

Über eine Möglichkeit, geglühtes Chromoxyd oder Chromeisenstein bei Zimmertemperatur in Lösung zu bringen

Von

WILFRID OBERHUMMER

Aus dem II. Chemischen Universitätsinstitut Wien

(Eingegangen am 17. 9. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 14. 10. 1937)

Gelegentlich der Ausgabe einer qualitativen Probe wurde gleichzeitig und unabhängig voneinander von WILHELM GRUBER und dem Verfasser beobachtet, daß beim Kochen des Sodaauszuges eines Gemisches von geglühtem Chromoxyd und Kaliumpersulfat eine Gelbfärbung eintrat. Qualitative Vorversuche, die von EDITHA NADLER und dem Verfasser ausgeführt wurden, hatten dann weiter gezeigt, daß unter diesen Bedingungen auch Chromeisenstein eine Gelbfärbung gibt, und darüber hinaus hatte sich dann noch ergeben, daß man gar nicht an die alkalische Lösung gebunden ist, sondern, daß diese Chromatbildung auch erfolgt, wenn das Chromoxyd oder der Chromeisenstein mit Persulfat in saurer Lösung unter Zugabe von AgNO_3 als Katalysator gekocht wurde. Diese katalytische Wirkung des AgNO_3 bei Oxydationen mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ist schon lange bekannt und es wurde bei diesen Vorversuchen das AgNO_3 in dem üblichen Verhältnis (0'02—0'05 g AgNO_3 für 100 cm^3 der Lösung) zugegeben. Bei all diesen qualitativen Versuchen, ob nun im Sodaauszug oder in saurer Lösung unter Zusatz von AgNO_3 gekocht wurde, blieb immer der größte Teil des Chromeisensteins vollkommen unangegriffen und ungelöst zurück¹. Trotzdem erschienen diese qualitativen Beobachtungen dem Verfasser der Mühe wert, sie nach der quantitativen Seite noch weiter zu ergänzen.

Die zuerst mit geglühtem Cr_2O_3 (reinst; MERCK) vorgenommene Untersuchung ergab nun, daß dieses durch vielstündiges Erwärmen, Schütteln, zeitweisem Aufkochen und fortwährendem Zusatz von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sich tatsächlich vollständig in Lösung bringen

¹ Das Auftreten einer Gelbfärbung beim Kochen von Chromeisenstein mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{AgNO}_3$ wurde auch von FRITZ FEIGL beobachtet, doch da, wie auch unsere Versuche anfangs zeigten, diese Reaktion immer nur bis zu einem gewissen Grad sich zu vollziehen schien, so wurde sie von ihm nicht weiter verfolgt. (Privatmitteilung an den Autor.)

läßt. Diese Methode ist aber abgesehen von dem Zeitaufwand wegen der Unmenge des sich dabei abscheidenden Alkalisulfates ganz und gar unpraktisch. Nachdem aber so einmal die prinzipielle Möglichkeit Cr_2O_3 auf diesem Wege zu lösen festgestellt worden war, es aber andererseits viel wichtiger und interessanter schien, wenn diese Methode auf den ja noch schwerer angreifbaren Chromeisenstein angewendet werden konnte, so wurde vor allen dieser für die weiteren Lösungsversuche herangezogen. Hier zeigte sich aber nun bald, daß, wenn die Versuchsdauer nicht zu lang ausgedehnt werden sollte, in sodaalkalischer Lösung eine nennenswerte Chromatbildung nicht erzielbar ist.

Als Beispiel diene hierfür ein Versuch, der mit einem Chromeisenstein von 43'86% Cr_2O_3 -Gehalt ausgeführt wurde. 1'3386 g Chromeisenstein gaben mit 100 cm^3 ges. Na_2CO_3 -Lösung und 20 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ nach 5tündigem Rühren bei Zimmertemperatur noch keinerlei Gelbfärbung. Nun wurde erwärmt und weiter gerührt. Jetzt tritt Gelbfärbung auf. Nach 3 Stunden Rühren wurde nochmals 10 g Persulfat zugesetzt. Nach 6tündigem Rühren in der Wärme hatten sich, wie eine Titration ergab, erst 0'023 g d. i. also erst 3'9% des im Chromeisenstein vorhandenen Chromoxyds gelöst.

Ein etwas besseres Resultat ergab eine Versuchsserie bei der das zu lösende Material mit Persulfat in neutraler Lösung behandelt wurde. Für diese Versuche, wie übrigens auch für die in alkalischer Lösung war charakteristisch, daß die Oxydation des Chromoxyds bzw. Chromeisensteins erst beim Erwärmen eintrat. Ein Versuch aus der Serie sei als Beispiel angeführt.

Ein Chromeisenstein mit einem Chromoxydgehalt von 43'86% wurde mit 15 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und 150 cm^3 Wasser versetzt und 8 Stunden lang in der Kälte gerührt. Es tritt keinerlei Gelbfärbung auf. Nun wurde unter Erwärmen auf 40–45° weitere 5 Stunden gerührt. Jetzt ist Gelbfärbung zu beobachten. Nach weiterem einstündigen Rühren unter Erwärmen auf 60–70° ergibt die Titration des gebildeten Chromats, daß 0'1034 g Cr_2O_3 d. i. also ungefähr ein Fünftel des im Chromeisenstein vorhandenen Chromoxyds oxydiert worden war.

Auch als bei den Versuchen zu der Aufschlammung des Chromeisensteins in Wasser oder in verdünnten H_2SO_4 Silbernitrat als Katalysator zugesetzt wurde, waren die Resultate vorerst noch nicht befriedigend. In einer neuen Versuchsreihe wurden aber auch für diese Art der Versuchsanordnung die einzelnen Reaktionsbedingungen durchvariiert. Änderung der Temperatur führte nicht zum Ziel. Als aber die Menge des Katalysators erhöht wurde, da konnte schon bei Zimmertemperatur rasche, ja augenblickliche Lösung des Chromeisensteins beobachtet werden. Befeuchtet man z. B. ein Gemenge von 0'1 g feinstgepulverten Chromeisensteins, 1 g Silbernitrat und 10 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ mit verdünnter

H₂SO₄, so beobachtet man in der feuchten Masse nach ganz kurzer Zeit das Auftreten von tiefgelben Flecken und nach 1/2stündigem Stehen und zeitweisem Rühren war bei all den von mir untersuchten Chromeisensteinen 80 - 90% des vorhandenen Chromoxyds gelöst. Wollte man die Auflösung vollständig gestalten, so war allerdings noch längere Einwirkung notwendig. Verfasser hat nach dieser Methode vier aus verschiedenen Gebieten stammende als schwerer aufschließbar bekannte Chromeisensteine untersucht und in allen Fällen vollständige Lösung bei Zimmer-temperatur erzielt.

Die katalytische Löslichkeit ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung, vielleicht auch von der Art der Entstehung des Produktes. Das geblühte Chromoxyd von MERCK war immer sehr leicht löslich. (Die einzige Schwierigkeit ist hier nur, daß beim Befeuchten des Gemisches mit der Feuchtigkeit eine Chromoxydhaut an den Wänden hinaufkriecht und so der Einwirkung entzogen wird.) Als aber ein Produkt untersucht wurde, das eine vom Chromeisenstein abweichende chemische Zusammensetzung hatte, ein sogenannter feuerfester Stein (SiO₂ 7'38%,

Chromeisenstein	I	II	III	IV
	Chromoxydgehalt in Prozenten			
Aufschluß mit Na ₂ O ₂	43'86	59'23	56'86	50'35
Katalyt. Lösung:				
Es waren in Lösung gegangen n. einem Einwirken von: (zeitweises Rühren) 1/2 Stunde	42'14	56'73	51'75	46'30
(Rühren mit Rührwerk) 2 Stunden	43'40; 43'47	58'34	56'30	49'77
4 Stunden	43'76; 43'98 44'01; 43'86 43'88	59'20; 59'15 59'30 —	57'01; 56'80 56'80 —	50'14; 49'86 49'83; 50'35 —
Luft durchleiten	—	59'12	56'80; 56'97	50'21; 50'24
Stehen lassen über Nacht	43'79; 43'96	59'32	56'06	49'83
Über Nacht stehen lassen, am nächsten Tag 7 Stunden rühren	—	—	—	50'22; 50'42 50'35; 50'16

Al_2O_3 12'87 %, Fe_2O_3 10'66 %, Cr_2O_3 31'12 %, MgO 37'81 %) so zeigte dieser zwar prinzipiell das gleiche Verhalten wie die verschiedenen Chromeisensteine, nach der ersten $\frac{1}{2}$ Stunde waren 86 % des vorhandenen Cr_2O_3 bei Zimmertemperatur gelöst, das letzte $\frac{3}{4}$ % war aber auch bei noch so langer Einwirkung nicht in Lösung zu bringen. Auch bei den Chromeisensteinen zeigte es sich, daß die Auflösung der letzten Teile durchaus nicht immer gleich leicht erfolgte. Die lange Einwirkung, die sich da öfters als notwendig erwies, steht der quantitativen Verwertung dieser Methode hindernd im Wege. (Siehe Tabelle auf S. 97).

Die interessante Erscheinung, daß ein an sich schwer in Lösung zu bringendes Mineral bei Zimmertemperatur auf katalytischem Wege gelöst werden kann, ist nicht nur auf den Chromeisenstein beschränkt, sondern es lassen sich auch manche mineralische Sulfide, wie eine orientierende Untersuchung zeigte, auf diesem Wege ganz oder zumindest weitgehend lösen.

Experimenteller Teil.

Die Versuche, die zu den Ergebnissen der Tabelle führten, wurden auf folgende Weise vorgenommen:

Eine gewogene Menge feinstgepulverten Chromeisensteins (0'9—1'5 g) wurde in einem Weithalskolben mit 10 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und 1—1'5 g AgNO_3 versetzt, der Kolben mit einem Uhrglas bedeckt und durch vorsichtiges Schütteln gut gemischt. Sollte das Gemisch sich selbst überlassen bleiben, so wurde es mit verdünnten H_2SO_4 eben befeuchtet und wiederum mit einem Uhrglas bedeckt. Sollte mit einem Rührwerk gerührt oder Luft durchgeleitet werden, so wurde mit 70—130 cm^3 verdünntem H_2SO_4 versetzt. Um beim Rühren das Spritzen zu vermeiden wurde auf den Kolben ein abgesprengter Trichter aufgesetzt, durch dessen Loch der Rührer durchgeführt wurde. Wurde an Stelle des Rührens Luft durchgeleitet, so wurde dies in einem eng- und langhalsigen Kolben vorgenommen. Das Ansaugrohr reichte bis zum Boden und es wurde im allgemeinen 6—7 Stunden Luft durchgesaugt. Dann wurde durch Erhitzen bis zum Sieden des mit einem Uhrglas bedeckten Kolbens das Persulfat zerstört. Meist blieb noch etwas ungelöster, schwarzer Rückstand. Es wurde dann von neuem Persulfat zugesetzt und die Operation wiederholt.

Die Zerstörung des Persulfates erfolgte stets durch Erhitzen. In besonderen Versuchen war festgestellt worden, daß unter

den bei diesen Versuchen herrschenden Bedingungen (große AgNO_3 -Menge) bei lebhaftem Kochen das Persulfat nach $\frac{1}{2}$ Stunde vollständig zerstört ist. Wurde der Kolben auf das Wasserbad gestellt, so dauert es länger. Meistens wurde der Kolben zur Zerstörung des Persulfates 2—3 Stunden auf das Wasserbad gestellt. Beim Zerstören des Persulfates muß stets darauf geachtet werden, daß der Kolben bedeckt ist, da hierbei starkes Spritzen auftritt. Wurde aus irgend einem Grunde die Lösung nicht gleich verarbeitet, so schieden sich häufig auf dem Boden kleine dunkelbraune Kriställchen aus. Durch Abdekantieren und Versetzen des Niederschlages mit etwas konzentrierten H_2SO_4 war er wieder leicht in Lösung zu bringen.

Die Titration erfolgte mit KMnO_4 nach der Arbeitsvorschrift von FRANKE und DWORSCHAK². Zur Titration wurde die Lösung auf 750—1000 cm^3 verdünnt. Das AgNO_3 beeinflusst, wie in besonderen Versuchen festgestellt wurde, in dieser Verdünnung das Ergebnis nicht.

Die Überprüfung der Sulfide auf ihre Löslichkeit wurde so vorgenommen, daß das Sulfid mit Persulfat und AgNO_3 versetzt, mit verdünntem H_2SO_4 oder HNO_3 befeuchtet, über Nacht stehen gelassen und am nächsten Tag durch längeres Stehen am Wasserbad das Persulfat zerstört wurde. Die Untersuchung war nur orientierend und beschränkte sich auf je einen Vertreter folgender mineralischer Sulfide: Magnetkies, Pyrit, Kupferkies, Auripigment, Fahlerz und Quecksilbersulfid. Der Kupferkies und der Pyrit erwiesen sich als vollständig löslich. Beim Auripigment blieben immer etwas graue Flocken zurück und die quantitative Bestimmung ergab um 2—3% zu niedrige Werte. Nach Abdekantieren und Versetzen der Flocken mit 2—3 Tropfen HNO_3 trat rasche Auflösung ein und die quantitative Bestimmung gab befriedigende Werte. Nur eine geringe Löslichkeit zeigte beim Befeuchten mit verd. H_2SO_4 das Fahlerz. Bemerkenswert war das Verhalten von HgS . Wurde mit verd. H_2SO_4 befeuchtet, so trat zum Teil Lösung ein. Von einer quantitativen Bestimmung wurde hier abgesehen, doch war die qualitative Reaktion auf Hg sehr stark. Wurde aber statt mit Schwefelsäure mit HNO_3 befeuchtet, so ging nur sehr wenig in Lösung und die Reaktion auf Hg war nur äußerst schwach.

² ADOLF FRANKE und R. DWORSCHAK, Z. angew. Ch. 39 (1926) 642.