

Chromite aus basischen Chromaten.

Von

MAX GRÖGER.

Veranlassung zu vorliegender Untersuchung gab das bei zahlreichen Chromatanalysen beobachtete Verhalten der Glührückstände basischer Chromate gegen Salzsäure. Diesen wird durch Salzsäure stets nur ein Teil des neben Chromoxyd vorhandenen Metalloxyds entzogen, während ein anderer Teil an Chromoxyd gebunden ungelöst bleibt. In der Behandlung solcher Glührückstände mit Salzsäure schien somit ein einfaches Verfahren zur Reindarstellung von Chromiten gegeben. Wider Erwarten hat sich dieses aber, wie im folgenden gezeigt wird, hierzu nicht als geeignet erwiesen.

Magnesiumchromit.

Zur Gewinnung eines basischen Magnesiumchromats wurden 8 g reinen Magnesiumoxyds mit einer Lösung von 10 g Chromtrioxyd in 500 ccm Wasser längere Zeit erhitzt. Es blieb ein voluminöser hellgelber Niederschlag ungelöst, der abfiltriert, mit kochendem Wasser ausgewaschen und bei etwa 125° getrocknet wurde. Seine Analyse ergab:

MgO	53.92%
CrO ₃	19.24 „
H ₂ O (a. d. Diff.)	26.84 „

Dieses Chromat wurde hierauf im Platintiegel im elektrischen Heraeustiegelofen bei der zulässigen Höchsttemperatur (etwa 1000°) ausgeglüht. Der Glührückstand, ein weißlich graubraunes Pulver, wurde auf das feinste zerrieben und mit überschüssiger Salzsäure digeriert. Es ging Magnesiumchlorid in Lösung und lehmfarbiges Magnesiumchromit blieb ungelöst. Als versucht wurde dieses abzufiltrieren und mit Wasser auszuwaschen zeigte sich, daß, sobald die salzsaure Lösung weggewaschen war, das Filtrat trübe durch das Filter lief. Es wurde deshalb die Hauptmenge des Ungelösten durch Dekantation mit verdünnter Salzsäure (1:10) ausgewaschen und die ihm nach der letzten Dekantation noch anhaftende Salz-

säure durch Eindampfen auf kochendem Wasserbade verjagt. Die Analyse dieses Magnesiumchromits ergab:

MgO . . .	22.98%
Cr ₂ O ₃ . . .	76.87 „
Summe: 99.85%	

Diesen Zahlen entspricht das Molekularverhältnis MgO:Cr₂O₃ = 1.127:1.

Auf dieselbe Art wurde aus normalem Magnesiumchromat ein Chromit von gleichen Eigenschaften erhalten. Dessen Analyse ergab:

MgO . . .	23.77%
Cr ₂ O ₃ . . .	76.09 „
Summe: 99.86%	

dem Molekularverhältnis MgO:Cr₂O₃ = 1.177:1 entsprechend.

Beide enthielten mehr Magnesiumoxyd gebunden als der Formel des normalen Chromits MgO.Cr₂O₃ entspricht.

Zinkchromit.

Basisches Zinkchromat wurde durch Vermischen gleicher Volume kochendheißer 0.2-molarer Lösungen von Natriumchromat und Zinksulfat, Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen des ausgefallenen voluminösen dunkelgelben Niederschlags erhalten. Es gab bei der Analyse:

ZnO	67.53%
CrO ₃	21.07 „
H ₂ O (a. d. Diff.)	11.40 „

Es wurde in kleinen Anteilen in einem Platintiegel über der Gebläseflamme andauernd ausgeglüht, der Glührückstand nach dem Erkalten in der Achatschale auf das feinste zerrieben und mit einem großen Überschuß verdünnter Salzsäure (1:1) durch mehrere Stunden auf kochendem Wasserbade erhitzt. Es ging Zinkchlorid in Lösung, während ein schokoladefarbiger Niederschlag von Zinkchromit sich ausschied. Dieser wurde aus demselben Grunde wie bei Magnesiumchromit angeführt, wieder durch Dekantation mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und dann getrocknet. Der trockene Niederschlag war ein violettgraues Pulver. An Salzsäure gab er nichts Lösliches ab. In Wasser aufgeschlämmt setzte er sich äußerst

langsam ab, Zusatz von Salzsäure beschleunigte das Absetzen. Die Analyse dieses Zinkchromits ergab:

ZnO . . .	43.12%
Cr ₂ O ₃ . . .	56.81 „
Summe:	99.43%

woraus sich das Molekularverhältnis ZnO:Cr₂O₃ = 1.429:1 berechnet.

Bei einem zweiten Versuch wurde auf gleiche Art aus einem basischen Zinkchromat, welches durch mehrtägiges Schütteln von 16 g Zinkoxyd mit einer Lösung von 5 g Chromtrioxyd in 200 g Wasser erhalten worden, ein Zinkchromit dargestellt, bei dessen Analyse

ZnO . . .	39.64%
Cr ₂ O ₃ . . .	60.60 „
Summe:	100.24%

gefunden wurden, entsprechend dem Molekularverhältnis ZnO:Cr₂O₃ = 1.222:1.

In beiden Fällen enthielt das Chromit wieder mehr Zinkoxyd als der Formel ZnO.Cr₂O₃ entspricht.

Cadmiumchromit.

Gleiche Volume 0.2-molarer Lösungen von Natriumchromat und Cadmiumsulfat, kochendheiß vermischt, gaben einen schön gelben Niederschlag, der mit kochendem Wasser gewaschen und dann bei etwa 130° getrocknet wurde. Seine Analyse ergab:

CdO	65.87%
CrO ₃	25.13 „
H ₂ O (a. d. Diff.)	9.00 „

Dieses basische Chromat wurde in kleinen Anteilen im bedeckten Porzellantiegel über der blaugrünen Flamme des Teclubrenners geglüht. Es verflüchtigte sich dabei Cadmiumoxyd. Der erkaltete Glührückstand hatte die braune Färbung des Cadmiumoxyds, hinterließ aber bei Behandlung mit überschüssiger Salzsäure (1:1) Cadmiumchromit als graugrünen Niederschlag. Dieser wurde durch Dekantation mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und durch Erhitzen von der anhaftenden Salzsäure befreit. Das trockene Cadmiumchromit war ein hell grünlichgraues Pulver. Es gab an Salzsäure nichts Lösliches ab. Bei seiner Analyse wurden gefunden:

CdO . . .	46.37 %
Cr ₂ O ₃ . . .	52.88 „
Summe:	99.25 %

Daraus berechnet sich das Molekularverhältnis CdO : Cr₂O₃ = 1.039 : 1.

Diese Verbindung enthielt also nur ein klein wenig mehr an Cadmiumoxyd als die Formel CdO.Cr₂O₃ verlangt.

Kupferchromit.

Basisches Kupferchromat wurde wieder durch Vermischen gleicher Volume kochendheißer 0.2-molarer Lösungen von Natriumchromat und Kupfersulfat, Abfiltrieren und Auswaschen des ausgefallenen rostbraunen Niederschlags gewonnen. Die Analyse des bei etwa 100° getrockneten Niederschlags ergab:

CuO	61.64 %
CrO ₃	27.56 „
H ₂ O (a. d. Diff.)	10.80 „

Der schwarze Glührückstand dieses basischen Chromats gibt an Salzsäure sehr verschiedene Mengen Kupferoxyd ab, je nach der angewandten Glühtemperatur.

Ein Teil (a) des feingepulverten Chromats wurde im bedeckten Porzellantiegel über der Spitze einer eben entleuchteten Bunsenflamme, ein zweiter Teil (b) über der vollen Flamme des Teclubrenners und ein dritter Teil (c) über der Gebläseflamme ausgeglüht. Die Glührückstände wurden sodann mit heißer konzentrierter Salzsäure so lange ausgezogen als noch Kupfer in Lösung ging. Die ungelöst gebliebenen Chromite wurden dann abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Chromit aus (a) war grauschwarz, das aus (b) ebenfalls, das aus (c) hingegen grünlich grau. Die Analyse ergab:

	a	b	c
CuO	40.42 %	42.77 %	51.52 %
Cr ₂ O ₃	59.28 „	57.20 „	52.74 „
Summe:	99.70 %	99.97 %	104.26 %

Daraus ist ersichtlich, daß in (c) das Kupfer vorwiegend als Cu₂O an Cr₂O₃ gebunden sein muß. Nimmt man an, daß es ausschließlich als solches zugegen, so ergibt sich durch Umrechnung der Analyse von (c):

Cu_2O	. .	46.35%
Cr_2O_3	. .	52.74 „
		Summe: 99.09%

Das Atomverhältnis Cu:Cr berechnet sich

für a	zu	1.302 : 1
„ b	„	1.429 : 1
„ c	„	1.866 : 1

Das bei der Temperatur der Gebläseflamme (Leuchtgas, Luft) gebildete Chromit scheint somit ein Gemenge von viel Cupro- mit wenig Cuprichromit zu sein, bei noch höherer Temperatur dürfte voraussichtlich Cuprochromit $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ allein entstehen. Es wurde dies nicht weiter untersucht, da schon über der gewöhnlichen Gebläseflamme ein kleiner Teil des Glührückstandes an den Boden des Porzellantiegels festgeschmolzen und darum durch Silikate verunreinigt war.

Nickelchromit.

Zu dessen Darstellung diente ein basisches Nickelchromat, welches wieder durch Vermischen gleicher Volume heißer 0.2-molarer Lösungen von Natriumchromat und Nickelchlorür, Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen der entstandenen Fällung erhalten worden war; es enthielt NiO und Cr_2O_3 im Molekularverhältnis 2.79 : 1. Dieses wurde im unglasierten Porzellantiegel im Heraeustiegelofen bei der zulässigen Höchsttemperatur ausgeglüht. Der erkaltete Glührückstand, ein mattgrünes Pulver, wurde mit einem großen Überschuß von Salzsäure (1 : 1) durch mehrere Stunden auf kochendem Wasserbade erhitzt. Es ging Nickelchlorür in Lösung. Das ungelöst gebliebene Nickelchromit wurde durch Dekantation mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und dann getrocknet. Es blieb ein dunkel graugrünes Pulver, welches an heiße konzentrierte Salzsäure kein Nickel mehr abgab. Seine Analyse ergab:

NiO	. .	37.03%
Cr_2O_3	. .	62.55 „
		Summe: 99.58%

Daraus berechnet sich das Molekularverhältnis $\text{NiO} : \text{Cr}_2\text{O}_3 = 1.205 : 1$.

Kobaltchromit.

Dieses wurde aus einem durch Fällung von gleichen Volumen heißer 0.2-molarer Lösungen von Natriumchromat und Kobaltchlorür erhaltenen basischen Kobaltchromat, welches gewaschen und bei 130° getrocknet eine braunschwarze zusammengebackene ziemlich harte Masse bildete, welche CoO und CrO₃ im Molekularverhältnis 2.33:1. enthielt, dargestellt. Diese Masse gab beim Zerreiben ein rötlich braunschwarzes Pulver, welches im unglasierten Porzellantiegel im Heraeustiegelofen ausgeglüht wurde. Der schwarze Glührückstand wurde in einer Achatschale auf das feinste zerrieben und wieder mit einem großen Überschuß von Salzsäure (1:1) auf kochendem Wasserbade stundenlang erhitzt. Es ging Kobaltchlorür in Lösung. Das ungelöst gebliebene Kobaltchromit wurde durch Dekantation mit Salzsäure (1:10) gewaschen und dann getrocknet. Es war ein schwarzes Pulver, welches an Salzsäure kein Kobalt mehr abgab. Zwei Analysen ergaben:

CoO	56.36%	und	56.97%
Cr ₂ O ₃	41.36 „		41.50 „
Summe:	97.72%		98.47%

Danach scheint Kobalt nicht allein als CoO, sondern auch zum Teil als Co₂O₃ an Chromoxyd gebunden zu sein. Das Atomverhältnis Co:Cr berechnet sich aus diesen Analysen zu 2.748:2, bzw. 2.729:2.

Bemerkenswert ist, daß die Zusammensetzung dieses Kobaltchromits der des oben beschriebenen Nickelchromits nicht analog ist.

Eisenchromit.

Da Ferrochromit FeO.Cr₂O₃ als Chromeisenstein in der Natur sich vorfindet, so war es nicht unwahrscheinlich, daß diese Verbindung sich auch durch Glühen von Ferrochromat gewinnen ließe.

Es wurde deshalb versucht ein solches Ferrochromat darzustellen. Gleiche Volume kalter wässriger 0.2-molarer Lösungen von Natriumchromat und Ferrosulfat wurden vermischt. Es entstand ein rostbrauner voluminöser Niederschlag, der abfiltriert, mit kochendem Wasser gewaschen und dann im Lufttrockenschrank bei etwa 115° getrocknet wurde. Es blieb eine braunschwarze pechglänzende spröde Masse, die beim Zerreiben ein rotbraunes Pulver gab. Dessen Analyse ergab:

Fe_2O_3	53.87 %
Cr_2O_3	20.67 „
SO_3	7.97 „
H_2O	17.63 „

Summe: 100.14 %

Daraus war zu entnehmen, daß das so hergestellte Präparat nicht aus Ferrochromat, sondern aus einem Gemenge von Eisenoxydhydrat, Chromoxydhydrat und basischen Sulfaten von Eisen oder Chrom bestand. Trotzdem wurde damit ein Glühversuch vorgenommen. Beim Ausglühen im unglasierten Porzellantiegel im Heraeustiegelofen hinterließ es unter reichlicher Entwicklung von Schwefeltrioxyd ein rötlich grauschwarzes lockeres Pulver. Die Behandlung einer Probe davon mit Salzsäure zeigte, daß es Eisenoxyd enthielt. Da aber stark geglühtes Eisenoxyd nur bei lange andauernder Berührung mit konzentrierter Salzsäure vollständig als Chlorid in Lösung gebracht werden kann, so wurde dieses vorerst durch Ausglühen im Wasserstoffstrom zu metallischem Eisen reduziert und dann erst durch Salzsäure in Lösung übergeführt. Es blieb ein grauschwarzes Pulver ungelöst, welches wieder durch Dekantation mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und hierauf getrocknet wurde. Dessen Analyse ergab:

Fe_2O_3	67.55 %	oder	FeO	60.78 %
Cr_2O_3	33.82 „		Cr_2O_3	33.82 „
Summe: 101.37 %			Summe: 94.60 %	

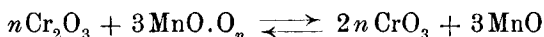
Daraus war zu entnehmen, daß das Eisen darin zum Teil als FeO , zum größeren Teil aber, trotz der Reduktion mit Wasserstoff, als Fe_2O_3 enthalten war, daß somit keine einheitliche Verbindung vorlag.

Manganchromit

wurde darzustellen versucht aus einem Niederschlag, der durch Vermischen gleicher Volume kochendheißer 0.2-molarer Lösungen von Natriumchromat und Manganchlorür ausgefällt, abfiltriert, mit kochendem Wasser ausgewaschen und dann getrocknet worden war. Dieser Niederschlag, ein braunschwarzes Pulver, enthielt Mangan und Chrom im Atomverhältnis 1:0.47. Er wurde im Platintiegel im Heraeustiegelofen ausgeglüht. Es blieb ein Glührückstand, der eine lebhaft braune Färbung wie Manganoxyduloxyd besaß. In der

Meinung, daß er aus einem Gemenge von salzsäureunlöslichem Manganochromit und Manganoxyduloxyd bestehen müsse, wurde er mit konzentrierter Salzsäure auf kochendem Wasserbade erhitzt. Da zeigte sich aber, daß er Manganoxyduloxyd gar nicht enthielt, denn sonst hätte dieses unter starker Chlorentwicklung in Lösung gehen müssen, während in Wirklichkeit der Niederschlag nur sehr langsam angegriffen wurde. Auch ging dabei nicht allein Mangan, sondern auch Chrom in Lösung. Von Zeit zu Zeit wurde der allmählich dunkler werdende Niederschlag absetzen gelassen, die darüber stehende dunkelgrüne salzsaure Lösung von Mangan- und Chromchlorid abgegossen und durch frische Salzsäure ersetzt. Dadurch ward die Menge des Niederschlags immer kleiner, seine Färbung immer schwärzer und zuletzt ging er vollständig in Lösung. Während der ganzen Dauer der Einwirkung war schwache Chlorentwicklung bemerkbar.

Dieses Verhalten ist so zu erklären, daß der schwarze Niederschlag, welcher durch Fällung von Manganchlorürlösung durch Natriumchromat entsteht, überhaupt kein Manganochromat, sondern ein wasserhaltiges Chromimanganit ist. Auch im wasserfreien Glührückstand sind höhere Manganoxyde an Chromoxyd gebunden zu denken. Wird eine solche Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so wird durch die höheren Manganoxyde ein Teil des Chromoxyds langsam zu löslicher Chromsäure oxydiert, es bildet sich ein heterogenes Gleichgewicht aus, wie es durch das Schema



versinnbildlicht wird.

Kommt aber konzentrierte Salzsäure zur Verwendung, so wird die freiwerdende Chromsäure unter Chlorentwicklung in Chromchlorid übergeführt und dadurch das Gleichgewicht gestört, so daß schließlich Chrom und Mangan vollständig als Chloride in Lösung gehen.

Der bei dieser Untersuchung eingeschlagene Weg hat also nicht zur Reindarstellung der Chromite der allgemeinen Formel $\text{MO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ geführt. Die aus Glührückständen basischer Chromate isolierten Chromite enthalten Metalloxyd und Chromoxyd in keinem stöchiometrischen Verhältnis und stets mehr von ersterem als der Formel der chromigen Säure $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ entspricht. Man könnte

geneigt sein dies durch mechanischen Einschluß freien Metalloxyds im salzsäureunlöslichen Chromit zu erklären, dagegen spricht aber die Feinheit der Teilchen der untersuchten Chromite, welche daraus zu entnehmen ist, daß alle mit Wasser Suspensionen geben, die sich nur langsam klären, ferner der Umstand, daß ihnen auch nach neuerlichem Feinreiben durch Salzsäure kein Metalloxyd mehr entzogen werden kann.

Es bleibt demnach nur übrig anzunehmen, daß sie entweder als in Salzsäure unlösliche basische Salze der chromigen Säure, oder als feste Lösungen von Metalloxyden in normalen Chromiten zu betrachten sind.

Wien, Chem. Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. April 1912.
