

KOLLOIDES CHROMSAURES CHROMOXYD. BILDUNGSMÖGLICHKEIT AUF DER KATHODE BEI DER ELEKTROLYTISCHEN REDUKTION DER CHROMSÄURE.

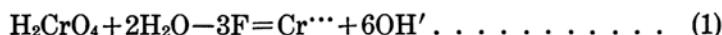
Von Shiro TAKEGAMI.

Eingegangen am 30. Mai 1929. Ausgegeben am 28. Juli 1929.

Bei der elektrolytischen Abscheidung des Chroms aus wässrigen Chromsäure-Lösungen spielt nach den Ergebnissen verschiedener Untersuchungen

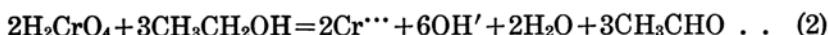
Chromsaures Chromoxyd insofern eine wichtige Rolle, als es durch Reduktion der Chromsäure an der Kathode entstanden, letztere in Gestalt eines Films oder Diaphragmas überziehen und dadurch die weitere Reduktion der Chromsäure unterbinden soll. Das Festhaften dieses Films auf der Kathode, seine semipermeable Natur, die ihn nur für Wasserstoffionen durchlässig macht und anderes mehr, lassen sich kaum anders erklären, als durch eine kolloide Beschaffenheit. Es war deshalb von Interesse, unter welchen Bedingungen kolloides Chromichromat entsteht und wie es sich verhält.

Bei der Elektrolyse konzentrierter wässriger Lösungen der Chromsäure, wie sie zwecks Abscheidung vom metallischen Chrom ausgeführt wird, findet stets neben der Metallbildung die Reduktion zu Cr(3) statt gemäss



ein Vorgang, der an der Anode—wenigstens wenn sie aus Blei besteht—wieder rückgängig gemacht wird. Es bildet sich mit der Zeit ein angenähert konstantes Verhältnis von Cr (3): Cr (6) heraus, wobei die Lösung sauer bleibt. Wie besondere, später mitzuteilende Versuche gezeigt haben, ist unter solchen Verhältnissen das Cr (3) wesentlich als Cr^{···} in Lösung, und diese enthält nicht, wie vielfach behauptet wird, kolloides Chromichromat. Cr (3) und Cr (6) bilden erst dann einen schwer löslichen Niederschlag, wenn die Lösung nicht mehr sauer, wenn das Verhältnis Cr (3): Cr (6) 1:1.5 ist, was zu einer basischen Verbindung führen muss.

Um zu sehen bis zu welchem Verhältnis Cr (3): Cr (6) man bei der Reduktion der Chromsäure kommen kann, ohne dass ein Niederschlag entsteht, und von welchem Verhältnis ab die Lösungen kolloiden Charakter haben, wurden wässrige Lösungen von Chromsäure mit überschüssigem Aethylalkohol versetzt, wobei sich die Reaktion nach folgender Gleichung abspielt :



Um den Fortschritt der Reaktion zu verfolgen, wurden von Zeit zu Zeit Proben entnommen und in ihnen das Verhältnis Cr (3) zu Cr (6) bestimmt. Da die verwendeten Lösungen sehr konzentriert waren, wurden jeweils 10 c.c. auf 1 Liter verdünnt und davon je 20 c.c. zur Analyse entnommen.

Zwecks Ermittlung des Gesamtchroms⁽¹⁾ (Cr (3)+Cr(6)) wurde mit Alkohol und Schwefelsäure auf dem Wasserbad eingedampft, mit starker

(1) Wegen der Anwesenheit des Alkohols musste diese umständliche Bestimmung angewendet werden.

Kalilauge gelöst und nach Hahn⁽¹⁾ mit Ferricyankalium titriert. Um den Gehalt an Cr(3) zu finden, wurde die Lösung unter Zusatz von Ammoniumnitrat mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, das ausgefällte Chromhydroxyd in Kalilauge gelöst und ebenfalls nach Hahn mit Ferricyanid titriert.

Der Zusatz des Alkohols zur Chromsäurelösung erfolgte langsam unter Kühlen.

Vers. 1.

Ansatz: 40 gr. CrO₃, 100 gr. H₂O, 60 gr. Alkohol.

Stunden nach Ansatz	C.c. K ₃ Fe(CN) ₆		Cr(3)/Cr(6)	Bemerkung
	für Cr(3)	für Cr(6)		
5	5.70	13.85	1:1.43	Lösung klar
26	7.90	13.80	1:0.75	"
47	9.55	13.80	1:0.53	"
52	—	—	—	Lösung gelatiniert
120	7.25	10.10	1:0.39	

Die Lösung wurde mit der Zeit immer tiefer braunrot. Da das 52 Stunden gelatinierte Produkt sich nicht vollständig in Wasser löste, wurde von einer Dialyse abgesehen und ein Ansatz mit verdünnterer Chromsäure gemacht,

Vers. 2.

Ansatz: 20 gr. CrO₃, 140 gr. Wasser, 40 gr. Alkohol.

Stunden nach Ansatz	C.c. K ₃ Fe(CN) ₆		Cr(3)/Cr(6)	Bemerkung
	für Cr(3)	für Cr(6)		
1/4	4.10	13.3	1:2.2	Lösung klar
27	6.65	13.25	1:0.99	"
93	8.20	13.25	1:0.62	"
117	8.75	13.30	1:0.52	"
124	1 Stunde auf 50° erwärmt			
125	8.80	13.25	1:0.505	"
148	8.85	13.30	1:0.503	"

(1) *Z angew. Chem.*, **40** (1927), 349.

Nach Erreichung des Verhältnisses Cr(3) : Cr(6) 1:0.5 hörte die Reduktion praktisch auf. Eine Fällung mit K_2SO_4 konnte nicht beobachtet werden. Die Lösung wurde nun mit der zweifachen Menge destillierten Wassers versetzt und im destillierten Wasser, zunächst in Pergamentpapier 4 Tage, und anschliessend im Kollodiumbeutel der Dialyse unterzogen. Dabei gingen grosse Mengen Lösung heraus. Erst nach 3 tägigem Verbleiben im Kollodiumbeutel hörte dieses auf. Die klare, so erhaltene braune Lösung liess sich nun durch K_2SO_4 fällen. Das Verhältnis Cr(3) : Cr(6) war stark angestiegen und betrug 1:0.203.

Der nächste Versuch mit demselben Ansatz zeigt, dass bei Anwendung höherer Temperatur auf längere Zeit die Reduktion der Chromsäure noch etwas weiter getrieben werden kann.

Vers. 3.

Ansatz: 20 gr. CrO_3 , 140 gr. Wasser, 40 gr. Alkohol.

Stunden nach Ansatz	C.c. $K_3Fe(CN)_6$		Cr(3)/Cr(6)	Bemerkung
	für Cr(3)	für Cr(6)		
19	—	—	—	2 Std. auf 50°C.
114	9.05	13.25	1:0.464	
137	—	—	—	2 Std. auf 50°C.
141	9.55	13.25	1:0.384	
170-185	—	—	—	Lösung koaguliert
187	8.35	11.7	1:0.413	

Die koagulierte Lösung löste sich in Wasser unter Verbleib einer geringen Trübung. Diese Lösung war fast unempfindlich gegen K_2SO_4 ; erst nach 6 Stunden trat durch reichliche Mengen Fällung auf. Die Gallerte wurde mit der 2 fachen Mengen Wasser gelöst und im Kollodiumbeutel der Dialyse unterzogen, bis nichts mehr in das Aussenwasser überging, was ähnlich lange dauerte, wie bei Vers. 2. Das Verhältnis Cr(3) : Cr(6) war durch die Dialyse wieder stark gestiegen. Es betrug 1:0.229. K_2SO_4 fällte sofort.

Die nach der Dialyse verbleibenden Sole der Versuche 2 und 3 (Sol 2 und 3 genannt) hinterlassen beim langsamem Verdunsten auf dem Uhrglas zunächst eine lackartige Haut, die unter dem Mikroskop keine besondere Struktur erkennen lässt und beim weiteren Trocknen staubförmig wird. Der Rückstand löst sich nicht wieder in Wasser.

Gegen Erhitzen zum Sieden waren sie beständig. Beim Abkühlen auf 8°C. und Wiedererwärmen blieb der grösste Teil als flockiger Niederschlag ungelöst.

Sol 2 ist vollständig klar durchsichtig, Sol 3 dagegen, welches aus der koagulierten Lösung hergestellt war, zeigte schwache Opaleszenz. Sol 3 zeigte im Ultramikroskop Teilchen, Sol 2 nur einen hellen Kegel mit einer kleinen Zahl von Teilchen.

Ihr Verhalten gegen K_2SO_4 verschiedener Konzentration ergibt sich aus folgender Uebersicht. Es wurden jeweils 10 c.c. Sol mit 10 c.c. Kaliumsulfatlösung verschiedener Konzentration versetzt. Die dadurch entstehende Konzentration an K_2SO_4 findet sich in der ersten Vertikalreihe verzeichnet.

Tabelle 1.

Konzentration an K_2SO_4	Sol 2	Sol 3
1/100	Flocken	Flocken
1/200	"	"
1/250	"	"
1/300	"	keine Flocken
1/400	"	"
1/500	"	"
1/600	keine Flocken	"

Unter dem Einfluss eines elektrischen Potentialgefälles wandert das Kolloid nach der Kathode. Der sich hier abscheidende gallertartige Körper haftet nicht fest und löst sich nicht wieder in Wasser. Das Verhältnis Cr(3) : Cr(6) ist in ihm noch weiter gestiegen-auf 1:0.159, was aber wohl auf eine reduzierende Wirkung des Stromes zurückzuführen sein wird. Die gefällten Produkte lösen sich in den $n/2$ -Lösungen von KOH und H_2SO_4 und selbst in 20% iger Chromsäure nur langsam.

Um zu sehen, wie weit ein solches Sol konzentriert werden kann, versuchte ich, Sol 3 auf dem Wasserbad einzudampfen. Dabei schied sich aber an der Oberfläche eine nicht wieder lösbare Haut ab. Ich verdampfte deshalb das Wasser im Vakuum bei 50°C. unter gutem Rühren. Dabei wurde erreicht, dass das Sol, welches ursprünglich 8.249 gr. Cr im Liter enthielt, auf 18.40 gr./Liter stieg. Das so konzentrierte Sol stellt bei 25°C. eine klare Flüssigkeit vor, welche aber, längere Zeit auf 20°C. gehalten, gelatinös erstarrt, um beim sofortigen Erwärmten wieder flüssig zu werden.

Die gelatinöse Struktur verschwindet beim verdünnen mit Wasser. Hatte das gelatinierte Sol indessen 3 Monate gestanden, so war es durch Erwärmen nicht mehr zu verflüssigen. Tabelle 2 enthält Daten über das Verhältnis Cr(3) : Cr(6), Leitfähigkeit und Zähigkeit der beiden Sole verschiedener Konzentration.

Tabelle 2.

Konzentration des Sols gr. Cr/Liter	Cr(3) : Cr(6)	Spez. Leitfähigkeit χ^{25°	Zähigkeit η^{25°
8.249	1:0.229	0.0002639	0.01522
18.409	1:0.218	0.0009443	0.3046

Sol 3 wurde dann noch auf sein Verhalten verschiedenen Elektrolyten gegenüber untersucht. Die Resultate bringt Tabelle 3.

Tabelle 3.

Elektrolyte	Kritische Fällungskonzentration
KCl	beständig
KNO ₃	"
K ₂ SO ₄	1/250-1/300 n
K ₂ CrO ₄	1/1250-1/1500 n
Na ₂ HPO ₄	1/20-1/25 p
K ₄ Fe(CN) ₆	1/1500-1/1750 n

Zum Schluss sei noch eine Messungsreihe an demselben Ansatz wie bei Vers. 2 und 3 mitgeteilt, aus dem die mit fortschreitender Reaktion zwischen Chromsäure und Alkohol auftretenden Änderungen nicht nur des Verhältnisses Cr(3) : Cr(6), sondern auch der Zähigkeit und spez. Leitfähigkeit nebst dem ultramikroskopischen Befund zu erkennen ist.

Auch hier zeigt sich, wie bei Versuch 3, dass die Reduktion durch den Alkohol bei einem Verhältnis Cr(3) : Cr(6) von etwa 1:0.4 hält macht. Etwa bei diesem Verhältnis tritt unter diesen Konzentrationsbedingungen Koagulation auf. Mit dem Fortschritt der Reduktion sinkt die spez. Leitfähigkeit und steigt die Zähigkeit. Bei einem Verhältnis Cr(3) : Cr(6) 1:0.5 treten nach dem ultramikroskopischen Befund Anzeichen des kolloiden Zustandes auf, obgleich eine Fällung durch K₂SO₄, wie oben erwähnt, noch

Vers. 4.

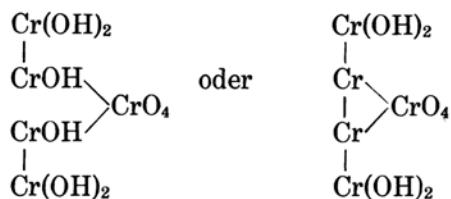
Ansatz: 20 gr. CrO₃, 140 gr. Wasser, 40 gr. Alkohol.

Stunden nach Ansatz	Cr(3) : Cr(6)	Spez. Leitf. $\kappa = \frac{1}{\omega} C$ $C = 0,33584$	Zähigkeit ⁽¹⁾ $\eta = \eta_0 \frac{st}{s_0 t_0}$	Ultramikr. Befund
1	1:2.15	0.01702	0.02069	keine Teilchen wahrnehmbar
4		30 Minuten auf 50° erwärmt		"
21	1:0.772	0.00883 0.02168		"
23		60 Minuten auf 50° erwärmt		
26	1:0.606	0.00721 0.02272		"
28		60 Minuten auf 50° erwärmt		
45	1:0.514	0.00536 0.02808		schwach heller Kegel
47		60 Minuten auf 50° erwärmt		
51	1:0.415	0.00434 0.0520		heller Kegel mit wenig Teilchen
52		30 Minuten auf 50° erwärmt		
69	1:0.407	0.00395 0.085		zahlreiche Teilchen
72		10 Minuten auf 50° erwärmt		
73	1:0.401	0.00371 0.177		"
Zwischen der 75 und 92 Stunde trat Koagulation auf.				

nicht zu beobachten ist. Die Lösung enthält offenbar noch Elektrolyte, als welche nur Cr⁺⁺⁺ und CrO₄²⁻ in Betracht kommen können. Dies zeigt der hohe Wert der spez. Leitfähigkeit der nach 73 Stunden entstandenen Lösung, und der geringe der Zähigkeit im Vergleich mit dem konzentrierten Sol der Tabelle 2; obgleich die Konzentration des Chroms in Vers. 4 etwa 50 gr. Cr/Liter, die des konzentrierten Sols in Tabelle 2 nur 18.4 gr. Cr/Liter ist, sind die Zähigkeitswerte 0.177 und 0.304. Dies zeigt auch der Umstand, dass bei der Dialyse unter Entfernung grosser Mengen von Chromverbindungen im verbleibenden Sol das Verhältnis Cr(3) : Cr(6) bis auf 1:0.2 steigt.

Welcher Art nun die im Sol enthaltene kolloide Verbindung ist, lässt sich nicht angeben, jedenfalls handelt sich um eine solche stark basischer Natur. In einer Verbindung Cr₂(CrO₄)₃ ist das Verhältnis Cr(3) : Cr(6) 1:1.5 in einer (Cr(OH)₂)₂ CrO₄ 1:0.5. Dem im dialysierten Sol enthaltenen Verhältnis 1:0.2 ist durch eine Formel schwer Rechnung zu tragen, obgleich sich Verbindungen wie

(1) η_0 : Zähigkeit des Wassers bei 25°C. = 0.00894. t_0 u. S_0 : Aufflusszeit und spez. Gew. bei Wasser, bei 25°C. = 0.99707.



denken lassen.

Jedenfalls folgt, da erst Lösungen mit einem Verhältnis Cr(3) : Cr (6) > 0.5 kolloide Eigenschaften zeigen, dass bei der Elektrolyse der Chromsäure an der Kathode kolloides chromsäures Chromoxyd nur dann entstehen kann, wenn hier alkalische Reaktion herrscht. Diese Möglichkeit erscheint aber durchaus gegeben zu sein. Denn bei der Reduktion der Chromsäure nach Gleichung 1 entstehen $3\text{OH}'$ mehr als zur Fällung des gleichzeitig gebildeten $\text{Cr}^{\cdot\cdot\cdot}$ als Cr(OH)_3 nötig sind.

Herrn Prof. Dr. Erich Müller danke ich für die Anregung zu dieser Untersuchung und für seine Unterstützung.

Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie,
März 1929. Dresden, Deutschland.
