

111. W. W. Ipatiew jun. und M. N. Platonowa: Oxydation von Chromhydroxyd und Chromeisenstein durch Luft-Sauerstoff in Gegenwart von Alkali.

[Aus d. Staatl. Hochdruck-Institut, Leningrad.]
(Eingegangen am 10. Juli 1931.)

Chromoxyd geht bekanntlich beim Glühen an der Luft in Verbindungen des 6-wertigen Chroms über, indem es Chromsäure-anhydrid liefert. Es erschien lohnend, diese Reaktion in wäßriger Lösung bei niedrigeren Temperaturen zu verfolgen. Bei vorbereitenden Versuchen zeigte sich, daß die Oxydation am vorteilhaftesten in Gegenwart von Alkali verläuft¹⁾. Da 3-wertiges Chrom auch im natürlichen Chromeisenstein auftritt, so erschien es interessant, auch für dessen Oxydation die Bedingungen zu ermitteln. Die ganze Arbeit wurde deshalb in zwei Teile zerlegt: im ersten wurden die Bedingungen zur Oxydation des Chromhydroxyds ermittelt, im zweiten die zur Oxydation des Chromeisensteins.

I. Teil.

Aus vorbereitenden Versuchen ergab sich, daß die Oxydation zu Chromsäure in Gegenwart von Alkali unter Sauerstoff-Druck bei 300° leicht vor sich geht. Eine so hohe Temperatur ist jedoch hierfür gar nicht erforderlich, denn, wie sich später ergab, tritt die Reaktion auch bei 200° ein. Als wichtigster Faktor erwies sich das Medium, in dem sich die Reaktion vollzieht (richtiger die Wasserstoff-ionen-Konzentration). Bekanntlich hängt das Oxydations-Potential der Chromsäure stark ab von der Wasserstoff-ionen-Konzentration, wobei deren Vergrößerung ein positives Potential erzeugt. Da nun beim Verlauf der Reaktion $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_4^{''} + 4\text{H}^+$ infolge der Bildung von Chromsäure die Wasserstoff-ionen-Konzentration größer wird, so wird auch das Potential der Chromsäure stärker positiv. Betrachtet man das Potential des Sauerstoffs, so erhellt, daß sich die freie Energie des Prozesses verringern wird. Es wird ein Zeitpunkt kommen, in dem $\Delta F = 0$ wird und der Prozeß zum Stillstand kommt. In dem Maße der Annäherung an die Gleichgewichts-Konzentration nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit gewöhnlich ab. Dies wird auch zur richtigen Zeit bei der Oxydation des Chromhydroxyds beobachtet. Aus den weiteren Versuchen wird ersichtlich werden, daß die Reaktion in saurem Medium nicht stattfindet. Die Oxydation des Chromhydroxyds verläuft aber auch ohne freies Alkali in einer Lösung von K_2CrO_4 , wobei sich $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bildet. Dann ist freilich die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend geringer. Anscheinend ist die Erhöhung der freien Energie mit größerer Reaktionsgeschwindigkeit verbunden. Die Reaktion verläuft auch in Sodälösung, jedoch bedeutend langsamer als in ätzalkalischer. Dies bestätigt noch die Voraussetzung, daß die Reaktion leichter in Gegenwart einer möglichst geringen Wasserstoff-ionen-Konzentration vor sich geht. Gut findet die Oxydation nur in Gegenwart von Luft-Sauerstoff und Alkali statt, nicht aber in Gegenwart von Alkali ohne Sauerstoff. Die oxydierende Wirkung von Wasser allein ist hier unzureichend. Mit Wasser in neutraler Lösung, ohne Anwendung von Alkali, vollzieht sich die Reaktion, wenn überhaupt, so nur in unbedeutendem Grade:

¹⁾ vergl. hierzu Ipatiew, Muromzew, B. 60, 1982 [1927].

in diesem Falle bringt die geringe Menge der gebildeten Chromsäure resp. die Höhe der Wasserstoff-ionen-Konzentration die Reaktion bald zum Stehen.

Die Oxydation des Chromhydroxyds durch Luft-Sauerstoff wurde in Gegenwart von Alkali in einer Ipatiew-Bombe durchgeführt. Fast alle Versuche wurden mit eingepreßter Luft von 100 Atm. Druck, entsprechend 20 Atm. Sauerstoff, vorgenommen. Die angewandte Alkalimenge wurde bei einigen Versuchen auf das erwartete K_2CrO_4 , bei anderen auf $K_2Cr_2O_7$ berechnet; bei weiteren Versuchen wurde ein Alkali-Überschuß oder auch überhaupt kein Alkali angewandt, sondern K_2CrO_4 -Lösung. Wie aus Tabelle I hervorgeht, vollzieht sich die Oxydation des Chromhydroxyds vollständig im Verlauf von 18 Stdn., und zwar nicht nur, wenn die zur Bildung von K_2CrO_4 erforderliche Menge Kali angewandt wird, sondern auch bei Anwendung von weniger Kali; falls man z. B. nur die zur Bildung von $K_2Cr_2O_7$ berechnete Menge KOH anwendete, wurde das Chromhydroxyd doch quantitativ zu Bichromat oxydiert. Erniedrigung der Temperatur verzögert die Reaktion; ohne Sauerstoff-Druck geht sie überhaupt nicht vor sich.

Tabelle I.

Nr. des Versuchs	Cr(OH) ₃ in g	Äquiv. KOH auf K_2CrO_4 ber.	Temperatur	Druck (bei 20°)	Dauer in Stdn.	Ausbeute %	Anmerkungen
1	10	2	300°	100	18	100	Gelbe Flüssigkeit
2	10	2	300°	100	18	96.5	
3	10	0.5	300°	100	18	95	$K_2Cr_2O_7$ -Lösung erhalten
	10	1.0	200°	100	48	96	
	10	1.0	200°	85	24	7	
10	8.3	{ 100 ccm $n/1$ -Kali	300°	0	30	—	Keine Oxydation
13	8.3	{ 100 ccm Wasser	300°	100	24	6.5	

In reinem Wasser vollzieht sich der Vorgang anscheinend bis zum Auftreten saurer Reaktion, worauf er stehen bleibt.

Tabelle II.

Nr. des Versuchs	Cr(OH) ₃ in g	Äquiv. K_2CrO_4 auf $K_2Cr_2O_7$ ber.	Temperatur	Druck (bei 20°)	Dauer in Stdn.	Ausbeute %	Anmerkungen
4	8.3	1	300°	100	20	74.5	
5	8.3	1	300°	100	17	56.9	
6	8.3	1	300°	100	16	50	
8	8.3	0.5	300°	100	24	50	
9	8.3	{ $n/1$ - $K_2Cr_2O_7$ -Lösung	300°	100	24	—	keine Oxydation
11	8.3	{ $n/1$ - $K_2Cr_2O_7$ -Lösung	300°	100	24	—	keine Oxydation

Um die Veränderung der Geschwindigkeit in Abhängigkeit vom Medium zu verfolgen, wurden die Versuche der Tabellen II und III angestellt. Wie aus

II hervorgeht, gelingt die Oxydation von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ durch Luft auch ohne Alkali in reiner K_2CrO_4 -Lösung, freilich mit viel geringerer Geschwindigkeit. Die Versuche zur Oxydation von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung gaben keine positiven Ergebnisse; unter den angewandten Bedingungen (eiserne Wandungen des Autoklaven) geht die Reaktion nicht vonstatten. Bei der erheblichen Wasserstoff-ionen-Konzentration in der $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung tritt anscheinend ein Gleichgewicht ein zwischen dem Oxydationspotential des Chroms und dem Potential des Sauerstoffs in der entsprechenden Lösung; außerdem oxydiert vielleicht die freie Chromsäure die Wandungen des Autoklaven. Um den Einfluß des Mediums auf die Oxydationsgeschwindigkeit eingehender zu verfolgen, wurden folgende Versuche angestellt: in einer Versuchsreihe wurde eine bestimmte Konzentration an Kalium-Ionen festgehalten, während die der Ionen $(\text{OH})'$ und $(\text{CrO}_4)''$ variiert wurde; vergl. Tabelle III: Die Kalium-ionen-Konzentration betrug durchweg 4-n., während die der Hydroxyl-Ionen von 0 bis 4-n. zunahm. Der Verminderung der Hydroxyl-ionen-Konzentration entsprechend, erhöhten wir die der Chromat-Ionen. Die Summe der Konzentrationen von KOH und K_2CrO_4 betrug also immer 4. Damit sich während des Versuchs die Konzentrationen in der Lösung möglichst wenig änderten, wurde bei allen Versuchen relativ sehr wenig $\text{Cr}(\text{OH})_3$ genommen, so daß — selbst unter Voraussetzung eines quantitativen Übergangs von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in Chromat — die betreffenden Konzentrationen sich höchstens um 0.1-n. ändern konnten. Bei allen Versuchen betrugen die Temperatur 300° , der Luftdruck 100 Atm. und die Versuchsdauer 24 Stdn.

Tabelle III.

Konzentration	Oxydiert g	Oxydiert in %
4-n. K_2CrO_4	0.0151	14
3-n. K_2CrO_4		
1-n. KOH	0.0534	46.71
2-n. K_2CrO_4		
2-n. KOH	0.0457	88.68
1-n. K_2CrO_4		
3-n. KOH	0.100	92.78
4-n. KOH	0.1035	95.92

Wie aus Tab. III hervorgeht, fällt die Reaktionsgeschwindigkeit schnell mit der Verminderung der Hydroxyl-ionen-Konzentration, obgleich, wie erwähnt, die Reaktion auch in Gegenwart von K_2CrO_4 vor sich geht.

II. Teil.

Bei der Behandlung des Chromeisensteins haben wir anfänglich nach derselben Methode gearbeitet wie beim Chromhydroxyd. Chromeisenstein mit 38% Cr wurde bis zur Korngröße von 0.1 mm zermahlen. Da Vorversuche zeigten, daß unter den obigen Bedingungen die Reaktion äußerst langsam fortschreitet, wurde zu weiteren Versuchen die rotierende Bombe benutzt, in der das Pulver ordentlich mit der Flüssigkeit vermischt werden und mit der gasförmigen Phase in Berührung treten kann. Tabelle IV zeigt, daß unter diesen Bedingungen die Reaktion besser fortschreitet und bis zu 60% des im Chromeisenstein vorhandenen Chroms oxydiert werden können.

Tabelle IV.

Nr.	Chrom Eisenstein	Zusammensetzung der flüssigen Phase	Temp.	Ausbeute in % des angew. Cr	Dauer in Stdh.
4	20.65 g	Alkali-Überschuß 1 1/2-fach, ber. auf K_2CrO_4	200—220°	46.1	48
5	20.00 g	desgl.	250°	58.7	48
6	20.00 g	Alkalimenge, ber. auf K_2CrO_4	260°	40	48
7	20.00 g	100 ccm K_2CrO_4 -Lsg.	260°	keine Oxyd.	48
8	10.00 g	Alkalimenge 1/3 der für K_2CrO_4 nötigen	250°	24	72

Die Oxydation des Chroms im Chromeisenstein vollzieht sich mithin viel langsamer als die des Chromhydroxyds; sie wird beschleunigt durch erhöhte Temperatur und Gegenwart eines Alkali-Überschusses. In K_2CrO_4 -Lsg. findet keine Oxydation statt.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. W. N. Ipatiew unsern Dank auszudrücken für seinen wertvollen Rat und die Unterstützung bei der Bearbeitung des gegebenen Themas.

112. W. W. Ipatiew jun. und W. P. Teodorowitsch: Zur Theorie der Verdrängung der Metalle durch Wasserstoff unter Druck, II. Mitteil.: Abscheidung der Metalle der 5. Gruppe aus den Lösungen ihrer Chloride unter Druck.

(Eingegangen am 14. Juli 1931.)

In der ersten Mitteilung unter dieser Überschrift¹⁾, sowie in weiteren besonderen Arbeiten²⁾ sind genau die Bedingungen geschildert worden, unter denen Antimon, Arsen und Wismut aus den Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff unter Druck verdrängt werden.

Die vorliegende Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, in Ergänzung früherer Veröffentlichungen^{1), 2)} bezüglich der Elemente Antimon, Arsen und Wismut aufzuklären: 1) wie sie sich bei gleichzeitiger Verdrängung nebeneinander durch Wasserstoff unter Druck zueinander verhalten; 2) ob es möglich ist, sie mittels komprimierten Wasserstoffs voneinander zu trennen; 3) welche relative Stellung sie in der Spannungsreihe einnehmen. Hierbei kamen zwei Methoden zur Anwendung: Bei der ersten wurden die Versuche in einer gewöhnlichen Ipatiewschen Bombe angesetzt; für einen Versuch wurden jedesmal 20 ccm Flüssigkeit genommen, in welcher das eine oder andere Salz oder eine Mischung beider gelöst wurde. Bei der anderen Arbeitsweise wurden die Lösungen während der Druck-Reaktion turbiniert. Im zweiten Falle war die Menge der Lösung bedeutend größer,

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **63**, 537 [1931].

²⁾ B. **64**, 1951, 1959, 1964 [1931].