

Schnellbestimmung von Kieselsäure und Eisen in Chromerzen

Von H. Grubitsch, Graz

(Aus dem Institut für Anorganisch-Chemische Technologie und Analytische Chemie der Technischen Hochschule, Graz)

(Die nachstehend beschriebene Kieselsäurebestimmung nach der Gelatinemethode verringert die Analysendauer auf etwa 5 Stunden; anschließend kann eine titrimetrische Eisenbestimmung durchgeführt werden, bei welcher die Anwesenheit von Gelatine nicht stört.)

(The determination of contents of silicic acid by the gelatine method reduces the time for the analysis to about 5 hours; a subsequent volumetric determination of iron is not hampered by the presence of gelatine.)

(La détermination de l'acide silicique suivant le procédé à la gélatine que l'auteur décrit ci-après, réduit la durée de l'analyse à cinq heures environ; elle peut être suivie d'un mesurage volumétrique du fer où la présence de la gélatine ne dérange pas.)

Die Standardmethode zur Bestimmung von Kieselsäure (1) (2) (3) in Erzen und Gesteinen durch mindestens 3maliges Eindampfen der salzsauren Lösung benötigt bei sorgfältiger Arbeit einen Zeitaufwand von 2½ — 3 Arbeitstagen.

Auch die Entwässerung und Abscheidung der Kieselsäure durch Abrauchen mit Schwefelsäure bzw. Perchlorsäure ist mit einem Arbeitsgang nicht quantitativ (4), so daß auch bei diesen Bestimmungsmethoden für genaue Analysen ein zeitraubendes mehrmaliges Eindampfen und Abrauchen des Filtrates notwendig ist.

L. Weiß und H. Sieger (5) stellten fest, daß die Kieselsäureabscheidung unter gewissen Bedingungen durch einen Gelatinezusatz rasch und quantitativ erfolgt. Nach den genannten Autoren ist die Säurekonzentration, bei der Fällung der Kieselsäure durch Gelatine erfolgt, wesentlich; sie muß in salzsaurer Lösung über 25 Gew.-% HCl (Fällung bei 60 °C) in salpetersaurer Lösung über 50 Gew.-% HNO₃ (Siedepunkt 120 °C, Fällung bei 50 °C) oder in schwefelsaurer Lösung über 40 Gew.-% H₂SO₄ (Fällung bei 60 °C) betragen. Die Lösung ist zunächst bei den angegebenen Säurekonzentrationen 15 Minuten zu kochen, dann ist Säure bzw. Wasser zuzusetzen, damit die vorgeschriebene Konzentration wieder erreicht wird. Nach nochmaligem kurzem Aufkochen läßt man auf die vorgeschriebene Temperatur abkühlen und fällt unter heftigem Umrühren tropfenweise mit 5 ml einer 2 %igen Gelatinelösung. Man filtriert nach dem Abkühlen (frühestens nach ½ Stunde) und wäscht mit einem Waschwasser, das 10 ml HCl und 5 ml 1 %ige Gelatinelösung pro Liter enthält.

Nach eigenen Versuchen konnten bei Chromerzen aus salzsauren Lösungen nach obiger Vorschrift (5) keine quantitativen SiO₂-Fällungen erhalten werden. Als weitere Übelstände dieser Methode werden das sehr unangenehme Arbeiten mit der hochkonzentrierten Salzsäure (auch Salpetersäure) und die Schwierigkeit des Veraschens der salzsäurehaltigen Filterpapiere empfunden. Die Testanalysen waren durchwegs zu niedrig; die Waschwässer durch Kieselsäure stark getrübt.

Es wurde daher auf die Arbeiten von L. Weiß (6), M. Geigenmüller (7) und H. Biltz (8) zurückgegriffen, bei welchen die Kieselsäureabscheidung aus schwefelsaurer Lösung erfolgt.

Im Nachfolgenden wird die für Chromite ausgearbeitete Analysenvorschrift angegeben.

Analysenvorschrift

0,5 — 1 g der feinstgepulverten Probe wird mit 5 — 10 g Natrium-Peroxyd und 5 — 10 Plätzchen NaOH 15 Min. im Nickeltiegel bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen. Man stellt den durch vorsichtiges Eintauchen des Tiegelbodens in Wasser abgekühlten Tiegel in ein 600 ml Becherglas, bedeckt dieses mit einem Uhrglas und spritzt bei aufgesetztem Uhrglas etwa 20 ml Wasser mit der Spritzflasche in den Tiegel. Die Schmelze löst sich unter Aufbrausen rasch auf. Der Tiegel wird mit möglichst wenig Wasser abgespült und herausgenommen. Dann werden bei aufgelegtem Uhrglas 60 ml Schwefelsäure (1 : 1) vorsichtig zugesetzt. Man erhitzt am Drahtnetz bis sich alles klar gelöst hat, fügt sodann 1 ml Perhydrol tropfenweise zur Reduktion der Chromsäure zu und kocht die Lösung bei eingestelltem Glasstab und halb aufgelegtem Uhrglas mit starker Flamme ein, bis sich gelatinöse Kieselsäure an den Glaswandungen abzuscheiden beginnt (15 — 20 Min.). Sodann verdünnt man auf 100 ml, so daß die Schwefelsäurekonzentration zwischen 35 und 50, am besten 45 Gew.-% beträgt, läßt auf 65 °C abkühlen (Thermometer!) und setzt unter starkem Umschwenken 5 ml heiße 2 %ige filtrierte Gelatinelösung zu. Man läßt 1 Stunde abstehen und filtriert kalt durch ein Schwarzbänderfilter, wäscht zunächst 6mal mit einem Waschwasser, welches in 500 ml W. 10 ml Schwefelsäure und 10 ml 2 %ige Gelatinelösung enthält, wechselt sodann das Auffanggefäß und wäscht noch 2—3mal mit einem Waschwasser nach, das 500 ml Wasser 10 ml HNO₃ und 10 ml 2 %ige Gelatinelösung enthält. Die salpetersauren Waschwässer werden verworfen. Will man im Filtrat keine nachfolgende Eisenbestimmung (mittels des Cadmiumreduktors (9)) durchführen, so kann man direkt 5—6mal

Beleganalysen

Probe Nr.	Standard-Methode	Gelatine-Methode	
	Roh-SiO ₂	Roh-SiO ₂	Rein-SiO ₂
40443	13,38; 13,44; 13,41 Mittel 13,41 ± 0,02	13,80; 13,95; 13,92; 13,70	13,64; 13,65; 13,49; 13,62 Mittel 13,60 ± 0,05
41324	5,25; 5,37; 5,37; 5,44 Mittel 5,36 ± 0,05	5,35; 5,32; 5,44; 5,40 Mittel 5,38 ± 0,04	5,33; 5,31; 5,36; 5,28 Mittel 5,32 ± 0,025
41347	1,83; 1,85; 1,85; 1,84 Mittel 1,84 ± 0,01	1,92; 1,93; 2,00; 2,11	1,81; 1,80; 1,81; 1,80 Mittel 1,805 ± 0,005

mit dem salpetersäurehaltigen Waschwasser waschen. Die Reinkieselsäure wird in üblicher Weise durch Konstantglühen bei 1000 °C, Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure bestimmt. Der Rückstand ist so klein, daß man ihn gewöhnlich vernachlässigen kann. Für sehr genaue Analysen schmilzt man ihn mit Kaliumpyrosulfat und fügt die Lösung zum Filtrat, in dem die Eisenbestimmung durchgeführt wird. Auf zwei Fehlerquellen sei hingewiesen:

Fällt man die klare Lösung (aus der sich noch keine gallertartige Kieselsäure abgeschieden hat) bzw. Lösungen, die Dichromation enthalten, mit Gelatine, so erhält man zu niedrige Ergebnisse, wobei gleichzeitig größere Mengen von Chrom in der Kieselsäure okkludiert sind.

Wie man aus obigen Beleganalysen ersieht, gibt die Gelatinemethode Werte, die etwa um 1,4 % gegenüber jenen der Standardmethode schwanken; die Analysendauer beträgt etwa 5 Stunden gegen 2½ bis 3 Arbeitstagen bei der Standardmethode.

Zur Eisenbestimmung verdünnt man das Filtrat (ohne dem salpetersäurehaltigen Waschwasser) auf etwa 300 ml und reduziert das Eisen im Cadmiumreduktor.

Die im Cadmiumreduktor zu verwendende Säurekonzentration kann zwischen 5 und 15 Gew.-% Schwefelsäure betragen; man wählt zweckmäßigerweise 10 Gew.-% Schwefelsäure entsprechend der oben angegebenen Verdünnung. Man titriert das FeII mit 0,1 n KMnO₄-Lösung mit 3 Tropfen 0,025 m Ferroinlösung als Indikator. Die Gelatine stört weder bei der Reduktion noch bei der Titration. Der Farbumschlag von grau oder graugrün auf reingrün ist sehr scharf und gut zu sehen. Auf die Wiedergabe von Testanalysen der Eisenbestimmung wurde verzichtet, da die Genauigkeit dieser Titration bekannt ist.

Zusammenfassung

Es wird eine Schnellmethode zur Bestimmung von Kieselsäure in Chromiten beschrieben, die bei einer

Arbeitsdauer von etwa 5 Stunden Werte ergibt, die auf etwa 1—1,4 Fehler % mit den Werten der Standardmethode übereinstimmen. Die Kieselsäurebestimmung läßt sich leicht mit titrimetrischen Eisenbestimmungen kombinieren.

Summary

Description of a rapid analysis for the determination of silicic acid in chromites; within about 5 hours the results are available with a limit of error of 1—1,4 % from the results obtained by the standard methods. This determination of silicic acid can readily be combined with the volumetric method for determination of iron.

Résumé

L'auteur décrit une analyse rapide pour déterminer l'acide silicique dans des chromites permettant d'obtenir des résultats dans cinq heures; ces résultats s'approchent des valeurs obtenues à l'aide des méthodes standard d'une limite d'erreur de 1 à 1,4 %.

Literaturverzeichnis

1. Willard, H. H., N. Furman, Grundlagen der quantitativen Analyse. Übersetzt von H. Grubitsch, Springer, Wien 1950, S. 289.
2. Hillebrand, W. F., G. E. F. Lundell, H. A. Bright, J. I. Hoffmann. Applied Inorganic Analysis 2nd Ed. Wiley, New York 1953, S. 804, 855 ff.
3. Mellor, I. W., H. V. Thompson. A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis 2. Ed. London 1938, S. 147 ff.
4. Zif. 2), S. 862, Fußnote 92.
5. Weiß, L., H. Sieger, Z. anal. Chem. 119 (1940), S. 245-80.
6. Weiß, K. L., Arch. Eisenhüttenwes. 15 (1941), S. 131.
7. Geigenmüller, M., Aluminium 24 (1942), S. 178.
8. Biltz, H. u. W., Ausführung quantitativer Analysen. S. Hirzel, Zürich 1947, S. 282.
9. Treadwell, F. P., u. W. D. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II. Quantitative Analyse, 11. Auflage, Deuticke Wien 1946, S. 524.