösung mit Luft in den Becher. Der Ausschlag des Galvanometers wurde nach 2 Minuten abgelesen. Empfindlichkeit: "2 ×". Die Eichkurve ist auf Abb. 2 gezeigt. Sie ist zwischen 0–0.05 g Cr/200 ml linear.

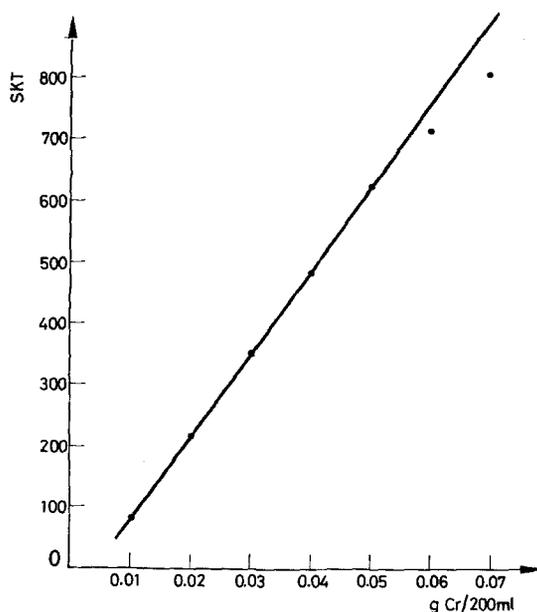


Abb. 2. Eichkurve mit 2 ml 1 : 1 verdünntem Wasserstoffperoxid

Für Chrommengen zwischen 0 und 0.4 g/200 ml benutzten wir 2 ml cc. H_2O_2 als Reagenz und die Empfindlichkeit "20 \times " (Abb. 3).

Es wurde festgestellt, daß die Reaktionswärme der Chromkonzentration proportional ist, wenn man mit einem Reagenzüberschuß von mindestens 50% arbeitet.

Von der Eichkurve und der bekannten Wärmekapazität der Apparatur (gemessen mit Reaktionen von bekannter Wärme) wurde die Reaktionswärme der Reduktion bestimmt: $\Delta H_R = -28.9 \pm 1$ kcal/Mol. (Dieser Wert wurde in der Größenordnung 10^{-2} g Cr/200 ml bei drei verschiedenen Konzentrationen bestimmt.)

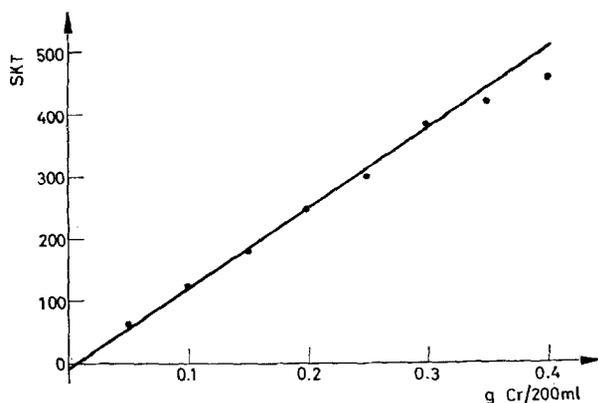


Abb. 3. Eichkurve mit 2 ml cc. H_2O_2

Der Störungseffekt von Eisen(III) und Aluminiumionen wurde untersucht. Tabelle 1 zeigt, daß das Verfahren auch in Gegenwart dieser Ionen gut brauchbar ist. Fe(III) oder Al(III) stören bis zur fünffachen Konzentration nicht. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist, daß die Lösung auch zur Bestimmung der anderen Komponenten [z. B. Fe(III)] brauchbar ist, da man den Wasserstoffperoxidüber-

Tabelle 1

Untersuchung des Störungseffektes von Eisen(III) und Al(III) bei der Bestimmung von Dichromat mit Wasserstoffperoxid (0.02 g Cr/200 ml)

g Fe(III)/200 ml	Skalen- teilungen	Abweichung		g Al(III)/200 ml	Skalen- teilungen	Abweichung	
		Sk. T.	%			Sk. T.	%
0	217	—	—	0	217	—	—
0.015	219	+2	+0.92	0.015	218	+1	+0.46
0.030	222	+5	+2.31	0.030	215	-2	-0.92
0.050	215	-2	-0.92	0.050	221	+4	+1.84

schuß leicht entfernen kann (z. B. durch "Titration" mit Kaliumpermanganat) und so kein stark oxydierender oder reduzierender Stoff infolge der Chrombestimmung in der Lösung bleibt.

Tabellen 2 und 3 zeigen die Reproduzierbarkeit der Methode bei einer kleinen und mittleren Chromkonzentration.

Tabelle 2

Reproduzierbarkeit der Bestimmung bei 0.01 g Cr/200 ml

Skalenteilungen	Abweichung Sk. T.	Fehler %
107	+3	+2.8
106	+2	+1.9
110	+6	+3.6
100	-4	-4.0
105	+1	+0.95
103	-1	-0.97
Durchschnitts- wert: 104		

Tabelle 3

Reproduzierbarkeit der Bestimmung bei 0.04 g Cr/200 ml

Skalenteilungen	Abweichung Sk. T.	Fehler %
484	0	0
482	-2	-0.41
483	-1	-0.21
490	+6	+1.22
491	+7	+1.42
483	-1	-0.21
483	0	0
Durchschnitts- wert: 484		

Wie zu sehen ist, liegt bei 0.01 g Cr/200 ml jeder Meßwert innerhalb von $\pm 4\%$, bei 0.04 g Cr/200 ml innerhalb von $\pm 1.5\%$.

Meßverfahren

Von der zu untersuchenden Chromat- oder Dichromatlösung wird ein 0–0.4 g Cr enthaltendes Volumen in einen 200 ml Meßkolben gebracht, mit 20 ml verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) versetzt, mit Wasser bis zur Marke verdünnt und in den Becher des Apparates Directhermom gefüllt. Die Tauchpipette wird mit

2 ml konzentrierter (30%) oder 1 : 1 verdünnter Wasserstoffperoxidlösung gefüllt, und diese wird nach Ausgleich der Temperatur in die Lösung gedrückt. Der Galvanometer-Ausschlag wird nach 2 Minuten abgelesen und der Chromgehalt aus der Eichkurve bestimmt.

*

Die Verfasser danken Herrn Prof. Dr. J. Inczédy für seine wertvollen Hinweise.

Literatur

1. J. BARTHEL und N. G. SCHMALL, *Z. Anal. Chem.*, 207 (1965) 81.
2. I. SAJÓ, *A Vasipari Kutató Intézet évkönyve*, (1965) 684.
3. I. SAJÓ, *Talanta*, 14 (1967) 203.
4. I. SAJÓ und B. SIPOS, *Z. Anal. Chem.*, 222 (1966) 23.
5. J. JORDAN, J. MEIJER, E. J. BILLINGHAM und J. PENDERGAST, *Nature*, 187 (1960) 318.
6. M. HARMELIN, *Chim. Anal. (Paris)*, 44 (1962) 153.
7. H. A. M. SNELDERS, *Chem. Technik*, 18 (1963) 311.
8. J. BARTHEL, N. G. SCHMALL und K. LENZ, *Z. Anal. Chem.*, 233 (1968) 328.
9. L. GMELIN, *Handbuch der anorganischen Chemie. System-Nr. 52. Teil B.*, Berlin 1962.

RÉSUMÉ — Méthode thermométrique rapide pour le dosage du Cr(VI) en présence d'autres substances oxydantes [par ex. le Fe(III)]. Le peroxyde d'hydrogène utilisé comme réactif réduit le Cr(VI) en Cr(III) sans que le Fe(III) gêne.

ZUSAMMENFASSUNG — Es wurde ein thermometrisches Schnellverfahren zur Bestimmung von Cr(VI) neben anderen reduzierbaren Stoffen [z. B. Fe(III)] ausgearbeitet, wie es z. B. bei der Analyse von Chromerzen der Fall ist. Reagenz ist Wasserstoffperoxid, welches die Reduktion des Chroms ohne Störung des Eisens ermöglicht.

Резюме. — Для определения ионов бихромата разработан быстрый термометрический метод, который можно использовать в присутствии других окисляющих агентов [например, Fe(III)] при анализе хромовых руд. В качестве реагента, позволяющего восстанавливать ионы бихромата в хром (III) без восстановления ионов Fe^{3+} , использована перекись водорода.