

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Beitrag zur Autoxydation von Chromitlösungen

Von Fr. Hein und O. Stumm

(Eingegangen am 14. August 1936)

Gelegentliche Versuche hatten gezeigt, daß Suspensionen von subl. CrCl_3 in Laugen bei inniger Durcharbeitung mit Sauerstoff (Luft) Chromat bilden. Dies deckte sich mit analogen Beobachtungen an Cr_2O_3 -Hydrat-Solen und regte dazu an, die bei gewöhnlicher Temperatur und üblichem Druck sehr langsam verlaufende Reaktion durch geeignete Zusätze zu aktivieren, zumal aussichtsreiche Ansätze in einer Arbeit von Antony und Paoli¹⁾ vorlagen. Außerdem war auf Grund der energetischen Daten anzunehmen, daß die Oxydationen des 3-w. Chroms durch mol. O_2 exotherm verlaufen müssen²⁾. Es wurden daraufhin Versuche durchgeführt, die in ihren Ergebnissen nicht ganz unwesentlich erscheinen und daher hier mitgeteilt werden.

Das Substrat war in allen Versuchen frisches Chrom-(3)-oxyd-Hydrat, das in Kalilauge variabler Konzentration dispergiert war. Diese im wesentlichen Sole³⁾ darstellenden Gemische wurden ausschließlich bei Zimmertemperatur und unter Atmosphärendruck mit Luft bzw. Sauerstoff in Gegenwart geeignet erscheinender Wirkstoffe geschüttelt. Als Aktivatoren wurden einmal Hydroxyde bzw. -Oxyde mehrwertiger Metalle benützt, zum andern solche Metalle bevorzugt, die verhältnismäßig edel sind und damit die Möglichkeit bieten, den primär locker fixierten Sauerstoff auf den Acceptor zu übertragen.

Bei der Mehrzahl der Versuche wurde mit konstantem Luft- bzw. Sauerstoffvolum gearbeitet und dabei das Ausmaß der Reaktion durch

¹⁾ Gazz. chim. ital. **32** I, 518 (1902).

²⁾ J. Koppel, Abegg IV, 1. Abt. 2, 289.

³⁾ Durch Eintragen von grünen $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen in überschüssige Kalilauge; Lösungszustand abhängig von der Laugenkonzentration!

jodometrische Titration des gebildeten Chromates ermittelt¹⁾; in anderen Fällen führten wir die Umsetzungen in einer Paalschen Schüttelapparatur durch, wobei die aufgenommene Sauerstoffmenge auch volumetrisch kontrolliert werden konnte.

Schüttelgeschwindigkeit 2 volle Schwingungen je Sekunde, Amplitude 12 cm; Inhalt der Ente 250 ccm. Gemischvolumen 40—80 ccm. Die anfänglich durchweg schneller verlaufende Reaktion wurde als beendet angesehen, wenn binnen 3 Stunden weniger als 0,1 ccm Sauerstoff aufgenommen wurde.

Die Laugenkonzentration wurde im allgemeinen höher gehalten als dies bei Antony und Paoli geschah (0,885 m). Anlaß war die Überlegung, daß so die Umsetzung $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 5 \text{OH}' + 3 \text{F} \longrightarrow \text{CrO}'_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ energetisch begünstigter ist. Vgl. auch Anm. 2, S. 1.

Die wichtigsten Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Die erste Versuchsreihe (3—19) enthält $\text{Mn}(\text{OH})_2$ als Aktivator. Er wurde jeweils unmittelbar vor dem Versuch bereitet, indem ein entsprechendes Volumen einer MnCl_2 - bzw. MnSO_4 -Lösung der Acceptorflüssigkeit zugefügt wurde. Der Acceptor allein, d. h. ohne Aktivator, bildete unter gleichen Bedingungen, 15 Stunden lang mit Luft geschüttelt, kein Chromat (unter 0,1%).

Man erkennt zunächst in Bestätigung der Beobachtungen von Antony und Paoli²⁾ die günstige Wirkung des $\text{Mn}(\text{OH})_2$ -Zusatzes. So werden z. B. in Versuch 10 vom $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 43,0% in Chromat übergeführt³⁾. Der Vergleich mit Versuch 13 lehrt die Bedeutung der Aktivatorkonzentration, die hier auf die Hälfte reduziert ist und unter sonst gleichen Bedingungen nur 15,6% Chromat liefert. Dies tritt noch weit ausgesprochener in Erscheinung, wenn man die Versuche 14 und 15 mitbeachtet, bei denen die Chromatbildung auf 0,1% heruntergeht.

Die Gegenüberstellung von Versuch 10 und 12 zeigt den merkwürdigen Einfluß der Alkalität, deren Erhöhung eine Erniedrigung der Sauerstoffaufnahme bedingt. Eine Erklärung

¹⁾ Selbstredend unter Berücksichtigung der zugegebenen Anteile jodometrisch wirksamer Aktivatoren, sofern diese nicht zuvor entfernt worden waren. Flüssigkeits- und Luft- bzw. O_2 -Volumina waren einander gleich.

²⁾ A. a. O.

³⁾ $\text{Cr}(\text{OH})_3$ soll keine Festlegung auf eine bestimmte Zusammensetzung bedeuten.

| Vers.-Nr. | Medium | Aktivator | Zeit in Std. | KOH mol | A: Cr ¹⁾ | Chromat % |
|------------------|----------------|---|--------------------|---------|---------------------|-----------------------------|
| 3 ²⁾ | Luft | Mn(OH) ₂ | über 12 | 0,3 | 1:39,5 | 1,6 v. ³⁾ |
| 4 ²⁾ | " | " | 4 ²⁵⁾ | 1,2 | 1:18,7 | 4,2 v. ³⁾ |
| 5 ²⁾ | O ₂ | " | 26 ⁴⁵⁾ | 3,6 | 1:10 | 55,4 ⁴⁾ |
| 10 | Luft | " | 15 | 3,6 | 1:10 | 43,0 |
| 12 | " | " | 15 | 6,0 | 1:10 | 32,1 |
| 13 | " | " | 16 | 3,6 | 1:20 | 15,6 |
| 14 | " | " | 16 | 3,6 | 1:100 | 0,1 |
| 15 | " | " | 16 | 3,6 | 1:1000 | 0,1 |
| 16 | O ₂ | " | etwa 48 | 3,6 | 1:1 | 76,3 |
| 17 | Luft | Mn(OH) ₂ + CH ₃ CO ₂ K | " 24 | 3,6 | 1:3 | 0,0 |
| 19 | " | Mn(OH) ₂ + Pb(OH) ₂ | 18 | 3,6 | 1:10, 1:20 | 31,3 |
| 28 ²⁾ | " | Cu(OH) ₂ | 269 ³⁰⁾ | 5,4 | 1:4,2 | 54,3 |
| 29 ²⁾ | " | " | 42 ³⁰⁾ | 7,3 | 1:1,4 | 67,6 v. u. t. ³⁾ |
| 38 | " | " | 69 | 1,2 | 1:4,2 | 8,2 |
| 40 | O ₂ | " | etwa 48 | 5,8 | 1:4,2 | 40,0 |
| 41 | O ₂ | " | " 48 | 4,6 | 1:4,2 | 44,1 |
| 42 | Luft | " | 45 | 7,7 | 1:4,2 | 23,2 |
| 43 | " | Cu(OH) ₂ + Pyridin | 45 | 7,7 | 1:4,2 | 25,3 |
| 44 | " | Cu(OH) ₂ + KCN | 18 | 5,4 | 1:4,2 | 13,4 |
| 45 | " | Cu(OH) ₂ + Na ₂ SO ₃ | 18 | 5,4 | 1:4,2 | 6,7 |
| 46 | " | Cu(OH) ₂ + KCl | 18 | 3,6 | 1:4,2 | 1,7 |
| 39 | " | Cu(OH) ₂ gealtert | 45 | 7,7 | 1:4,2 | 20,1 |
| 54 | " | Ag ₂ O | 17 | 3,6 | 1:16 | 18,9 |
| 55 | " | Ag ₂ O + Pyridin | 18 | 3,9 | 1:16 | 7,6 |
| 65 | " | Ce(OH) ₃ | 15 | 0,5 | 1:2,5 | 0,5 |
| 66 | " | " | 16 | 3,6 | 1:1,2 | 3,7 |
| 67 | O ₂ | " | etwa 48 | 3,6 | 1:2,5 | 6,4 |
| 6 | Luft | Mn(OH) ₂ + Cu(OH) ₂ | 29 ³⁵⁾ | 5,4 | 1:10, 1:4,2 | 74,3 |
| 20 | " | " | 18 | 3,6 | 1:10, 1:4,2 | 53,3 |
| 21 ²⁾ | " | Cu-Netz | über 72 | 0,2 | | 20,6 |
| 22 ²⁾ | " | Natur-CuCl | 4 ³⁰⁾ | 3,6 | | <0,1 |
| 31 | " | " | 17 | 3,6 | | 5,2 |
| 50 ³⁾ | " | Ag mol. (2 g) | 2 | 3,6 | | 0,0 |
| 52 | " | Ag (alt) | 17 | 3,6 | | 3,9 |
| 53 | " | Ag gepulv. ⁵⁾ | 24 | 3,6 | | 6,8 |
| 59 | " | Hg ⁶⁾ | 42 ³⁰⁾ | 0,4 | | <0,1 |
| 60 | O ₂ | " | 48 | 3,6 | | 13,2 |
| 23 | Luft | Cu-Hg | etwa 36 | 1,3 | | 13,2 |
| 24 | " | " | 47 | 0,2 | | 16,5 |
| 26 | O ₂ | Cu-Hg + Hg | 20 ⁴⁰⁾ | 3,6 | | 83,3 |
| 27 | Luft | " | 3 ⁴⁵⁾ | 3,6 | | 14,0 |
| 35 | " | Cu-Hg | 69 | 0,2 | | 23,0 |

¹⁾ A = Aktivator (Molverhältnis. ²⁾ in Paals Schüttelapparatur.

³⁾ v. = volumetrisch ermittelt, t. = titriert.

⁴⁾ volumetrisch 54,2%. Vor Titration MnO₃H₂ durch Erhitzen gefällt und abfiltriert. ⁵⁾ Feile-Pulver, auch 2 g. ⁶⁾ Etwa 5 g.

für diese auch weiterhin bemerkte, aber theoretisch unerwartete Tatsache ist wohl darin zu suchen, daß bei hohen Laugenkonzentrationen u. a. die O_2 -Löslichkeit und damit naturgemäß auch die Geschwindigkeit der Reaktion sehr zurückgeht.

Mehrfach bemerkenswert ist Versuch 16; hier wurden über $\frac{3}{4}$ des $Cr(OH)_3$ oxydiert, was durch längere Reaktionsdauer, hohen Aktivatorzusatz (1:1) und Verwendung reinen Sauerstoffs erreicht wurde. Nach den Beobachtungen von Antony und Paoli¹⁾ hätte man erwarten können, daß gar keine Oxydation erfolgt, denn diese hatten ausgehend vom Mn:Cr-Verhältnis 1:8 eine Grenze bei 60-prozent. Oxydation festgestellt. Das restliche $Cr(OH)_3$ schien also in einem Komplex $MnO_3H_2 \cdot 3Cr(OH)_3$ maskiert zu sein. In obigem Versuch kam aber von vornherein auf 1 Mn nur 1 Cr.

Versuch 17 läßt die erstaunliche Tatsache erkennen, daß geringe Mengen von Acetat-Ionen die Oxydation völlig unterdrücken, obgleich Schütteldauer, Aktivatormenge und Laugenkonzentration günstig gewählt waren.²⁾

Der Vergleich von 19 und 10 zeigt schließlich, daß Anwesenheit von $Pb(OH)_2$ die Geschwindigkeit auch beeinträchtigt.

In der nächsten Versuchsreihe (28—39) wurde „gelöstes“ $Cu(OH)_2$ ³⁾ als Aktivator verwandt; damit wurden gleichfalls beachtliche Ergebnisse erzielt, Besonders günstig war Versuch 29 mit über $\frac{2}{3}$ -Chromatbildung. Senkung der Aktivatormenge auf $\frac{1}{3}$ (42) bewirkte auch hier eine erhebliche Verringerung der Geschwindigkeit. Bezüglich der Laugen-Konzentration ergab sich ein optimaler Wert; so lehrt der Vergleich von Versuch 38 und 42, daß bei relativ niedriger KOH-Konzentration (1,2 m) trotz über 50-prozent. Steigerung der Versuchsdauer nur 8,2 gegen 23,2 % Chromat entstehen. Gleichzeitig lassen aber die Versuche 40 und 41 feststellen, daß bereits Laugenkonzentrationen über 5,8 m ungünstiger sind.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Derartige Zusätze sollen nach Schaer [Arch. d. Pharm. **239**, 610 (1901)] die Wirksamkeit von Aktivatoren im allgemeinen erhöhen.

³⁾ Wiederum unmittelbar vor Versuch durch Zugabe entsprechender $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ -Lösungen zur Acceptorflüssigkeit bereitet. Das Ausmaß der Sol-Bildung bzw. Lösung als Hydroxo-Ion ist von der Laugenkonzentration abhängig.

Gleichzeitiger Zusatz von Spuren Pyridin hat keinen wesentlichen Einfluß (vgl. 43 und 42), ähnlich liegt der Fall allem Anschein nach bei Anwesenheit von minimalen Mengen KCN (44), während Na_2SO_3 (ebenfalls in Spuren) und besonders KCl deutlich hemmend wirken (vgl. 45 und 46 mit 44).

In dieser Reihe konnte auch beobachtet werden, daß die Alterung des $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -Sols den Fortgang der Reaktion wie zu erwarten erschwert (vgl. 42 und 39).

Die nächsten beiden Versuche (54 und 55) enthalten frisches Silberoxyd als Aktivator. Man erkennt in Bestätigung früherer Versuche eine ähnlich vorteilhafte Reaktionssteigerung wie beim $\text{Mn}(\text{OH})_2$ -Zusatz (vgl. 54 und 13), sieht aber gleichzeitig, daß Pyridin (55) hier ungünstig wirkt¹⁾.

Auffallend unwirksam verhalten sich (frische) Zusätze des Cerhydroxyds (vgl. 65—67). Hier hatten wir entschieden mehr erwartet, gerade da der Übergang der Cero- in die Ceri-Stufe als klassisches Beispiel einer Autoxydation gelten kann²⁾.

Mischaktivatoren von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ und $\text{Cu}(\text{OH})_2$ boten, wie Versuch 6 und 20 zeigen, keinen Vorteil, wenn auch die Chromat- ausbeuten an sich recht beachtlich sind. Wie der Vergleich mit Versuch 10 lehrt, scheint nicht einmal eine additive Wirkung erreicht zu werden.

Die folgenden Versuche benutzten Metalle bzw. Metallgemische als Aktivatoren, gehören also in ihrer Anlage ganz und gar zu den heterogenen Reaktionen, bei denen naturgemäß die Oberfläche entscheidend mitwirkt.

Wir verwendeten zuerst Kupfer (Netz)³⁾ und erzielten damit eine deutliche Erhöhung der Chromatbildung (21). Auffallend waren trotz günstiger Laugenkonzentration die schlechten Ergebnisse mit Cu-Pulver (Naturkupfer C, Versuche 22 und 31), die zu der Auffassung führen, daß außer der Oberfläche, die hier gerade besonders gut entwickelt war, noch andere Faktoren wie Reinheit des Cu sehr wesentlich sind.

¹⁾ AgVO_3 lieferte unter gleichen Bedingungen nur 1,9%, AgJ innerhalb 24 Stunden 4,5%.

²⁾ Job, Compt. rend. **134**, 1052 (1902) u. **136**, 45 (1903).

³⁾ Engmaschig, 16,5 qcm, auf 1 cm 12 Maschen, Drahtdurchmesser 0,2 mm.

Die volumetrischen Bestimmungen bestätigten die Vermutung, daß neben der Chromatbildung eine umfangreiche Oxydation des Kupfers, vornehmlich zu Cu_2O erfolgte.

So nahm z. B. im Versuch 21 das Kupfer über 3-mal soviel O_2 wie das Chromhydroxyd auf. Gleichzeitig war zu sehen, daß bei höherer Laugenkonzentration relativ mehr Kupfer oxydiert wurde.

Die Aktivierung durch metallisches Silber (50—53) hielt sich in gleichen Grenzen und bot daher keinen Vorteil (vgl. 52 mit 31).

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Verwendung von Quecksilber (59 und 60), dem zwecks besserer Verteilung Glaswolle beigegeben wurde¹⁾.

Recht bemerkenswert verhalten sich aber die Kupfer-Quecksilber-Kombinationen. Amalgamiert man das Kupfer nur leicht durch kurzes Eintauchen in eine $n/4\text{-HgCl}_2$ -Lösung, so ist keine erhebliche Zunahme der Chromatausbeute zu bewirken (vgl. Versuch 35 und 21), doch wird der Umsatz recht konstant und reproduzierbar (24 und 35). Gibt man aber zu dem amalgamierten Kupfer noch soviel Hg, wie bei den Versuchen mit Quecksilber allein, so wird die Reaktion bedeutend beschleunigt, wie aus der Gegenüberstellung der Versuche 27 und 22 hervorgeht. Schon in der verhältnismäßig kurzen Zeit von $3\frac{3}{4}$ Stunden werden 14% des vorhandenen Chromhydroxydes zu Chromat oxydiert und es ist sehr beachtlich, daß bei Verlängerung der Reaktionsdauer auf knapp 21 Stunden der Umsatz ziemlich im gleichen Maße, nämlich auf 88,3% erhöht wird (26). Die an sich notwendige Verlangsamung der Reaktion infolge Absinkens der $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -Konzentration wurde hierbei dadurch ausgeglichen, daß reiner O_2 anstatt Luft als Medium verwandt wurde.

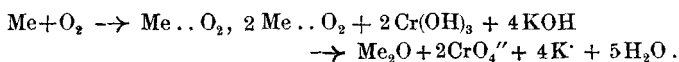
Die angeführten Beobachtungen erscheinen um so beachtlicher als andere als Sauerstoffträger wohlbekannte Stoffe wie Eisen-, Kobalt- und Nickelhydroxyde (frisch) sowie Osmiumsäure unter analogen Bedingungen völlig versagten.

Über den Mechanismus der Sauerstoffübertragungen läßt sich nach den bisherigen Versuchen nichts Sicheres sagen.

¹⁾ Das Schüttelgefäß war damit ausgefüllt.

Zweifellos liegen bei den gelöst-dispergierten Metallhydroxyden teils autoxydative, teils katalytische Wirkungen — letzteres speziell beim $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — vor, doch bleibt die Zusammensetzung und die Funktion des jeweiligen Katalysators völlig offen¹⁾.

Bei den Metallen hingegen handelt es sich allem Anschein nach nicht um eine Katalyse, sondern um eine typisch autoxydative O-Übertragung etwa nach dem Schema



Dafür spricht vor allem der erhebliche Eigenverbrauch an Sauerstoff, wie beim Kupfer bzw. seinen Amalgamen mehrfach festgestellt wurde.

¹⁾ Weitere exp. Einzelheiten vgl. Diss. O. Stumm, Leipzig 1928.