

bindung mit saurem, schwefligsaurem Natron zu reinigen ¹⁾, in der Hoffnung, noch so viel reines Vanillin zu gewinnen, um eine Elementaranalyse ausführen zu können, worüber ich dann berichten werde.

94. K. Preis und B. Rayman: Ueber einige dichromsaure Salze.

[Mitgetheilt aus den Sitzungsberichten der k. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften.]

(Eingegangen am 20. Februar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter dem Titel „Ueber chromsaure und dichromsaure Salze“ hat Hr. L. Schulerud (Journal f. prakt. Chem. N. F. 19, 36) Resultate veröffentlicht, welche theilweise den früheren Angaben anderer Chemiker (Bahr, Zettnow) widersprechen, und wurden wir dadurch veranlasst, gestützt auf eigene frühere Beobachtungen, die einschlägigen Versuche zu wiederholen, deren Resultate den Gegenstand vorliegender Mittheilung bilden.

Dichromsaurer Barium.

Nach Bahr ²⁾ bildete sich sowohl beim Auflösen von Bariumchromat in Chromsäure, als auch bei einer theilweisen Zersetzung desselben mit verdünnter Schwefelsäure dichromsaurer Barium, $\text{BaO} \cdot 2\text{CrO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Dasselbe Salz erhielt Zettnow ³⁾ beim Lösen von Bariumchromat in kochender Chromsäurelösung.

Behandelt man frisch gefälltes chromsaurer Barium mit einer concentrirten, überschüssigen Chromsäurelösung, so verwandelt sich dasselbe allmählig schon bei gewöhnlicher Temperatur, viel rascher jedoch beim Erwärmen, in ein schweres, krystallinisches, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver. Am besten verfährt man auf die Weise, dass in das frisch gefällte und ausgewaschene, also von Wasser durchtränkte chromsaure Barium feste Chromsäure ⁴⁾ eingetragen wird. Das Krystallpulver wurde vorerst durch Absaugen von dem grössten Theil der Mutterlauge befreit und sodann auf einer grösseren Thonplatte getrocknet.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für BaCr_2O_7
CrO_3	57.71	56.65
BaO	42.50	43.35
		<hr/> 100.00.

¹⁾ Nach der von Tiemann und Haarmann in diesen Berichten VIII, 1117 beschriebenen Methode.

²⁾ Oefors. af k. So. Vet. Akad. förh. 1852, 156. Jahrb. 1853, 358.

³⁾ Pogg. Ann. 145, 167. Jahrb. 1872, 250.

⁴⁾ Zu diesen Versuchen wurde ausschliesslich nach Bunsen's Angabe mit Salpetersäure gewaschene und sodann getrocknete Chromsäure angewendet.

Die Substanz wurde bei 100° getrocknet für die Analyse angewendet, nachdem durch einen früheren Versuch festgestellt war, dass dieselbe wasserfrei sei. Bei einer speciellen Bestimmung eines Präparates wurden nur 0.8 pCt. Wasser, aus der noch anhaftenden Mutterlauge stammend, nachgewiesen. Letzterer Umstand macht auch den gefundenen geringen Ueberschuss an Chromsäure erklärlich.

Das Bariumdichromat, BaCr_2O_7 , bildet ein braungelb gefärbtes Pulver, welches aus lauter feinen Nadelchen besteht. Mit Wasser übergossen, setzt sich dasselbe unter Beibehaltung der Form rasch in gewöhnliches, hellgelbes, monochromsaurer Barium um. Diese leichte Zersetzbarkeit mit Wasser ist die Ursache, warum sich beim Fällen von Barytlösungen mit Kaliumdichromat nur monobromsaurer Salz bildet, und mag die Anwendung allzu verdünnter oder wenig concentrirter Chromsäurelösungen bei der versuchten Darstellung des dichromsauren Bariums das Misslingen der Schulerud'schen Versuche verschuldet haben.

Die von dem wasserfreien dichromsauren Barium getrennte Mutterlauge schied nach wochenlangem Stehen in einem offenen Gefäße tafelförmige, braungelb gefärbte Krystalle eines Salzes ab, welches nach der Analyse sich als identisch mit der von Bahr und Zettnow beschriebenen Verbindung erwies:

	Gefunden	Berechnet	$\text{BaCr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$
CrO_3	52.43		51.46
BaO	37.56		39.30
H_2O	10.21		9.24
			100.00.

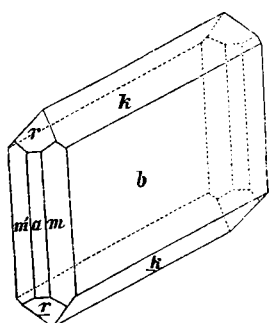
Die nach dem Auskrystallisiren dieses Salzes erübrigte Mutterlauge enthielt auf 2.057 g Wasser und 3.397 g Chromsäure noch 0.034 g BaCr_2O_7 (aus dem gefundenen Beryt bestimmt). Diese Lösung trübte sich auch bei starkem Verdünnen mit Wasser nicht, und können deshalb bei Anwesenheit freier Chromsäure auch in sehr verdünnten Lösungen geringe Mengen dichromsauren Bariums gelöst bleiben. Berechnet man aus dem Plus des gefundenen Wassers die Menge der anhaftenden Mutterlauge und bringt die entsprechenden Chromsäure- und Bariummengen in Abzug, so erhält man:

CrO_3	51.89
BaO	38.95
H_2O	9.15,

welche Zahlen mit den für die angegebene Formel berechneten ziemlich übereinstimmen.

Die Krystalle dieses Bariumsalzes sind zwar für Messungen nicht besonders geeignet, indem die Flächen gekrümmt und eine Unzahl von kleineren Individuen mit dem Hauptindividuum in nicht paralleler

Stellung verwachsen sind; dennoch gelang es Hrn. Vrba durch approximative Messungen die Form annähernd zu bestimmen:



Krystallsystem rhombisch

$$a : b : c' = 0.5838 : 1 : 1293$$

Beobachtete Formen:

$$a = (100) = \infty P \infty$$

$$b = (010) = \infty P \infty$$

$$m = (110) = \infty P$$

$$k = (011) = P \infty$$

$$r = (102) = \frac{1}{2} P \infty$$

Die Kryställchen sind nach b tafelförmig, b ist stets gekrümmt und glänzend, k eben und glänzend, m und a treten nur als schmale Facetten auf und sind matt, desgleichen ist r stets sehr klein und nur schwach spiegelnd.

Es wurden die Winkel der Flächennormalen bestimmt:

m	m'	Gemessen (Mittel)	Berechnet
(110)	($\bar{1}\bar{1}0$)	60° 28'	60° 33'
m	b	59° 43'	—
(110)	(010)		
k	k'	96° 57'	—
(011)	($0\bar{1}\bar{1}$)		
r	r'	88° 50'	88° 6'
(102)	($\bar{1}02$)		

Auch dies wasserhaltige dichlorsaure Barium zersetzt sich mit Wasser unter Abscheidung von einfach chromsaurem Salz. Darnach lassen sich durch Einwirkung von concentrirter Chromsäurelösung auf Bariumchromat zwei dichlorsaure krystallisirte Salze darstellen,



und ist durch die hier mitgetheilten Beobachtungen auch die von Bahr und Zettnow angegebene, von Schulerud jedoch in Abrede gestellte Löslichkeit des Bariumchromats in Chlorsäure nachgewiesen.

Dichlorsaures Strontium, $\text{SrCr}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$,

wurde gleichfalls von Bahr dargestellt und beschrieben. Eine Lösung des Strontiumchromats in concentrirter Chromsäure lieferte uns beim Abdampfen über Schwefelsäure in Wasser leicht lösliche, dunkelrothe Krystalle.

	Gefunden	Berechnet für $\text{SrCr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$
CrO_3	56.26	56.28
SrO	28.03	28.73
H_2O	14.69	14.99

Das Salz ist identisch mit dem von Bahr beschriebenen.

Einmal wurden bei Anwendung eines grösseren Ueberschusses an Chromsäure beim Verdunsten grosse, granatrothe, äusserst zerfliessliche Krystalle eines Strontiumtrichromats erhalten.

	Gefunden	Berechnet für $\text{SrCr}_3\text{O}_{10} + 3\text{H}_2\text{O}$
CrO_3	65.21	65.89
SrO	22.43	22.42
H_2O	—	11.69

Dichromsaures Blei.

Bei Einwirkung concentrirter Chromsäurelösung verwandelt sich das Bleichromat allmählig schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen in ein aus Nadelchen bestehendes, krystallinisches Pulver von dichromsaurem Blei. Am raschesten bildet sich diese Verbindung beim Kochen von Bleichromat mit einer concentrirten Chromsäurelösung, dabei löst sich ein Theil des gebildeten Dichromats aus und scheidet sich beim Erkalten der abgegossenen, heissen Flüssigkeit in Form feiner Nadeln ab.

Das Dichromat bildet ein ziegelrothes, krystallinisches Pulver, welches sich mit Wasser unter Bildung von Bleichromat zersetzt.

	Gefunden	Berechnet für PbCr_2O_7
CrO_3	48.40	47.35
PbO	51.55	52.65
$[\text{H}_2\text{O}]$	0.86]	—

Der gefundene Wassergehalt rührt von noch anhaftenden Mutterlauge her.

Ausser diesem wasserfreien Bichromat erhielten wir einmal beim Behandeln desselben mit einigermaßen verdünnter Mutterlauge wasserhaltiges dichromsaures Blei, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $\text{PbCr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ entsprach.

	Gefunden	Berechnet	Nach Abschlag der analysirten Mutterlauge
CrO_3	46.90	44.30	46.11
PbO	46.16	47.95	46.14
H_2O	8.35	7.74	7.74

Durch diese Versuche sind die von Schulerud über die Bildungsfähigkeit von dichromsauren Salzen zweiwerthiger Metalle und Löslichkeit des monochromsauren Bariums in Chromsäure gemachten Angaben widerlegt und die von Bahr und Zettnow angeführten Beobachtungen bestätigt worden.

Prag, Laboratorium der k. k. böhm. technischen Hochschule.