

348. Edgar F. Smith: Zersetzung von Chromeisenstein mittelst des elektrischen Stromes.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Vor zwei Jahren erwähnte ich¹⁾, dass ein inniges Gemenge von Chromeisenstein und geschmolzenem Kali durch Einleiten des elektrischen Stromes zersetzt und das darin enthaltene Chromoxyd in lösliches chromsaurer Kali verwandelt wird.

Einzelheiten über die angestellten Versuche wurden zur Zeit nicht veröffentlicht, da sich Schwierigkeiten einstellten, welche ein eingehenderes Studium des Gegenstandes nothwendig machten.

Die ersten Versuche wurden mit Zuhülfenahme eines Stromes von einem Ampère angestellt. Die Oxydation des Minerals war anscheinend nach 15 Minuten beendet; — der Wunsch jedoch, durch Vergrößerung des verwandten Stromes Zeit zu ersparen, führte mich auf eine falsche Fährte, und viele erfolgreiche wie auch erfolglose Zersetzungen wurden gemacht, bevor Verhältnisse festgestellt werden konnten, unter denen sich befriedigende Resultate einstellen. Unter Anderem ergab sich, dass ein starker Strom hauptsächlich auf die im Erze enthaltenen Eisenoxyde und das verwandte Kali einwirke, und dabei grössere oder kleinere Mengen der betreffenden Metalle abgeschieden werden. Der eben erwähnte Vorgang scheint nach theilweiser Zersetzung des Minerals einzutreten, sodass stets etwas Chromeisenstein unzersetzt zurückbleibt.

Ohne auf eine nähere Auseinandersetzung der zahlreichen Abänderungen einzugehen, welche zur Sicherung des Erfolges in dem Verfahren getroffen wurden, will ich in Folgendem kurz die Methode andeuten, welche nach wiederholten Versuchen gute Resultate gab.

Oxydations-Methode: 30—40 g kaustisches Kali werden in einem Nickeltiegel von $1\frac{7}{8}$ Zoll Höhe und 2 Zoll Weite zum Schmelzen gebracht und solange gelinde erhitzt, bis der Ueberschuss an Wasser verdampft ist. Der Tiegel wird dann auf einen schweren Kupferdrahtring gestellt, welcher mit der Anode einer Batterie in Verbindung steht²⁾.

Während der Zersetzung wird der Tiegel ununterbrochen durch eine kleine Flamme gelinde erwärmt. Das auf einem Uhrglase abgewogene Mineral wird alsdaun mit einem Kameelhaarpinsel vorsichtig auf das flüssige Kali gebracht, der Tiegel mit einem durchlöchernten Uhrglase bedeckt und der an der Kathode der Batterie angebrachte

¹⁾ Journal of the Franklin Institute, April 1889; diese Berichte XXII 1019.

²⁾ Eine Abbildung des für diesen Zweck hergestellten Apparates findet sich in »Berichte« XXIII, 2276; Journal Franklin Institute 130, 145; und auf Seite 111 der »Elektrolytischen Analyse« des Verfassers.

Platinstab in die geschmolzene Masse hinabgelassen. Dadurch ist der Strom hergestellt. Theile der geschmolzenen Masse werden gegen die Unterseite des Uhrglases geschleudert, jedoch sammelt sich die Flüssigkeit bald in Tropfen, fällt in den Tiegel hinab und giebt auf diese Weise etwaige Spuren von Erz, welche anfänglich von der Flüssigkeit durch Platzen der Gasblasen emporgeschnell wurden, an dieselbe zurück.

Die Erfahrung lehrt, dass es sich empfiehlt, den Tiegel selbst zur Anode zu machen. Bevor man jedoch den Strom endgültig unterbricht, sollte derselbe mittelst eines Commutators, welcher nebst einem Kohlrausch-Amperometer stets in den Strom eingeschaltet bleibt, gewendet werden. Dies ist nothwendig, weil sich auf der Kathode metallisches Eisen niederschlägt, welches Erztheilchen enthält und diese dem Oxydationsprocess entzieht. Durch Wenden des Stromes werden diese Erztheilchen befreit und oxydationsfähig gemacht.

Die bei einer Analyse verwandte Mineralmenge mag zwischen 0.1 und 0.5 g variiren. Das zur Oxydation verwendete Erz sollte ganz fein zerrieben werden. Bei den angestellten Versuchen wurde das Erz jedoch niemals in so feiner Vertheilung verwandt, wie sie zur Erlangung vollständiger Zersetzung bei Anwendung anderer Methoden vorgeschrieben ist.

Der bei der elektrolytischen Oxydation angewandte Strom sollte ein Ampere nicht übersteigen, d. h. für die oben angegebene Erzmenge. Was die zur Oxydation nothwendige Zeit anbetrifft, so bleibt nur zu bemerken, dass der vierte Theil des Erzes unzweifelhaft in 15 Minuten zersetzt wird, die Einwirkung des Stromes auf die Dauer von 30—40 Minuten jedoch zur Erreichung vollständiger Zersetzung anzurathen ist. Viel hängt von der Widerstandsfähigkeit der zur Analyse vorliegenden Probe ab. Chromerze variiren in dieser Beziehung sehr; es ist dies eine Schwierigkeit, welche bei Anwendung irgend einer Methode überwunden werden muss. Eine halbe Stunde zum wenigsten sollte daher für die Ausführung einer Oxydation nach dieser Methode gestattet sein.

In dem Grade, wie die Zersetzung fortschreitet, nimmt das geschmolzene Kali eine tiefer gelbe Farbe an; der Theil, welcher sich an den Tiegelrand und das Uhrglas hinaufzieht, sieht Blumenkohl ähnlich.

Der Strom mag nun unterbrochen werden. Wenn dies geschehen, hebe man den Platinstab (die Kathode) aus der Flüssigkeit, entferne das Uhrglas vorsichtig mit einer Nickelzange vom Tiegel, spüle die untere Fläche des Uhrglases mit Wasser ab und sammle das Wasch-

wasser in einem Becherglase. Sodann hebe man den Tiegel von dem Kupferdrahringe und stelle ihn zum Kühlen auf eine Marmorplatte. Die Platin-Kathode sollte ebenfalls mit Wasser abgewaschen werden. Dieselbe erscheint schwarz in Folge des Niederschlages von metallischem Eisen, welcher sich darauf gebildet hat.

Ich habe es für rathsam befunden, diesen Niederschlag in verdünnter Salzsäure aufzulösen, um mich zu überzeugen, dass unzersetztes Erz in demselben nicht vorhanden ist.

Ist der Tiegel erkaltet, so bringe man ihn in ein Becherglas von etwa 300 ccm Gehalt, übergiesse mit Wasser und digerire auf einer warmen Eisenplatte. Nach wenigen Minuten löst sich der Inhalt des Tiegels vollständig auf und der Tiegel selbst kann alsdann aus der Flüssigkeit entfernt werden. Diese enthält ausser einem Ueberschuss an Kali, Kaliumaluminat, Silikate, mangansaure und chromsaure Salze u. s. w. Der suspendirte unlösliche Theil besteht hauptsächlich aus Eisenoxyd.

Nachdem man die alkalische Lösung eine Zeit lang auf einer Eisenplatte erwärmt hat, wird der unlösliche Theil abfiltrirt und mit kochendem Wasser gründlich ausgewaschen. Das Gefäss, welches die löslichen Salze enthält, wird nun bei Seite gestellt und der in Wasser unlösliche Theil mit warmer Salzsäure behandelt. Derselbe muss sich völlig lösen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Sollte dies nicht der Fall sein, so war die Zersetzung unvollständig.

In den später angeführten Analysen lösten sich die zurückgebliebenen Oxyde, nach Behandlung der Schmelze mit Wasser, vollständig in warmer Salzsäure auf.

Bestimmung des Chroms. Dasselbe kann in dem gelben alkalischen Filtrat entweder durch Gewichtsanalyse oder volumetrisch bestimmt werden. Bei den letzten Bestimmungen bediente ich mich ausschliesslich der volumetrischen Methode. Zu diesem Zwecke wurde die chromsaure Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und eine abgewogene Menge von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak zugesetzt. Ein Ueberschuss des letzteren wurde durch eine Normallösung von doppelt chromsaurer Kalilösung bestimmt. Kalium-Eisencyanid diente als Reagens. In mehreren Fällen wurde der Ueberschuss an Oxydulsalzen mit übermangansaurem Kalilösung bestimmt, diese Methode jedoch aufgegeben, da die Endreaction nicht mit genügender Genauigkeit festgestellt werden konnte. Ich bin überzeugt, dass es dem Analytiker bei Anwendung der volumetrischen Methode gelingen wird, die Zersetzung eines Chromerzes, sowie die Bestimmung des Chromgehaltes desselben in einer Stunde auszuführen. Mehrere Tiegel können durch

denselben Strom verbunden und eine Reihe von Bestimmungen nach dieser Methode ebenso schnell und genau gemacht werden als nach irgend einer anderen.

Resultate:

I.	0.1080 g	Chromeisenstein	gaben	51.77 pCt.	Cr_2O_3 .
II.	0.4787 »	»	»	51.55 »	» »
III.	0.2729 »	»	»	51.23 »	» »
IV.	0.1085 »	»	»	51.74 »	» »
V.	0.4184 »	»	»	52.02 »	» »

Eine Probe desselben Erzes gab nach Dittmar's Zersetzungsmethode 51.70 pCt. Cr_2O_3 .

Von einer zweiten durch den Strom zersetzten Probe Chromeisenstein gaben:

I.	0.1515 g	Chromeisenstein	48.01 pCt.	Cr_2O_3 .
II.	0.2029 »	»	48.34 »	» »
III.	0.3174 »	»	48.21 »	» »
IV.	0.2071 »	»	48.38 »	» »

Eine Probe dieses Erzes wurde nach Dr. Genth's Methode zersetzt und das Chromoxyd nach der Gewichtsanalyse bestimmt; sie gab 48.50 pCt. Cr_2O_3 .

Von einer dritten Sorte Chromeisenstein, von schwacher Farbe, gaben, nachdem das Erz pulverisirt worden war:

I.	0.2012 g	Chromeisenstein	32.00 pCt.	Cr_2O_3 .
II.	0.2130 »	»	31.44 »	» »

Eine Bestimmung mittelst Gewichtsanalyse gab nach Zersetzung gemäss der Methode von Dr. Genth 31.90 pCt.

Von einer vierten Varietät Chromeisenstein ergaben, nach Zersetzung durch den Strom:

I.	0.2295 g	Chromeisenstein	42.20 pCt.	Cr_2O_3
II.	0.2225 »	»	41.70 »	» »

Nach Dr. Genth's Methode ergaben sich 41.30 pCt. Cr_2O_3 und nach Dittmar's Methode 41.98 pCt. Cr_2O_3 .

Zum Schluss möchte ich Hrn. D. C. Wallace für das Geschick und die Sorgfalt Anerkennung zollen, mit denen er die zahlreichen Oxydationen leitete, deren Ausführung ich vor Veröffentlichung der in dieser Mittheilung enthaltenen Resultate als nothwendig erachtete.