

Türk Krom Cevheri Terkibine dair bir tetkik



Yazan :

Dr. F. MEYER

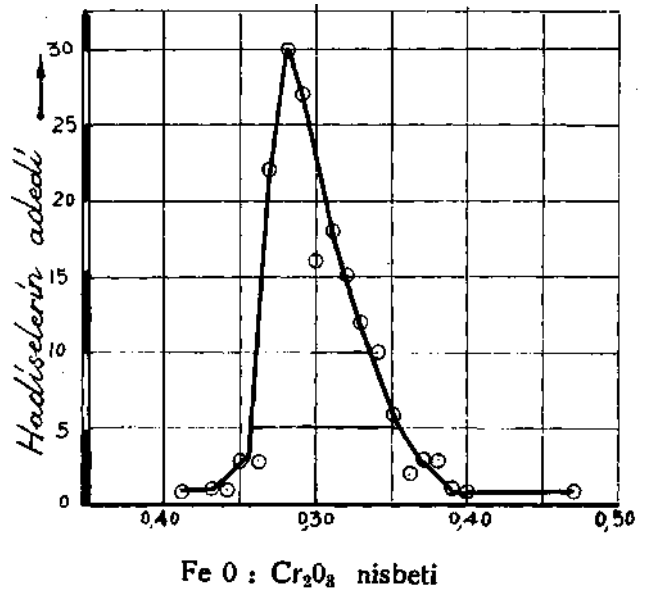
Malûm olduđu üzere krom, kromit cevheri içinde oksidike bir şekilde zuhur eden ve kromun tabiatte alekser tezahürünü mucip olan kromitin formülü $FeO Cr_2 O_5$ dür. Bu da Spinel grubunun tipik mümessilidir.

2 veya 3 kıymetli muhtelif maadin oksitlerinin çok yüksek derece hararete izabesile fevkâlâde kristalizasyon kudretlerini haiz cisimler elde edilebilir. Bunlarda kıymetli cevherin bir oksidilisi müsbet ve 3 kıymetli cevherin diğerk oksidi menfi mürekkebatı teşkil eder. Muntazam bir şekilde kristalleşen işbu cisimleri, halis tuz olarak telâkki edebiliriz. Tuzlar, alelumum gayri uzvî kimyada, kalevî unsurlar ve aynı şartlarla asidli unsur yerine kimyevî müşabeheti haiz oksidli tuzlar bilkimya ikame edilebilir; ve malûm olduđu veçhile Spinel grubuna mensup cisimlerde ve mevzuu bahsettiğimiz kromit hâdisesinde esas teşkil eden FeO , alelumum MgO ile ve nadiren ZnO , MnO , CoO ve yahut CaO ile de temsil ve menfi mürekkebatı teşkil etmekte olan $Cr_2 O_3$, $Al_2 O_3$ ile veya $Fe_2 O_3$ ile ikame edilebilir.

Takriben 2,5 senedenberi M. T. A. Enstitüsünün kimya laboratuvarlarında, buldukları mahaller bildirilmiş olan 175 krom cevheri tahlil edilmiştir. Ekserisinde krom, demir ve silisyum muhteviyatı tayin ve tesbit olunmuştur. SiO_2 muhteviyatı, tezayüd veya tenakus eden ser-

pantin veya Hornblende muhteviyatına nazaran, ekseriya % 1 ilâ 6 arasında tahavvül etmektedir.

Zengin krom cevherinde % 32,2 FeO ve % 67,8 $Cr_2 O_3$ mevcuttur. Buna nazaran $FeO : Cr_2 O_3$ nisbeti $32,2 : 67,8 = 0,47$ dir. Binaenaleyh $FeO : Cr_2 O_3$ nisbeti mezkûr 175 numunede hesap edilirse - arzolan numunelere nazaran - lâakal takriben 0,47 rakkamı elde edilmesi icabederdi. Haricî kısmet ise, hâdiselerin % 90 nında 0,27 ile 0,35 arasındadır. Kemmiyatı vaziye ile gösterilmek icabederse fazla üzerinde haricî kısmetler tertide aynı netice veren hâdiselerin adedi kaydedilirse (şekil 1) -deki münhani elde edilir.



Görüldüğü veçhile münhani, 0.26 kiymetinde yükselerek *azamî* noktaya çıkmakta ve hafif bir inhina ile düşmektedir. Nazarî bir şekilde matlûb olan 0.47 kiymeti, yalnız bir hâdisede elde edilmiştir (2 numaralı tahlil raporunu tetkik ediniz.)

FeO muhteviyatı, tahlil edilen cevherin % 70 inde % 13 ilâ 16 mevcut ve bilhesap bulunan vasatı ise % 14.5 dir. Krom muhteviyatı % 46 ilâ 52 hadleri arasında tahvül etmekte olup vasatı % 49 dur.

Krom cevherindeki muhteviyat nisbetini beyan edebilmek için FeO nün sikletinin yüzde hesabı miktarını (14.5 dir), FeO nün muhteviyat sikletine taksim etmek icabeder. Bu da, 71.8 dir. Aynı muamele Cr_2O_3 , için de tatbik edilirse, Cr_2O_3 , sikletinin yüzde nisbeti % 49 olduğuna nazaran 152.0 dir. Binaenaleyh

$$\frac{14.5}{71.8} = 0,20 \text{ harici kısmeti}$$

$$\text{ve } \frac{50}{152} = 0,32 \text{ } Cr_2O_3 \text{ ün harici kısmeti}$$

olduğu tebarüz eder. Bu da krom cevherinde FeO nün Cr_2O_3 , e nisbetine nazaran takriben 2 : 3 nisbetindedir. Mahaza her ne kadar faraziyeler hakikate mukarin ise de FeO da 2 molekül ve Cr_2O_3 , da 3 molekül hesab edilebileceğine katıyetle hükmedilemez. Buna ait esbab şu suretle izah edilebilir:

Kromun bir kısmının CrO olarak mevcudiyeti ihtimal dahilinde değildir. CrO Cr_2O_3 , ün imtizacı meçhuldür ve bu formülü arzeden hiç bir maden mevcut değildir. Fakat hakikat şudur ki noksan olan 2 kiymetli cevherin oksidi MgO olması icabeder. Zira cevherlerde % 10 ilâ 20 nisbetinde mevcuttur. Serpantin ve dolayısıyla Hornblende (SiO_2 , muhteviyatında hesap edilir) ve MgO. Al_2O_3 , (% 7 ilâ 20 nisbetinde olan Al_2O_3 , muhteviyatından hesap edilir) teşkil ve istihsal için MgO miktarı

mecmu miktardan tenzil olunursa 1 numaralı umumî analizde kalan berveçhiâti rakamların esas ittihazında nazarı dikkate alınması icabeden % 7 nisbetinde MgO bakiyesi kalır.

Cr_2O_3	% 51,7
FeO	% 14,2
Al_2O_3	% 14,1
MgO	% 14,3
SiO_2	% 3,5
CaO	% 1,7
H_2O	% 0,3

% 99,8

İşbu % 7 nisbetindeki MgO dan %5.8 miktarı FeO ile zayıflatılmamış olan Cr_2O_3 , ün imtizacı için lâzımdır. Bu suretle 7 — 5,8 — % 1,2 MgO bakiye kalır ki, bunun da Cr_2O_3 , ile irtibatı icabeder. Bundan da % 1,2 nisbetindeki MgO ya muadil kıymeteki bir Fe O miktarı FeO : Fe_2O_3 , olarak mevcut olduğu tebeyün eder, ve % 2,4 nisbetinde FeO : Fe_2O_3 , nisbeti cüzî olan bir FeO muhteviyatının azalmasına meyli etmiş bulunmakta ve bu suretle FeO da 2 molekül ve Cr_2O_3 , de 3 molekül tesadüf edileceğine dair faraziye tahakkuk etmektedir.

Krom cevheri ne kadar karışık olduğunu başka bir umumî analizin tetkikiyle yani diğer bir misalle de gösterilebilir. Şayet 2 numaralı tahlil raporunda görülen % muhteviyatı tetkik edilirse:

Cr_2O_3	% 53,0
FeO	% 24,9
Al_2O_3	% 7,6
MgO	% 12,3
SiO_2	% 2,2

% 100,0

FeO : Cr_2O_3 , nisbetini teşkil ederse saf kromit için nazarı olarak istenilen rakam $\frac{24,9}{53,0} = 0,47$ dir. Buna nazaran molekül nisbeti $24,9 : 71,8 = 0,35$ ve $53,0 : 152,0 = 0,35$

ve yahut $1\text{FeO} : \text{Cr}_2\text{O}_3$ dür. Serpantin ve Al_2O_3 için lüzumu olan MgO miktarı tenzil edilince geriye maalesef takriben % 7 miktarında MgO kalmakta ve bunu da demirin mühim bir cüzü olan Magnetit % 13 $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ olarak kabul etmek mecburiyeti hasıl olmaktadır ki, bu suretle burada da saf kromitin mevcudiyetine tesadüf edilmez.

Şimdiye kadar elde pek az umumî tahlil raporları mevcut bulunduğundan Al_2O_3 ün Cr_2O_3 e katî bir şey söylenemez.

Tahlil olunan 175 korn cevherinde saf kromit mevcut olamayacağını yapılan tetkikat göstermektedir. Muhtelif mahallî cev-

herlerin tayin ve tesbit olunan kesafetleri p] 4.0 ilâ 4.2 kıymetlerini vermektedir. İşbu kıymetler kesafeti [2] 4.93 e kadar olarak igösterilen saf kromitten aşağıdır ve bu da kromitin ademi mevcudiyetini isbat etmektedir.

İşbu cevherin teşekkülâtını tayin için usulü veçhile ve mümkün olduğu kadar ecnebî maddelerden âri umumî tahlillere lüzum vardır.

[1] Kesafetler M. T. A. Enstitüsünün Maden Şubesi Mütihazsıslarından Dr. Schröder tarafıddan ölçülmüştür.

[2] Doelter, Handbuch der Mineralchemie, cild 4, sayfa 682, Nr. 41 a.

Betrachtung über die Zusammensetzung der Türkischen Chromerze.

Dr. F. MEYER

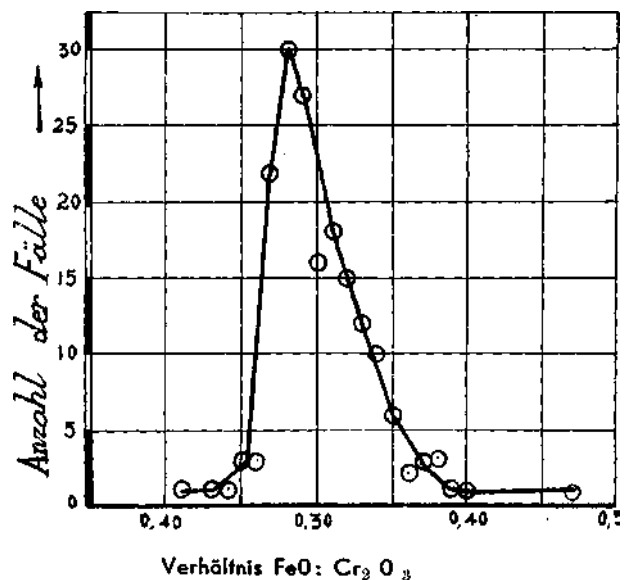
Bekanntlich liegt das Chrom in dem Mineral Chromit in oxydischer Form vor, und der Chromit, der das häufigste Vorkommen des Chroms in der Natur bildet, hat die Formel $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2 \text{O}_3$; ein typischer Vertreter der Spinellgruppe.

Man kann durch Zusammenschmelzen von Oxyden verschiedener 2- und 3-wertiger Metalle bei sehr hohen Temperaturen Körper bekommen, die ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen besitzen. Bei diesen bildet das eine Oxyd (des 2-wertigen Metalls) den positiven das andere Oxyd (3-wertigen Metalls) den negativen Bestandteil. Diese regulär kristallisierenden Körper - kann man als echte Salze auffassen. Ebenso wie man allgemein in der anorganischen Chemie bei den Salzen das basenbildende Element durch ein chemisch ähnliches und gleichfalls das saurebildende Element durch ein chemisch ähnliches ersetzen kann, und dabei neue Salze mit ähnlichen Eigenschaften bekommt, so kann bekanntlich auch bei den Körpern der Spinellgruppe, in unserem Falle beim Chromit das basenbildende FeO im allgemeinen durch MgO , seltener durch ZnO , MnO , CoO oder auch durch CaO vertreten werden. Der negative Bestandteil, das $\text{Cr}_2 \text{O}_3$ kann durch $\text{Al}_2 \text{O}_3$ oder $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ ersetzt werden.

In etwa 21/2 Jahren sind im ehem. Laboratorium des M. T. A. Enstitüsü 175 hiesige Chromerze, deren Fundorte zum größten Teil nicht angegeben waren, analysiert worden. In den meisten Fällen ist nur der Gehalt an Chrom, Eisen und Silizium bestimmt. Der SiO_2 - Gehalt bewegt sich entsprechend dem schwankenden Gehalt an Serpentin oder Hornblende meistens zwischen 1 und etwa 6 %.

Im reinen Chromit sind 32,2 % FeO und 67,8 % $\text{Cr}_2 \text{O}_3$ enthalten. Das Verhältnis $\text{FeO} : \text{Cr}_2 \text{O}_3$ ist also $32,2 : 67,8 = 0,47$. Rechnet man bei den 175 Proben dieses Verhältnis $\text{FeO} : \text{Cr}_2 \text{O}_3$ aus, so müsste sich, wenn Chromit vorläge, zum mindesten annähernd die Zahl 0,47 ergeben.

Der Quotient liegt jedoch in fast 90 % der Fälle zwischen 0,27 bis 0,35. Tragt man in einem Koordinatensystem auf der Abszisse den Quotienten und auf der Ordinate die Anzahl der Fälle, in denen derselbe Wert ermittelt wurde, so erhält man die in Abb. 1 dargestellte Kurve.



Aus deren Verlauf ersieht man, dass sie bei dem Wert 0,26 stark ansteigt, ein Maximum bildet und mit geringerer Neigung abfällt. Der theoretisch geforderte Wert von 0,47 wurde nur in einem Falle erhalten (s. später Analyse Nr. 2).

Der Gehalt an FeO ist in 70 % der untersuchten Erze 13 bis 16 % im errechneten Mittel 14,5 %. Der Gehalt an Chrom bewegt sich in den Grenzen von 46 bis 52 % und wurde im Mittel zu 49 % errechnet.

Um zu einem Ausdruck über die Molverhältnisse in dem Chromerz zu kommen, muss man die Gewichtsprocente an FeO , hier also 14,5 durch

das Molekulargewicht des FeO = 71,8 teilen, und gleichfalls muss man die Gewichtsprocente Cr₂O₃, (hier 49) durch das Molekulargewicht des Cr₂O₃ = 152,0 teilen. Man erhält dann:

$$\frac{14,5}{71,8} = 0,20 \text{ Molquotient für FeO}$$

und $\frac{50}{152} = 0,32$ Molquotient für Cr₂O₃. Das hiesse in den Chromerzen verhielte sich FeO zu Cr₂O₃ annähernd wie 2 : 3. Man kann aber nicht ohne weiteres daraus schliessen, dass auf 2 Moleküle FeO nun 3 Moleküle Cr₂O₃ zu rechnen wären, obgleich diese Annahme nahe liegt. Die Gründe hierfür seien im folgenden erläutert.

Es ist nicht wahrscheinlich, dass ein Teil des Chroms als CrO vorliegt. Die Verbindung CrO. Cr₂O₃ ist nicht bekannt. Ebenso gibt es kein Mineral, das diese Formel aufweist. Sicher ist aber, dass das fehlende Oxyd des 2-wertigen Metalls das MgO sein muss, da es in Mengen von 10 bis 20 % in den Erzen vorhanden ist. Zieht man die Mengen an MgO, die für die Bildung des Serpentin bzw. der Hornblende (zu errechnen aus dem SiO₂-Gehalt) und die für die Bildung von MgO · Al₂O₃ (zu errechnen aus den Al₂O₃-Gehalt, der von 7 bis 20 % beträgt) benötigt werden, von der Gesamtmenge ab, so verbleibt ein Rest von 7 % MgO bei Zugrundelegung der nachstehend aufgeführten Zahlen der Gesamtanalyse Nr. 1

Cr ₂ O ₃	51,7 %
FeO	14,2 %
Al ₂ O ₃	14,1 %
MgO	14,3 %
SiO ₂	3,5 %
CaO	1,7 %
H ₂ O	0,3 %
	99,8 %

Von diesen 7 % MgO werden 5,8 o/o MgO, benötigt, um das noch nicht durch FeO abgesättigte Cr₂O₃ zu binden. Es verbleibt dann ein Ueberschuss von 7 minus 5,8 = 1,2 % MgO, der ebenfalls an Cr₂O₃ gebunden werden muss. Die Folge davon ist, dass eine der 1,2 % MgO äquivalente Menge FeO als FeO. Fe₂O₃ vorhanden ist. Die Rechnung ergibt 2,4 % FeO. Fe₂O₃. Das Verhältnis FeO : Cr₂O₃ ist jetzt nach der Seite eines geringeren FeO - Gehaltes verschoben,

und die Annahme, dass auf 2 Moleküle FeO 3 Moleküle Cr₂O₃ kommen, besteht nicht zu recht.

Wie verwickelt der Aufbau der Chromerze ist, sei an einem anderen Beispiel der Auswertung einer Gesamtanalyse gezeigt. Wenn man aus den % — Gehalten der Analyse Nr. 2

Cr O ₃	53,0 %
FeO	24,9 %
Al ₂ O ₃	7,6 %
MgO	12,3 %
SiO	2,2 %
	100,0 %

Das Verhältnis FeO : Cr₂O₃ bildet, so erhält man die für reinen Chromit theoretisch verlangte Zahl nämlich $\frac{24,9}{53,0} = 0,47$. Das Molekularverhältnis wäre 24,9 : 71,8 = 0,35 und 53,0 : 152,0 = 0,35 oder auch 1FeO : 1Cr₂O₃. Leider bleibt aber unter Abzug der für Serpentin und für Al₂O₃ erforderlichen Menge MgO ein Ueberschuss von etwa 7 % MgO, der dazu zwingt, einen ganz beträchtlichen Teil des Eisens als Magnetit (13 % FeO. Fe₂O₃) anzunehmen, so dass auch hier kein reiner Chromit existieren kann.

Ueber das Verhaeltnis des Al₂O₃ zum Cr₂O₃ kann nichts Näheres ausgesagt werden, weil zu wenig Gesamtanalysen bisher vorliegen,

Die angestellten Betrachtungen ergaben, dass in keinem der 175 analysierten Chromerze reiner Chromit vorhanden sein kann. Die von verschiedenen hiesigen Erzen bestimmten Dichten [1] ergaben Werte von 4,0 bis 4,2, sie liegen tiefer als die von reinem Chromit, dessen Dichte [2] zu 4,93 angegeben wird und beweisen ebenfalls dessen Nichtvorhandensein.

Zur Aufklärung der Konstitution dieser Erze waere eine grössere Zahl von Gesamtanalysen der nach Möglichkeit von der Gangart befreiten Substanzen erforderlich.

Ankara : 25/7/1938
Dr. F. MEYER

[1] Die Dichten wurden von Herrn Dr. Schröder in der mineralogischen Abteilung des M. T. A. Enstitüsü gemessen.

[2] Doelter, Handbuch der Mineralchemie Bd. 4 S. 684 Nr. 41a