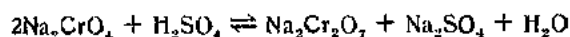


Prüfung einer neuen technischen Methode zur Überführung von Na-Monochromat in Na-Bichromat

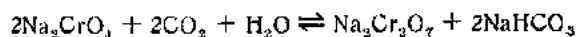
Von O. NYDEGGER, Wabern bei Bern

Beim üblichen Glühaufschluß von Chromerz mit Soda und Kalk, wie auch beim Aufschluß mit konzentrierter Natronlauge bei höheren Temperaturen und gleichzeitigem Durchleiten von Luft, erhält man Natriummonochromat. Die Überführung des Natriummonochromates ins Bichromat erfolgte in der Technik früher ausschließlich durch Säuerung mit Schwefelsäure nach der folgenden Reaktionsgleichung:



Die entstehenden Salze können auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit leicht getrennt werden.

In neuerer Zeit haben u. a. JUSCHKEWITSCH und Mitarbeiter¹, NEUMANN und EXSSNER² sowie AGDE und VETTER³ die Reaktionsbedingungen bei der Verwendung von Kohlensäure anstelle von Schwefelsäure untersucht. Diese Umsetzung kann folgendermaßen formuliert werden:



Die Reaktion wird im Sinne der Richtung von links nach rechts begünstigt durch hohe Kohlensäuredrucke. Sie muß ferner bei hoher Chromatkonzentration durchgeführt werden, damit der größte Teil des Natriumbicarbonates, das von den gebildeten

Salzen am schwersten löslich ist, ausgefällt wird. Dadurch wird das Gleichgewicht stark auf die Seite des Bichromates verschoben.

Dieser Prozeß kann wirtschaftlich interessant sein, weil das zurückgewonnene Natriumbicarbonat nach erfolgter Überführung in Soda wiederum für den Chromerzaufschluß verwendet werden kann, so daß der Sodaverbrauch entsprechend vermindert wird. Aus amerikanisch-englischen Rapporten über die deutsche chemische Industrie⁴ geht hervor, daß die I.G. Farben in ihrem Werk in Uerdingen/Rh. nach 1930 eine große Chromatfabrik erstellt haben, in der die Umsetzung vom Mono- zum Bichromat mittels Kohlensäure erfolgt. Die dafür erforderliche Kohlensäure kommt zum Teil von Kalköfen, die den gebrannten Kalk für den Chromerz-Glühaufschluß liefern, zum Teil von der Überführung des anfallenden Bicarbonates in Soda. Das zur Verfügung stehende Gasgemisch enthält etwa 50 % Kohlensäure. Die Carbonisierung wird bei 15 atm Gasdruck, d. i. mit ca. 7,5 atm Kohlensäuredruck und bei 35–60°, durchgeführt. AGDE und VETTER (l. c.) haben die Umsetzung des Monochromates mit Kohlensäure bei 0, 10 und 20 °C und bei Drucken von 10, 20, 30 und 40 atü untersucht.

In der Technik vermeidet man wenn möglich das Arbeiten unter 20 °C sowie bei sehr hohen Drucken (siehe das oben erwähnte Beispiel der Chromatfabrik in Uerdingen). Da die Reaktionsgeschwindigkeit meistens von sehr hohen Anfangswerten bis zur

¹ N. JUSCHKEWITSCH und M. LEWIN, J. chem. Ind. (russ.) 2, 329 (1926), cf. Chem. Zbl. 1926, I, 3390; N. JUSCHKEWITSCH, W. KARSHIWAN und I. SCHOKIN, ebenda 2, 951 (1926), cf. Chem. Zbl. 1927, I, 167.

² B. NEUMANN und C. EXSSNER, Z. angew. Chem. 43, 440 (1930).

³ G. AGDE und K. E. VETTER, Z. angew. Chem. 48, 92 (1935).

⁴ FIAT 796; BIOS 1393; CIOS 265, XXVII—80.

Erreichung des Gleichgewichtes stark absinkt, läßt man oft die Reaktion nicht ganz bis zum Gleichgewicht auslaufen, mit dem Ziele, die Reaktionsdauer auf einen wirtschaftlichen Wert zu reduzieren.

Wie aus der angeführten Literatur hervorgeht, fehlen bis heute zuverlässige Angaben über den zeitlichen Verlauf der Säuerung von Monochromat mit Kohlensäure bei den praktisch in Frage kommenden Temperaturen und Drucken. Mit der vorliegenden Arbeit versuchte ich, diese Lücke zu schließen.

Für meine Versuche habe ich eine Apparatur ähnlich derjenigen von AGDE und VETTER⁵ verwendet⁶. Um Konzentrationsverschiebungen durch Verdunstung zu vermeiden, habe ich die Kohlensäure zuerst durch ein mit Wasser oder Chromatlösung beschicktes Druckgefäß geleitet. Als Filter habe ich im dritten Gefäß ein Glasfrittenfilter eingebaut. Die Apparatur ist in Abb. 1 dargestellt. Da Chromatlösungen Eisen nicht angreifen, konnte sie aus Eisen hergestellt werden.

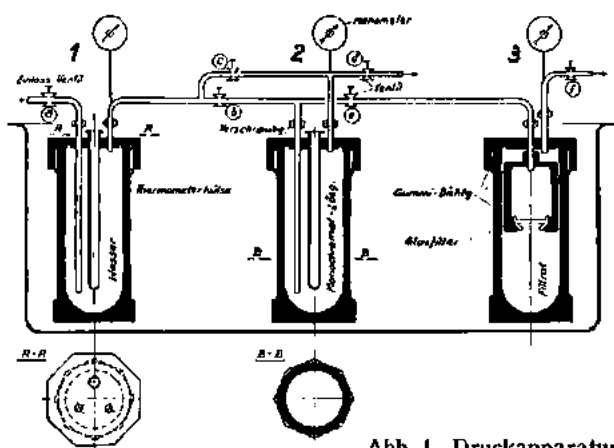


Abb. 1. Druckapparatur

Für die Beschickung der Apparatur wurde eine bei ca. 30 °C gesättigte Natriumchromatlösung verwendet, die 715 g Na_2CrO_4 entsprechend 230 g Chrom pro Liter enthielt.

Die ganze Apparatur wurde im Wasserbad auf der gewünschten Temperatur gehalten. Ins Druckgefäß (1) wurde Wasser, ins Druckgefäß (2) die Chromatlösung eingefüllt und ins Druckgefäß (3) wurde der Glasfilter eingebaut. Der durch ein Reduzierventil auf den gewünschten Druck eingestellte Kohlensäurestrom wurde nun durch Öffnen der Ventile *a* und *b* und starker Drosselung von Ventil *d* durch die ersten zwei Druckgefäße geleitet. Die durchfließende Gasmenge wurde in einer nach Ventil *d* angeschlossenen Waschflasche kontrolliert und derart eingestellt, daß die Flüssigkeit durch die aufsteigenden Gasblasen gut in Bewegung gehalten wurde.

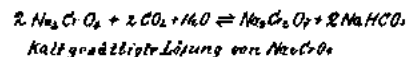
⁵ G. AGDE und K. E. VETTER, Chem. Fabr. 7, 407 (1934).

⁶ Da ich keine geeignete Druckapparatur zur Hand hatte, habe ich mir eine solche bauen lassen. Diese kann eventuellen Interessenten zur Verfügung gestellt werden.

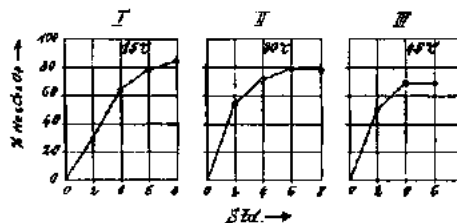
Vor der Durchführung der Filtration wurde Ventil *e* ganz und Ventil *f* wenig geöffnet, um die Luft aus dem Druckgefäß (3) zu entfernen. Zur Filtration nach Ablauf der gewünschten Reaktionszeit wurde Ventil *c* geöffnet und *b* und *d* geschlossen. Ventil *f* wurde nun so weit geöffnet, daß sich zwischen Gefäß (2) und (3) eine Druckdifferenz von 1–2 atm einstellte, die für die Filtration genügt. (Einem wesentlich höheren Druck kann das Glasfilter nicht widerstehen.) Im Gefäß (3) befand sich nun die vorn ausgefallenen Natriumbicarbonat getrennte Chromatlösung. In ihr wurden der Monochromat- und Bichromatgehalt bestimmt. Für jede Bestimmung wurde die Apparatur neu beschickt. Zur Analyse wurden vom Filtrat aus dem Gefäß (3) 5 cm³ entnommen und auf 100 cm³ verdünnt. 5 cm³ dieser Lösung wurden mit 1/5-n-Ferrosalzlösung zur Bestimmung des gesamten Chromatgehaltes titriert, weitere 15 cm³ wurden mit etwas Wasser verdünnt, zur Entfernung gelöster Kohlensäure gut ausgekocht und nach Zusatz von Phenolphthalein in der Kälte langsam bis zum Farbumschlag titriert. Der Verbrauch an Alkali entspricht in diesem Falle dem Bichromatgehalt, während sich der Monochromatgehalt aus der Differenz der verbrauchten Kubikzentimeter 1/5-n-Ferrosalzlösung und 1/5-n-Alkalilösung ergibt. Diese Bestimmungsmethode beruht auf der Feststellung, daß bei der Titration einer reinen Bichromatlösung 5 cm³ dieser Lösung *a* cm³ 1/5-n-Ferrosalzlösung verbrauchen⁷ und 15 cm³ derselben Bichromatlösung bei der Titration mit 1/5-n-Natronlauge auf Phenolphthalein ebenfalls *a* cm³ benötigen. Der Minderverbrauch an Alkali entspricht somit dem Monochromatgehalt.

Bei den ersten Carbonisierungsversuchen verstopfte das Tauchrohr im Gefäß (2) meistens mit auskristallisiertem Bicarbonat, das sich in der Rohrmündung festsetzte, wobei der Gasstrom noch durchgelassen, das Überleiten der Bicarbonatsuspension jedoch verunmöglicht wurde. Dieser Übelstand konnte durch Paraffinieren des Tauchrohres behoben werden.

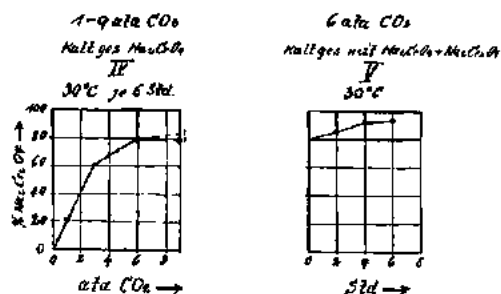
Die Ergebnisse der Versuche sind in den folgenden Diagrammen I–V dargestellt.



Zeitwerte bei 6 atm CO_2 -Druck



⁷ Siehe die Bestimmung des Eisens nach PENNY und SCHABUS in TREADWELL, Lehrbuch der analytischen Chemie, 11. Auflage, Leipzig 1937, Bd. II, S. 545.



In den Diagrammen I—III sind die bei einem Kohlensäuredruck von 6 ata und bei 15, 30 bzw. 45 °C ermittelten Umsätze in Abhängigkeit von der Zeit eingetragen. Wie nicht anders zu erwarten war, verläuft die Bichromatbildung bei niedrigeren Temperaturen langsamer, erreicht aber einen höheren Gleichgewichts-Endwert.

Im Diagramm IV ist das Monochromat-Bichromat-Gleichgewicht bei 30 °C und Kohlensäuredrucken von 1, 3, 6 und 9 ata dargestellt. (Bei 6 und 9 ata wurden gleiche Werte gefunden, was wohl nicht zutreffend ist. Eine Kontrollbestimmung wurde leider nicht gemacht.) Nach den Angaben der amerikanisch-englischen Rapporte (*l. c.*) wird die Carbonisierung in Uerdingen in zwei Stufen ausgeführt. Nach der ersten Carbonisierung der Monochromatlauge und der Abtrennung des auskristallisierten Natriumbicarbonats wird die Lösung bis zur ungefähren Sättigung mit Monochromat konzentriert, wobei das leicht lös-

liche Bichromat ebenfalls in Lösung bleibt. Darauf wird diese Lösung erneut carbonisiert. Der Bichromatgehalt steigt dabei von etwa 80 % auf 93—95 % an, d. h. man erhält nach der Abtrennung vom ausgefallenen Bicarbonat eine hochkonzentrierte Natriumbichromatlösung, aus der beim Abkühlen ein großer Teil des Bichromates auskristallisiert, während die geringen Mengen Monochromat in Lösung bleiben. Der Verlauf dieser zweiten Carbonisierung ist im Diagramm V dargestellt.

Die von AGDE und VETTER (*l. c.*) bei niedrigeren Temperaturen und höheren Drucken gefundenen Zahlen liegen erheblich unter den von mir ermittelten Werten, während gerade das Gegenteil zu erwarten wäre. Da die von mir gefundenen Werte recht gut mit den Angaben in den amerikanisch-englischen Rapporten (*l. c.*) übereinstimmen, vermute ich, daß AGDE und VETTER bei der Auswertung der Bichromatgehalte in ihren Versuchen ein Fehler unterlaufen sein muß.

Die vorliegende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Institut der Universität Bern durchgeführt. Herrn Prof. FEITKNECHT danke ich für die Überlassung des Arbeitsplatzes.

Zusammenfassung: Es wurde die Umsetzung von Natriummonochromat zu Bichromat mit Kohlensäure bei Temperaturen zwischen 15 und 45 °C und Kohlensäuredrucken zwischen 1 und 9 ata untersucht.