

sowie die Aequivalente der Bestandtheile des Nickels endgültig festgestellt sind. Dieses ist mit ganz beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft, da die analytischen Eigenschaften der von einander zu trennenden Oxyde sich fast in gleicher Weise ähnlich sind, wie diejenigen der seltenen Erden.

---

**385. Erich Jäger und Gerhard Krüss: Untersuchung über das Chrom.**

[Mitgetheilt von Gerhard Krüss.]

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 6. August.)

Eine Untersuchung über das Chrom beschäftigte Hrn. Erich Jäger und den Verfasser, als schwere Krankheit meinen Arbeitsgenossen aus seiner Thätigkeit herausriss und ihn frühzeitig seine irdische Laufbahn vollenden liess. Wenn auch das Ziel, das wir uns in gemeinsamer Arbeit gesteckt, noch nicht erreicht ist, so möchte ich in den folgenden Zeilen doch über die bis jetzt erhaltenen Resultate berichten, da dieselben vielleicht Einiges zur Kenntniss der Chromverbindungen, sowie derjenigen des metallischen Chroms beizutragen geeignet sind.

Schon wiederholt ist das Studium der Elemente der Chromgruppe im letzten Jahrzehnt Gegenstand ausführlicher Arbeiten im hiesigen Laboratorium gewesen, nachdem Cl. Zimmermann<sup>1)</sup> durch seine bedeutenden Untersuchungen über das Uran den Impuls hinzu gegeben. Auffallend erschien es nun, dass über das Element dieser Gruppe, dessen Verbindungen am leichtesten zugänglich sind, dass über das Chrom unsere Kenntnisse zum Theil noch so mangelhafte sind. Reines Molybdän, Wolfram oder Uranmetall darzustellen, bietet keine besonderen Schwierigkeiten dar; dagegen ist keine bequeme Methode bekannt, reines metallisches Chrom, welches frei ist von Oxyd, Kieselsäure und anderen Verunreinigungen, darzustellen. Ueber die Eigenschaften dieses Metalles bestehen demnach die schwankendsten Angaben; was speciell die spezifische Wärme des Chroms anbetrifft, so ist die-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 216, 1.

selbe nie direct bestimmt, sondern nur aus den specifischen Wärmen einiger Chromverbindungen von Kopp <sup>1)</sup> berechnet worden.

Auch das Atomgewicht des Chroms ist nur annähernd bekannt, denn den Resultaten der als zuverlässig anerkannten Arbeiten von Berlin ( $\text{Cr} = 52.54$ ) stehen vor allem die Werthe, welche Kessler, sowie Siewert für das Chrom erhielten, mit einem Mittelwerth von  $\text{Cr} = 52.1$  entgegen. Somit weichen die Resultate der zuverlässigsten Chromatomgewichtsbestimmungen von einander um fast ein Procent des Atomgewichtes selbst ab; durch eine Reihe anderer Untersuchungen wurden noch bedeutend abweichendere Werthe für das Atomgewicht des Chroms erhalten.

Dieses veranlasste E. Jäger und mich vor mehr als einem Jahr mit neuen Versuchen zur Atomgewichtsbestimmung des Chroms zu beginnen. Hiermit schon beschäftigt, wies auch Hr. Sydney Lupton auf die Unzulänglichkeit der bis dahin ausgeführten Aequivalentbestimmungen des Chroms hin <sup>2)</sup> und theilte einige Versuche mit, die als Vorarbeiten zur Atomgewichtsbestimmung dieses Elementes ausgeführt wurden. Wir nahmen damals von einer Veröffentlichung der bis dahin erhaltenen Resultate, die denen der Lupton'schen Versuche ähnlich, jedoch nicht in allen Dingen identisch waren, Abstand, da gerade bei derartigen Arbeiten durch vorläufige Mittheilungen wenig genützt ist, andererseits die erneute Bestimmung eines derartig schwankenden Atomgewichtes, wie es bisher dem Chrom zukam, von verschiedener Seite sehr erwünscht erschien. Eine möglichst exacte Kenntniss der Atomgewichte ist ja Hauptbedingung zum richtigen Erkennen der wahren Beziehungen zwischen dem Gewicht und den anderen Eigenschaften der Grundstoffe.

Zunächst wurde eine experimentelle Umschau unter den Chromverbindungen gehalten, da es zur genauen Aequivalentermittelung eines Elementes dienlich ist, mit seinen Verbindungen möglichst genau vertraut zu sein. Es wurden die Chromate, wie Polychromate des Kaliums, Ammoniums und des Silbers und im Anschluss hieran die schön krystallisirenden, noch wenig untersuchten Doppelsalze des Quecksilberchlorides mit den genannten Chromaten einem eingehenderen Studium unterworfen. Die hierbei erhaltenen Resultate, sowie die Bestimmungen der specifischen Wärme des metallischen Chroms seien im Folgenden mitgetheilt.

---

<sup>1)</sup> ibidem 3. Suppl. 1864.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. 56, 81; siehe auch die inzwischen erschienene Arbeit von S. G. Rawson über das Chrom, Vortrag in d. Chem. Soc., 21. Febr. 1889.

## I. Chromate des Ammoniums.

Da die Ammoniumchromate beim Glühen reines Chromoxyd hinterlassen<sup>1)</sup>, so schien es durch diese Operation, möglich, in gut krystallisirenden Verbindungen des Chroms das Aequivalent dieses Metalles auf einfachem Wege zu bestimmen. Bekannt sind das Mono- und Dichromat des Ammoniums, ferner wurde ein trichromsaurer Ammonium beschrieben und es soll nach den Untersuchungen von Wyroutboff, beziehungsweise C. Rammelsberg auch tetra-, sowie hexachromsaurer Ammoniak existiren. Die Eigenschaften dieser Verbindungen wurden eingehender untersucht und es sind eine Anzahl Angaben früherer Arbeiten nicht als zutreffend zu bezeichnen, sowie im Besonderen die Polychromate des Ammoniums nach unten mitgetheilte Methode leichter als bisher darstellbar.

**Ammoniummonochromat.** Bei oft wiederholter Darstellung von monochromsaurer Ammonium, nach verschiedenen Methoden wurde stets ein einheitliches Salz von der Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  erhalten, und es konnte in keinem Falle, auch bei Gegenwart eines bedeutenden Ammoniaküberschusses, die Entstehung eines mehr Ammoniak als das Ammoniummonochromat enthaltenden Salzes constatirt werden.

Es ist dieses bemerkenswerth, da von J. Pohl<sup>2)</sup> ein Chromat von der Formel  $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{CrO}_3$  beschrieben ist. Jener Autor konnte diese Verbindung nur einmal und nie wieder erhalten; auch stützt sich die von J. Pohl angegebene Formel nur auf eine Chrombestimmung. Auffallend ist, dass dieses basische Ammoniummonochromat nach Pohl an der Luft nicht verwittert, während sonst die Erfahrung gemacht wurde, dass schon das Monochromat sehr leicht Ammoniak verliert.

Wir konnten die Existenz einer derartigen basischen Chromammoniakverbindung, wie sie Pohl erhalten hat, also nicht bestätigen und möchten dieses hervorheben, zumal die von Schabus<sup>3)</sup> gemessenen Formen der Pohl'schen Verbindung durch C. F. Rammelsberg<sup>4)</sup> als Krystallform des Ammoniummonochromates angesprochen werden, denn Rammelsberg hielt die Formel  $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{CrO}_3$  für unmöglich.

Ammoniummonochromat konnte die von J. Pohl erhaltene Verbindung jedoch nicht nur aus chemischen, sondern wohl auch aus

1) Aus Kaliumchromaten erhält man nach Reduction derselben und Fällen des Hydroxydes stets ein Chromoxyd, welches minimale Mengen von Kalium enthält.

2) Wien. Akad. Berichte 6, 592; J. B. 1851, 352.

3) Bestimmung der Krystallgest. 1855, 110.

4) Krystall. phys. Chemie, 588.

krystallographischen Gründen nicht sein, denn die von Schabus gemessenen Winkel stimmen nicht mit den von Wyruboff, bezw. unten mitgetheilten Formen des Ammoniummonochromates überein.

Das normale Ammoniumchromat —  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  — ist nach den zu seiner Darstellung angegebenen Methoden nicht rein darstellbar. Als beste Methode ist stets bezeichnet, wässrige Chromsäure mit überschüssigem Ammoniak zu verdunsten. Das Monochromat verliert nun beim Eindunsten seiner Lösungen an und für sich schon Ammoniak, so dass eine Ammoniummonochromatlösung noch überschüssiges Ammoniak zu enthalten scheint, selbst wenn dieselbe schon im Zeretzungsprocess begriffen ist und theilweise Dichromat enthält. Durch Verdunsten von Chromsäure mit Ammoniak und krystallisiren der concentrirten Lösung erhält man daher stets Gemische von Mono- und Dichromat.

Auch als wir zur Vorsicht die Chromsäure mit überschüssigem Ammoniak bei nur 50 bis 60° eindampften, erhielten wir röthlich gelbe Krystalle, welche nach dem Absaugen und Trocknen auf dem Thonteller analysirt wurden. Dieselben hinterliessen beim Glühen 59.19 pCt. Chromoxyd, während chromsaurer Ammoniak 50.15 pCt. und dichromsaurer Ammoniak 60.46 pCt. Chromoxyd, bezogen auf die Menge des eingewogenen Salzes, hätten hinterlassen müssen; auch bei langsamem Verdunsten ammoniakalischer Chromsäurelösungen selbst bei Zimmertemperatur erhält man Gemische von Mono- und Dichromat. Reines Ammoniummonochromat kann wohl nur auf folgende Weise erhalten werden.

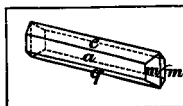
Reine, schwefelsäurefreie Chromsäure wurde mit concentrirtem Ammoniak vom specifischen Gewicht 0.90 übergossen und so viel Ammoniak hinzugefügt, bis sich beim gelinden Erwärmen das aus der Chromsäure gebildete feste Chromat wieder löste. Die Lösung, in eine Kältemischung gestellt, setzte nach einiger Zeit schöne goldgelbe Nadeln ab, die nach dem Absaugen und 24stündigem Trocknen über Schwefelsäure nicht mehr nach Ammoniak rochen und sich bei der Analyse als vollständig reines Ammoniummonochromat erwiesen. Zwei gesondert dargestellte Producte zeigten folgende Zusammensetzung:

	In 100 Theilen wurden gefunden		für $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$
	I.	II.	berechnete Procente
NH <sub>4</sub>	—	23.56	23.64 pCt.
Cr	34.17	34.38	34.44 »
O	—	—	41.92 »

Das Ammoniummonochromat krystallisirt in schönen, langen goldgelben Nadeln, die leicht in einer Grösse von 5—10 Centimeter Länge erhalten werden können. Die Krystallformen dieses Salzes wurden

von Hrn. Dr. W. Muthmann, ebenso wie diejenigen der unten beschriebenen Verbindungen im mineralogischen Institute des Hrn. Prof. Dr. P. Groth gemessen, und ich verdanke demselben hierüber folgende Mittheilung:

»Chromsaures Ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ .



Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.9603 : 1 : 2.4452$$

$$\beta = 64^\circ 47'.$$

An den zuerst erhaltenen Krystallen der reinen Substanz wurden folgende Formen beobachtet:

$$a = (100) \infty P \infty, c = (001) 0 P, q = (\bar{1}01) + P \infty$$

und  $m = (110) \infty P$ . Die Krystalle waren sämmtlich nach der Symmetrieaxe verlängert und gaben am Goniometer scharfe, einheitliche Bilder. Bemerkenswert muss werden, dass die Prismenflächen  $m$  oft ungleich stark entwickelt waren.

	Gemessen	Berechnet
$(100) : (110)$	$*60^\circ 35'$	—
$(100) : (001)$	$*64^\circ 47'$	—
$(\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	$*47^\circ 46'$	—
$(110) : (001)$	$77^\circ 55'$	$77^\circ 55'$
$(\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	$70^\circ 41'$	$70^\circ 43'$

Farbe gelb. Die optische Axenebene ist der Symmetrieebene parallel. Durch  $(\bar{1}01)$  tritt eine optische Axe fast senkrecht aus, während man durch  $(001)$  beide am Rande des Gesichtsfeldes bemerkt. Wyruboff (Bull. de la soc. miner. de la France 1879, 2, p. 174) erhielt Krystalle von chromsaurem Ammoniak, die ganz andere Formen zeigten, als die oben beschriebenen; derselbe beschreibt die Substanz als rhombisch und isomorph mit Natriumsulfat. Die zweite mir übergebene Probe, welche nach der Methode von Wyruboff, dargestellt war und etwas Schwefelsäure enthielt, erwies sich jedoch als vollkommen identisch mit den beschriebenen Krystallen. Die Flächen waren bei letzterem Product allerdings bei weitem nicht so gut ausgebildet, als bei der ganz reinen Substanz; auch waren die Krystalle formenreicher, indem ausser den angeführten Flächen noch das Prisma  $n = (310) \infty P 3$  und eine abgeleitete Pyramide  $o = (\bar{1}12) + \frac{1}{2} P$  beobachtet wurden.

Die Messung dieses letzteren Productes ergab folgendes Resultat:

	Product II	aus Prod. I berechnet
(100):(110)	60° 32'	60° 35'
(100):(001)	65° 1'	64° 49'
( $\bar{1}$ 00):( $\bar{1}$ 01)	47° 46'	47° 46'
( $\bar{1}$ 10):( $\bar{1}$ 01)	69° 56'	70° 43'
(100):(310)	30° 31'	30° 35'
( $\bar{1}$ 01):( $\bar{1}$ 12)	56° 4'	56° 11'
(001):( $\bar{1}$ 12)	—	59° 24'

An der Identität der beiden Krystallisationen ist also nicht zu zweifeln; welchen Grund die Verschiedenheit meiner Resultate von denen Wyruboff's hat, lässt sich vorläufig nicht entscheiden; vielleicht liegt ein Fall von Dimorphie vor, was nicht unwahrscheinlich ist, da auch das Kaliumchromat nach den Beobachtungen von Sénarmont in zwei physikalisch verschiedenen Modificationen erhalten werden kann.«

Das spezifische Gewicht des Ammoniumchromates wurde in wasserfreiem Benzol nach Auspumpen aller Luft bei 11° gleich 1.886 gefunden. Was im Uebrigen die Eigenschaften des reinen Monochromates anbetrifft, so sind dieselben zum Theil andere, als sie bisher diesem Salze zugeschrieben wurden. Nach Vauquelin <sup>1)</sup>, Richter <sup>2)</sup> und Moser <sup>3)</sup> lässt die Lösung des Ammoniumchromates bei wiederholtem Abdampfen braunes Chromoxyd fallen. Dieses braune Chromoxyd kann wohl nur aus Dichromatlösung erhalten werden und ferner ist zu bemerken, dass das normale Salz nicht ohne Zersetzung eindampfbar ist. Nach 2—3maligem Abdampfen mit Wasser ist die Hälfte des Ammoniaks entwichen und man hat Ammoniumdichromat vor sich, welches bei fernerm Verdunsten seiner Lösung eventuell geringe Mengen des braunen Chromoxydes fallen lässt.

Das Ammoniumchromat ist als luftbeständiges Salz beschrieben worden, weshalb Versuche, dasselbe zu Atomgewichtsbestimmungen zu verwenden, Erfolg versprochen. Die Untersuchung erwies jedoch, dass diese Verbindung keineswegs sehr beständig ist, wohingegen allerdings Mischkrystalle von Ammoniummono- und Dichromat, wie solche früher zum Theil als normales Chromat angesprochen wurden, bedeutend luftbeständiger sind.

<sup>1)</sup> Ann. Chim. 25, 91—194; 70, 70.

<sup>2)</sup> Ueber d. N. Gegenstände der Chemie 10, 30 und 11, 37.

<sup>3)</sup> Chemische Abhandlung über das Chrom, Wien 1824.

Das normale Ammoniumchromat wird beim Liegen an der Luft allmählich rothgelber unter theilweiser Bildung von Dichromat, zersetzt sich aber auch in trockener Atmosphäre, sowie bei gelindem Erwärmen, so dass das Salz nicht bei einer höheren Temperatur getrocknet werden kann, ohne Ammoniak zu verlieren. Es ist dieses aus folgenden Versuchen ersichtlich:

Das normale Ammonium- chromat wurde	und hinterliess nach dem Glühen einen Rückstand von Procenten Chromoxyd
14 Tage an der Luft liegen gelassen	55.93
14 Tage über Schwefelsäure . . .	53.19
2 Stunden bei 50—55° getrocknet .	50.59
2 » » 75—80° » .	60.18
2 » » 100—105° » .	60.27

Normales Ammoniumchromat hinterlässt einen Glührückstand von 50.15 pCt. Chromoxyd und das Dichromat einen solchen von 60.47 pCt.; das Monochromat ist demnach gemäss obigen Versuchen ein unbeständiges Salz, welches leicht Ammoniak verliert und in keinem Falle für gute Atomgewichtsbestimmungen geeignet ist.

Ammoniumdichromat ist ein beständiges Ammoniaksalz, das gut untersucht ist und sich in der That für Atomgewichtsbestimmungen sehr wohl verwenden lässt, worüber in einer späteren Mittheilung berichtet werden soll.

Ammoniumtrichromat. Dieses Salz wurde von M. Siewert <sup>1)</sup> dargestellt durch Lösen von dichromsaurem Ammoniak in Salpetersäure. Wir stellten dieses Salz nach der angegebenen Vorschrift dar und verwandten hierbei eine Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.39, erhielten dann beim Eindampfen zur Krystallisation ein schönes hochroth gefärbtes Salz in kleinen, aber wohl ausgebildeten Krystallen. Um dasselbe von der anhaftenden Salpetersäure zu befreien, wurde es nach dem Trocknen auf dem Thonteller und Abpressen zwei Stunden auf 100° erhitzt und zeigte in 100 Theilen folgende Zusammensetzung:

Gefundene Procente	Für (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>3</sub> O <sub>10</sub> berechnete Procente
NH <sub>4</sub> 10.20	10.21 pCt.
Cr 44.62	44.58 »
O —	45.21 »

Das Salz erwies sich also der angegebenen Formel entsprechend zusammengesetzt, trotzdem konnten mittelst der Ferrosulfatschwefel-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. d. gesammt. Naturwiss. 19, 22.

säurereaction auf Salpetersäure nach Entfernen des Chroms aus der Lösung noch geringe Mengen von Salpetersäure im Trichromat nachgewiesen werden. Die vollständige Entfernung der freien Säure war also trotz häufigem Abpressen und Trocknen bei höherer Temperatur nicht vollständig erreicht worden; hauptsächlich konnten im obigem Chromat geringe Mengen von Salpetersäure wohl deshalb nachgewiesen werden, weil dem, nach Siewert'scher Methode dargestellten Trichromat stets geringe Mengen von Ammoniumnitrat anhaften.

Es ist deshalb zur Darstellung von Ammoniumtrichromat zu empfehlen, einen Theil vom Ammoniak des angewandten Dichromates anstatt an Salpetersäure, direct an Chromsäure zu binden. Man löst Ammoniumdichromat in concentrirter Chromsäurelösung in der Hitze auf, dampft etwas ein und lässt krystallisiren. Das so erhaltene Trichromat wurde durch Abpressen von seiner Mutterlauge und durch Trocknen bei 100° von Wasser befreit. Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ .

Gefundene Procente		Für $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ berechnete Procente
NH <sub>4</sub>	10.29	10.21 pCt.
Cr	44.54	44.58 »
O	—	45.21 »

Diese Darstellungsweise für das Trichromat ist bequemer und führt sicherer zum Ziele, da in diesem Falle nicht eine Verunreinigung des gebildeten Salzes durch Nitrat zu befürchten ist.

Das Ammoniumtrichromat bildet hochrothe, stark glänzende Krystalle, welche bei vorsichtigem Verdunsten ihrer Lösung leicht in einer Grösse von mehreren Centimetern Länge erhalten werden können.

»Trichromsaurer Ammonium, aus Chromsäure krystallisirt, wurde gemessen und zeigte Winkel, welche, wenngleich nicht sehr genau, mit den von Wyruboff nach Siewert'scher Methode dargestellten Krystallen übereinstimmen.«

Das specifische Gewicht dieser Substanz ermittelten wir in möglichst genauer Weise nach Pettersson'scher Methode und fanden für das aus Salpetersäure dargestellte Trichromat bei 10° das specifische Gewicht gleich 2.329 und für ein aus Chromsäure krystallisirtes Präparat bei 13° das Gewicht 2.342.

Das trichromsaure Ammonium wird beim Erwärmen auf 160—170° schwarzbraun, während nach M. Siewert<sup>1)</sup> das Salz schon bei 110 bis 120° diese Farbe annehmen soll. Das Dunkelwerden des Trichromates ist ein Zeichen beginnender Zersetzung, die beim Erwärmen auf 190° unter lebhafter Verpuffung momentan zu Ende geführt wird;

<sup>1)</sup> c.



hierbei entwickeln sich beträchtliche Mengen von Stickdioxyd und es hinterbleibt grünschwarzes Chromoxyd.

Diese Versuche, ebenso wie die im Folgenden erwähnten Zersetzungsversuche anderer Chromate, wurden in der Weise ausgeführt, dass 1–2 g Substanz in einem weiten Reagenzrohr im Schwefelsäurebad langsam erhitzt wurden, so dass die Zersetzungstemperaturen sicher zu beobachten waren<sup>1)</sup>.

Wird das Trichromat mit Wasser in Berührung gebracht, so nimmt dasselbe an den benetzten Stellen sofort die gelbrothe Farbe des Ammoniumdichromates an und in Lösung befindet sich freie Chromsäure; somit kann dieses Salz nicht aus Wasser umkrystallisirt werden. Es ist nicht zerfiesslich und eine ziemlich beständige Verbindung, die erst nach langem Liegen an feuchter Luft oberflächlich zum Theil unter Bildung freier Chromsäure zerfällt, wobei die Krystalle des Trichromates ihren schönen Flächenglanz einbüßen und mattschwarz werden.

Ammoniumtetrachromat konnte von M. Siewert bei seinen ausführlichen Arbeiten über die Chromate nicht erhalten werden; auch konnten wir in keinem der grösseren Lehrbücher oder Compendien Angaben über die Existenz dieser Verbindung finden. Interessant ist, dass M. Darmstädter<sup>2)</sup> das Tetrachromat vielleicht schon unter Händen gehabt hat, jedoch in sehr unreinem Zustande. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Bichromat, erhielt Darmstädter salpeterhaltige Chromate, die derselbe als Nitrobichromate, beziehungsweise als Nitrotrichromat bezeichnete. M. C. Wyruboff<sup>3)</sup> bezweifelt die Existenz dieser Verbindungen und theilt mit, dass nach dem Auflösen von Dichromat in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.41 aus dieser Lösung Tetrachromat auskrystallisirt. Die von Wyruboff auf diese Weise dargestellten Producte enthalten nach seinen Analysen im Durchschnitt noch 2 pCt. Salpetersäure und ist zu bemerken, dass wir nach Wyruboff's Angaben das Ammoniumtetrachromat nicht erhalten konnten. Es wurde nach Vorschrift dichromsaures Ammoniak in Salpetersäure (1.41 spec. Gew.) in der Hitze gelöst und zur Krystallisation gestellt. Nach dem Abpressen und Trocknen bei 100° zeigten die Krystalle bei der Analyse einen Gehalt von 44.62 pCt., so dass kein Zweifel vorhanden, dass auf diesem Wege Ammoniumtrichromat und nicht das Tetrachromat gebildet war,

---

1) Sowohl das nach Siewert'scher Methode, als auch das nach dem oben angegebenen Verfahren dargestellte Trichromat zeigten erst bei 150° beginnende Zersetzung und nicht schon bei 110–120°.

2) Bull. de la Soc. chim. 15.

3) Bull. de la Soc. chim. 35, 162.

denn Ersteres enthält 44.58 pCt. Chrom und die Tetraverbindung sollte 46.28 pCt. Chrom enthalten.

Ammoniumtetrachromat ist nun in der That dennoch existenzfähig und kann auf folgende Weise erhalten werden: Trichromsaures Ammonium löse man in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.39 in der Wärme und lasse langsam erkalten. Es scheidet sich hierbei das Ammoniumtetrachromat in krystallinen Krusten ab, welche aus warzenförmigen Agregaten bestehen. Das Salz wurde sorgfältigst abgepresst und bei 100° getrocknet. Die qualitative Untersuchung zeigte, dass dasselbe fast vollständig frei von Salpetersäure war, denn bei der Ferrosulfatreaction zeigte sich an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeitsschichten nur ein sehr schwacher amethystfarbener Ring, welcher auf nicht mehr quantitativ bestimmbare Mengen von Salpetersäure hindeutete. Es lag demnach kein Nitrochromat vor, wie solches nach M. Darmstädter sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf Bichromat bilden soll<sup>1)</sup>. Die Analyse zweier gesondert dargestellter Producte zeigte, dass Tetrachromat vorlag, denn es wurden in 100 Theilen gefunden:

	I.	II.	Für $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ berechnete Procente
NH <sub>4</sub>	7.98	—	7.94 pCt.
Cr	45.99	45.91	46.28 »
O	—	—	45.78 »

Das Ammoniumtetrachromat, von der Formel  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{CrO}_3$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ , ist schwer in einzelnen wohlausgebildeten Krystallen zu erhalten, weshalb wir über die Formen dieser Verbindung bis jetzt leider nicht Näheres mittheilen können. Das Salz ist weniger beständig als die niederen Chromate, indem es an feuchter Luft Wasser anzieht und hierbei oberflächlich in Dichromat und Chromsäure zerfällt. Das Tetrachromat nimmt hierbei die schwarze Farbe von Chromsäure, die einige Zeit an der Luft gelegen hat, an, während es beim Aufbewahren am trockenen Ort beständig ist und seine braunrothe Farbe behält. Eine möglichst trockene Probe von Tetrachromat zeigte bei 10° ein specifisches Gewicht von 2.343. Beim Erhitzen auf 160° wird das Salz schwarz, schmilzt bei 170° und zersetzt sich plötzlich, jedoch ohne stärkere Verpuffung bei 175°. Die Zersetzung findet unter starker Entwicklung von Stickoxyd statt, während viel Chromsäure haltendes, schwarzgraues Chromoxyd als Rückstand hinterbleibt.

Was die Existenz eventuell noch höherer Chromate anbetrifft, so kann ich folgendes mittheilen. Als Ammoniumtrichromat aus sehr

<sup>1)</sup> l. c.

starker Salpetersäure umkrystallisirt wurde, erhielten wir sehr zerfiessliche, amorphe Niederschläge, die nach den ausgeführten Analysen wechselnde Zusammensetzung besaßen, wohl aber vielleicht Gemische höherer Chromate sind; so ergab ein auf diesem Wege erhaltenes Salz bei der Analyse nach dem Verglühen 72.85 pCt. Chromoxyd, was ungefähr einem Ammoniumchromat von der Formel  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 11\text{CrO}_3$  entsprechen würde. Die Analysen der verschiedenen aus Ammoniumtrichromat und stärkster Salpetersäure erhaltenen Producte gaben uns jedoch keinen genügenden Anhalt, um die Existenz eventuell eines Penta-, Hexa- u. s. w. Chromates mit Sicherheit behaupten zu können.

C. Rammelsberg <sup>1)</sup> beschreibt nämlich ein hexachromsaurer Ammonium als ein braungelbes stark verwitterndes Salz, welches er beim Verdunsten einer zur Hälfte mit Ammoniak gesättigten Chromsäurelösung erhielt. Dieser Versuch wurde zu wiederholten Malen ausgeführt und stets das gewöhnliche Ammoniumchromat erhalten, wie die sorgfältige Analyse der ausgeschiedenen Salze ergab. Es muss erwähnt werden, dass Rammelsberg nur die Vermuthung aussprach, auf obigem Wege bilde sich Ammoniumhexachromat. Wenn E. Jäger und der Verfasser nun auch nicht zu einem Hexachromat gelangen, so ist der negative Ausfall dieser Versuche doch mitgetheilt, zumal das hexachromsaure Ammonium in Gmelin-Kraut's so vortrefflichem Lehrbuch <sup>2)</sup> Aufnahme gefunden hat.

## II. Chromate des Kaliums.

Das Kaliummonochromat und das Dichromat sind nach den verschiedensten Richtungen hin wohl untersuchte Verbindungen, und es scheint vor Allem die bekannte Beständigkeit des Kaliumdichromates sowie die Leichtigkeit, dieses Salz rein darzustellen, zur Verwendung dieser Verbindungen zu Aequivalentbestimmungen des Chroms direct aufzufordern. Will man jedoch das Verhältniss von Kalium zu Chrom gewichtsanalytisch in einem Kaliumchromat bestimmen, so fällt das aus diesen Bestimmungen abgeleitete Aequivalent des Chroms zu hoch aus, denn es ist sehr schwer, Chromoxyd aus Kaliverbindungen vollständig frei von Alkali zu erhalten. Wiederholtes Auflösen von kalihaltigem Chromhydroxyd in Salzsäure und Fällen der Lösung mit Ammoniak, kann allerdings den Gehalt des Chromoxydes an Alkali vermindern, ist jedoch ein Verfahren, das mit der Ausführung zu vieler Operationen verknüpft ist, um für Atomgewichtsbestimmungen geeignet zu sein. Auch die titrimetrische Verwendung des Kaliumdichromates zu diesem Zwecke schien wenig Erfolg auf exact über-

<sup>1)</sup> Poggendorff's Ann. 94, 516.

<sup>2)</sup> Gmelin-Kraut II, 2, 330.

einstimmende Werthe zu verheissen. Allerdings ist diese Verbindung schon früher zur Bestimmung des Chromäquivalentes auf titrimetrischem Wege von Kessler <sup>1)</sup> verwendet worden, mit Recht erhoben jedoch bald darauf M. Siewert <sup>2)</sup> und später K. Kraut <sup>3)</sup> Einsprache gegen die Zuverlässigkeit jener Methode.

Wenn somit eine gut Verwendbarkeit der Kaliumchromate zu Aequivalentbestimmungen auch nicht erkannt werden konnte, so erschien es uns doch von Interesse, die Polychromate des Kaliums in gleicher Weise wie die höheren Ammoniumchromate eingehend<sup>r</sup> zu untersuchen.

**Kaliumtrichromat.** Dieses Salz ist zuerst von Mitscherlich <sup>4)</sup> erhalten, sowie von Bothe <sup>5)</sup>, Siewert <sup>6)</sup> und v. Hauer <sup>7)</sup> untersucht worden. Die zumeist zur Darstellung des Trichromates verwendete Methode besteht darin, dass man Kaliumdichromat mit Salpetersäure behandelt und so einen Theil des Kaliums an Salpetersäure bindet. Nach Bothe löst man Dichromat in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.21 in der Wärme und lässt krystallisiren. Neben Kaliumtrichromat scheiden sich hierbei beträchtliche Mengen von Salpeter aus, welche Krystalle schwer vollständig vom Trichromat durch Auslesen zu trennen sind. Siewert sucht die Verunreinigung des Chromates durch Salpeter dadurch zu vermeiden, dass er die salpetersaure Auflösung des Dichromates zunächst mit Wasser versetzt, so den in verdünnter Säure weniger löslichen Salpeter sich ausscheiden lässt, und nachher aus der Mutterlauge nach dem Eindampfen unter neuem Zusatz concentrirter Salpetersäure das Kaliumtrichromat gewinnt. Die Ausführung dieser Methode ist etwas zeitraubend, ausserdem kann man sowohl bei dem Verfahren von Bothe, wie auch bei demjenigen von Siewert Gefahr laufen, dass das gebildete Trichromat entweder mit Salpeter, oder bei Anwendung zu starker Salpetersäure (Siewert giebt kein specifisches Gewicht für die Säure an) mit Kaliumtetrachromat verunreinigt ist. So schwanken auch die — für das aus Trichromat gewonnene Chromoxyd — gefundenen Procentzahlen zwischen 56.49 und 58.45 pCt.

Reines Kaliumtrichromat konnten wir durch Einwirkung von Salpetersäure auf Dichromat jedoch in der Weise erhalten, dass wir Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.19 zur Anwendung brachten.

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annalen 95, 210.

<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> Gmelin-Kraut II, 2, 279.

<sup>4)</sup> Lehrb. 4. Aufl., 2, 759.

<sup>5)</sup> Journ. für prakt. Chem. 46, 184; J. B. 1849, 272.

<sup>6)</sup> Zeitschr. f. d. ges. Naturwiss. 19, 15.

<sup>7)</sup> Wien. akad. Berichte 39, 439; J. B. 1860, 161.

Die Concentration der Säure ist so gewählt, dass dieselbe noch stark genug ist, um dem angewandten Dichromat leicht ein Drittheil des Kaliums entziehen zu können, dass sie jedoch zugleich auch so verdünnt ist, dass schnell fast aller Salpeter aus der salpetersauren Dichromatlösung auskrystallisirt, bevor das Kaliumtrichromat sich auszuscheiden beginnt.

Sowie die Ausscheidung des Salpeters beendet ist, giesst man die Mutterlauge ab und aus derselben krystallisirt das Trichromat in prächtigen, rothen Prismen aus; dieselben liessen auch bei mikroskopischer Untersuchung keine Verunreinigung durch Salpeter mehr erkennen. Das Salz wurde wiederholt abgepresst, bei 100° getrocknet und analysirt.

In 100 Theilen wurden gefunden:

Gefunden		Für $K_2Cr_3O_{10}$ berechnete Procente
Cr	39.85	39.84 pCt.

Auch noch auf einem anderen Wege wurde das Trichromat erhalten, so durch v. Hauer, welcher Kaliumdichromat in wässriger Chromsäure löste und die Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten liess. Wir wiederholten diesen Versuch und erhielten nach wochenlangem Stehen der Chromatlösung geringe Mengen von Trichromat in sehr kleinen Krystallen. Grössere Mengen von reinem Kaliumtrichromat kann man sich schnell in der Weise verschaffen, dass man Dichromat in concentrirter wässriger Chromsäure in der Hitze löst und krystallisiren lässt; es scheiden sich dann sofort beträchtliche Quantitäten von Trichromat ab. Das Salz wurde sorgfältigst zur Trockne gebracht und analysirt.

	Gefundene Procente			Für $K_2Cr_3O_{10}$ berechnete Procente
	I.	II.	III. <sup>1)</sup>	
K	—	19.53	—	19.75 pCt.
Cr	39.69	39.97	39.69	39.84 »
O	—	—	—	40.41 »

In Bezug auf das specifische Gewicht des Kaliumtrichromates sei darauf hingewiesen, das dasselbe früher von Bothe <sup>2)</sup> zu 3.613 und von Schröder <sup>3)</sup> zu 2.676 bis 2.702 bestimmt wurde. Wir bestimmten deshalb das specifische Gewicht dieses Salzes möglichst genau durch Wägen in wasserfreiem Benzol und ermittelten für das aus Salpetersäure erhaltene Trichromat bei 11° den Werth 2.648 und fanden das specifische Gewicht des aus Chromsäure krystallisirten Salzes bei 10° gleich 2.667.

<sup>1)</sup> Analyse III wurde mit einem nach v. Hauer'scher Methode dargestellten Product ausgeführt.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 46, 184.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 174, 249.

Das Kaliumtrichromat krystallisirt monoklin, die Formen der Krystalle erwiesen sich identisch mit den von Naumann gemessenen:

	Beobachtet	Naumann
$\bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1$	36° 0'	35° 50'
011 : 0 $\bar{1}1$	78° 29'	78° 28'
210 : $\bar{2}10$	79° 22'	79° 16'

Auch die Untersuchung der optischen Eigenschaften erwies das Trichromat als monoklin.

Sowohl das aus Salpetersäure, als das aus Chromsäure erhaltene Kaliumtrichromat zeigen gleiche Krystallgestalt. v. Hauer vermuthet allerdings, dass die auf den beiden oben bezeichneten Wegen erhaltenen Trichromate der Form nach nicht identisch sind; hiernach wäre also das Kaliumtrichromat vielleicht dimorph. Bei dem aus Chromsäure erhaltenen Salze konnte allerdings eine Messung nicht vorgenommen werden, da bei wiederholten Versuchen nur kleine, undeutlich ausgebildete Krystalle erhalten wurden. Die Bestimmung des Axenwinkels aber ergab unzweifelhaft, dass diese Verbindung krystallographisch der aus Salpetersäure erhaltenen vollständig identisch ist. Der Axenwinkel wurde auch hier in Glas für Natriumlicht annähernd zu 98° bestimmt.« (Muthmann.)

Das Kaliumtrichromat wird durch Wasser leicht in dichromsaures Salz und freie Chromsäure zersetzt, lässt sich also nicht aus Wasser, wie dieses Bothe<sup>1)</sup> angiebt, umkrystallisiren. Das Salz ist nicht zerfliesslich, färbt sich jedoch bei längerem Liegen an der Luft allmählich etwas dunkler. Auf 220° erhitzt, wird dasselbe schwarz und schmilzt bei 250°; Bothe giebt als Schmelzpunkt für das Trichromat 145—150° an, wir fanden diesen Punkt stets um 100° höher und zwar zeigten die nach den verschiedenen Methoden dargestellten Trichromate identischen Schmelzpunkt von 250°.

Kaliumtetrachromat ist in der That gleich dem Ammoniumtetrachromat existenzfähig. Siewert<sup>2)</sup> stellt dieses Salz durch Behandeln von Trichromat mit Salpetersäure dar, welches Verfahren ziemlich umständlich ist. Einfacher gelangt man zum Tetrachromat<sup>3)</sup> wenn man direct vom dichromsauren Kalium ausgeht und dasselbe mit concentrirter Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.41 unter Erwärmen auflöst, erkalten und krystallisiren lässt. Abgepresst und durch Trocknen bei 110° von Salpetersäure befreit, zeigten zwei gesondert dargestellte Proben von Tetrachromat in 100 Theilen folgenden Gehalt an Chrom und Kalium:

1) l. c.

2) l. c.

3) Vergl. Wyrouboff, l. c.

	I.	II.	Für $K_2Cr_4O_{13}$ berechnete Procente
K	16.01	15.49	15.75
Cr	41.61	41.91	42.06
O	—	—	42.19

»Das tetrachromsaure Kalium bildet braunrothe Krusten, die aus Aggregaten von mit einander verwachsenen Blättchen bestehen. Das Salz krystallisirt wahrscheinlich rhombisch in Täfelchen nach der Basis, ausserdem tritt nur noch das Prisma auf, der Prismenwinkel ist ungefähr  $102^\circ$ , durch die Basis tritt die erste optische Mittellinie aus. Der Axenwinkel wurde annähernd zu  $55^\circ$  geschätzt.« (Muthmann.)

Das Tetrachromat ist ein luftbeständiges Salz und durchaus nicht zerfliesslich. Es fiel uns dieses auf, da diese Verbindung von Siewert als sehr zerfliesslich beschrieben ist, wonach es ziemlich wahrscheinlich erscheint, dass Siewert nur ein Gemenge von niederen Chromaten mit freier Chromsäure zur Analyse gebracht hat. Auch nach wochenlangem Liegen an der Luft bleibt das Tetrachromat trocken, färbt sich jedoch allmählich dunkler. Es schmilzt bei  $215^\circ$  und ist dann schwarz. Durch Wasser wird es gleich dem Trichromat zersetzt.

Bei einem Versuche, gut ausgebildete Krystalle von Kaliumtrichromat aus Dichromat und concentrirter Chromsäurelösung zu erhalten, ergab die krystallographische Untersuchung der Krystalle, dass kein trichromsaures, sondern tetrachromsaures Kalium vorlag. Es gab im Polarisationsapparat genau dasselbe Bild wie das Tetrachromat, auch wurde der Axenwinkel gleich dem des oben gemessenen Tetrachromates geschätzt. Man kann also Kaliumtetrachromat wohl auch durch Umkrystallisiren von Trichromat aus sehr concentrirter Auflösung von Chromsäure in Wasser erhalten.

Krystallisirt man das Tetrachromat aus starker Salpetersäure (1.41 spec. Gew.) um, so fällt abermals Kaliumtetrachromat aus und es tritt nicht die Bildung eines höheren Chromates ein. Ein auf diese Weise erhaltenes Product wurde analysirt und ergab:

	Gefundene Procente	Für $K_2Cr_4O_{13}$ berechnete Procente
Cr	42.04	42.06

Diese Versuche zeigen, dass beim Umkrystallisiren von Kaliumtrichromat aus Salpetersäure vom spec. Gew. 1.41 allerdings Tetrachromat entsteht, dass beim abermaligen Umkrystallisiren dem letzteren jedoch nicht weiterhin Kalium durch die Salpetersäure entzogen werden kann.

Das spec. Gewicht des Kaliumtetrachromates wurde durch Wägung unter wasserfreiem Benzol bei  $11^\circ$  gleich 2.649 gefunden.

Anhang: Was die Analysen der oben beschriebenen Chromate anbetrifft, so wurden die Ammoniumchromate zur Chrombestimmung direct verglöh't und das rückständige Chromoxyd gewogen; der Ammoniakgehalt wurde durch Destillation mit Kalilauge ermittelt. In den Kaliumchromaten wurde nach Reduction der Lösungen mittelst Salzsäure das Chrom, nach dem Fällen mit Ammoniak, in bekannter Weise bestimmt, und der Kaliumgehalt auf einem vielleicht bequemerem Wege als bisher ermittelt.

Die Substanz wurde in wenig Wasser gelöst, mit einigen Tropfen schwefliger Säure reducirt und mit geringem Ueberschuss des Reductionsmittels in einem gewogenen Platintiegel eingedampft. Das entstandene Doppelsulfat bezw. Sulfit wird durch Glühen in kurzer Zeit vollständig in Kaliumsulfat und Chromoxyd zerlegt. Man ermittelt so das Gewicht dieser beiden Substanzen zusammen und erhält aus der Differenz dieses Gewichtes und des zuvor auf anderem Wege ermittelten Chromoxydes dasjenige des Kaliumsulfates. Ist eine Chrombestimmung noch nicht ausgeführt, so ist es nur erforderlich, den gewogenen Rückstand von Kaliumsulfat und Chromoxyd mit Wasser auszulaugen und das abfiltrirte Oxyd abermals zu glühen und zu wägen.

Wir theilen obige Bestimmungsmethode des Kaliums mit, weil wir glauben, dass dieselbe als bequemste Methode überall da anwendbar ist, wo es sich um Bestimmung eines fixen Alkali neben Oxyden wie Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd u. s. w. handelt. Diese Methode liefert bessere Resultate und ist bedeutend schneller ausführbar, als diejenigen, welche in R. Fresenius quantitativer Analyse<sup>1)</sup> zur Trennung der Thonerde oder des Chromoxydes, Zinkoxydes, Mangan-, Nickel-, Kobalt-, Eisenoxydules oder des Eisenoxydes von Kali oder von Natron angegeben sind.

### III. Doppelsalze von Chromaten mit Quecksilberchlorid.

Von den Doppolverbindungen der Ammonium- und Kaliumchromate mit Quecksilberchlorid sind bekannt die Salze:  $\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{HgCl}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 \cdot \text{HgCl}_2$  und  $\text{CrO}_4\text{K}_2 \cdot 2\text{HgCl}_2$ . Da diese Verbindungen so sehr leicht rein und in prachtvollen Krystallen zu erhalten sind, so schien die Analyse derselben wohl geeignet, das Atomgewicht des Quecksilbers auf dasjenige des Chroms zu beziehen, wodurch nach Bestimmung des Chromäquivalentes auf anderem Wege auf diese Weise die bis jetzt so ungenau ermittelte Constante des Quecksilberatomgewichtes genauer bestimmt werden sollte. Dieses war ein Project, das in gemeinsamer Arbeit von E. Jäger und dem Verfasser gefördert werden sollte und dessen Vorstudien beim leider so frühzeitigen Ableben von E. Jäger gerade vollendet waren.

<sup>1)</sup> Band I, 558 und 565.



Wenn das gesetzte Ziel auch noch nicht erreicht war, so theile ich im Folgenden dennoch unsere bisherigen Beobachtungen über die Doppelsalze von Chromaten mit Quecksilberchlorid mit, da die Untersuchung dieser Verbindungen uns die Existenz einer Reihe von neuen Salzen lehrte und zeigte, wie die Chromate in verschiedenen Verhältnissen mit Quecksilberchlorid Doppelsalze bilden können.

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{HgCl}_2$ . Ein Doppelsalz von Ammoniumdichromat mit Quecksilberchlorid zu erhalten, wurde zuerst von Darby<sup>1)</sup> versucht, jedoch besass die von ihm durch Analyse erhaltene Formel für das Doppelsalz eine ganz ungewöhnliche Zusammensetzung, so dass Darby wohl ein Gemisch verschiedener Doppelsalze vorgelegen sein mag. Richmond und Abel<sup>2)</sup> wiederholten die Versuche zur Darstellung eines Ammoniumchromatquecksilberchlorides und gelangten bei der Analyse eines derartigen Körpers zu der Formel  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{HgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Da nun weder Ammoniumdichromat, noch Quecksilberchlorid mit Wasser krystallisiren, so erschien ein Krystallwassergehalt dieses Doppelsalzes nicht sehr wahrscheinlich.

Wir stellten das Ammoniumdichromatquecksilberchlorid (1 : 1) dar durch Lösen gleicher Theile der Componenten — was annähernd ihren Moleculargewichten entspricht — und Verdampfen dieser Lösung bis zur Krystallisation. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirten dann schnell prächtig rothe, sehr schön ausgebildete Prismen aus. Um zu sehen, ob sich bei Aenderung des Verhältnisses der angewandten Mengen von Ammoniumdichromat bezw. Quecksilberchlorid andere Doppelsalze dieser beiden Componenten erhalten liessen, wurde 1 Theil  $\text{HgCl}_2$  mit 2 Theilen  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in heiss gesättigter Lösung zusammengebracht, jedoch es krystallisirte ein Doppelsalz von genau denselben Formen, wie oben beschrieben, aus. Das Gleiche war der Fall, als umgekehrt 2 Theile  $\text{HgCl}_2$  mit 1 Theil  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zusammengebracht wurden, nur krystallisirte hier zuerst das überschüssige Quecksilberchlorid als solches aus, und erst aus dem Filtrat desselben setzte sich bei genügender Concentration das zuerst erhaltene Salz in schönen rothen Prismen ab. Von den nach den drei erwähnten Methoden erhaltenen Doppelsalzen wurde je eine Probe bei 100° getrocknet und analysirt.

In 100 Theilen wurden gefunden:

	I.	II.	III.	Für $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{HgCl}_2$ berechnete Procente
$\text{CrO}_3$	38.13	38.20	38.25	38.35
Hg	38.42	38.51	—	38.19

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 65, 207.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 76, 253.

Das  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{HgCl}_2$  krystallisirt also ohne Wasser, wie auch die qualitative Untersuchung ergab. Dieses Salz lässt sich nicht aus Wasser umkrystallisiren, da hierbei das Quecksilberchlorid zum Theil sich in hellen Nadeln abscheidet, die innig gemengt mit dem hierauf ausfallenden Doppelsalz bezw. gemischt mit Ammoniumdichromat bleiben. Ebenso ist es nicht möglich, das Doppelsalz aus einer Sublimatlösung, wohl aber aus einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniumdichromat umzukrystallisiren. Das spec. Gewicht des  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{HgCl}_2$  wurde bei  $13^\circ$  zu 3.109 gefunden.

$3(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{HgCl}_2$  ist angeblich von Richmond und Abel<sup>1)</sup> aus den Mutterlaugen der Lösung des Salzes  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{HgCl}_2$  erhalten worden. Clarke bestreitet die Existenz dieses Salzes und auch wir konnten aus den Mutterlaugen der oben beschriebenen Doppelverbindung keinen einheitlichen Körper erhalten. Ein Ammoniumdichromatquecksilberchlorid von der Formel  $3(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{HgCl}_2$  kann man jedoch in der Weise leicht erhalten, indem man die Lösungen gleicher Theile von Ammoniumchromat und Quecksilberchlorid mit einander mischt, dann den entstandenen Niederschlag filtrirt und in gerade so viel Salzsäure auflöst, als zu seiner Lösung erforderlich ist. Die Auflösung wird dann mit wenigen Tropfen Salzsäure schwach angesäuert und zur Krystallisation eingedampft. Es scheidet sich hierbei ein Doppelsalz in prachtvoll röthlich-gelben Nadeln ab. Dasselbe wurde bei  $100^\circ$  getrocknet und es zeigten zwei bei verschiedenen Darstellungen erhaltene Substanzen bei  $10^\circ$  das spec. Gew. 2.158<sup>2)</sup>, sowie folgende Zusammensetzung:

	Gefundene Procente		Für $3(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{HgCl}_2$ berechnete Procente
	I.	II.	
Cr	30.44	30.50	30.59
Hg	19.14	—	19.42

$4(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{HgCl}_2$  wird erhalten durch Vermischen von Lösungen gleicher Theile Ammoniumchromat und Quecksilberchlorid, Auflösen des entstandenen Niederschlages in gemessener Salzsäure und Hinzufügen von eben so viel Salzsäure, als zur Lösung des Niederschlages erforderlich gewesen. So löste sich der Niederschlag, der aus je 5 g  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{HgCl}_2$  erhalten war in 3.4 cbm von 36procentiger Salzsäure, worauf noch die gleiche Anzahl Cubikcentimeter derselben Säure hinzugefügt wurde. Die stark saure Lösung wurde zur Krystallisation eingedampft und beim Erkalten setzten sich sehr schöne, gelblich-röthe Krystalle ab, die bei  $100^\circ$  getrocknet und analysirt wurden. In 100 Theilen wurden gefunden:

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Wägung unter Benzol vom spec. Gew. 0.888.

	I.	II.	Für $4(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{HgCl}_2$ berechnete Procente
Cr	32.56	32.91	32.77
Hg	15.23	—	15.61

Zu dem gleichen Doppelsalze von Ammoniumdichromat und Quecksilberchlorid gelangt man, indem man die unten beschriebene Verbindung  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{HgCl}_2$  in einer concentrirten Lösung von Ammoniumchromat unter Zusatz rauchender Salzsäure löst und krystallisiren lässt. Wir erhielten auf diesem Wege gelblich-rothe Krystalle von genau den Formen des oben beschriebenen Salzes, welche nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  bei der Analyse einen entsprechenden Chromgehalt aufwiesen.

	Gefundene Procente	Für $4(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{HgCl}_2$ berechnete Procente
Cr	32.80	32.77

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{HgCl}_2$  entsteht durch Auflösen von 2 Theilen Ammoniumchromat und 3 Theilen Quecksilberchlorid unter Hinzufügen von so viel Salzsäure, dass ein sofort ausgeschiedener Niederschlag sich gerade wieder auflöst. Wird dann die Lösung zur Krystallisation angesetzt, eventuell zuvor noch eingedampft, so schiessen prächtige, rothgelbe Nadeln an, die getrocknet und analysirt wurden.

In 100 Theilen wurden gefunden:

	Gefundene Procente	Für $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{HgCl}_2$ berechnete Procente
Cr	9.61	9.76
Hg	55.94	56.31

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{HgCl}_2$  krystallisirt aus den Mutterlaugen des oben erhaltenen Doppelsalzes  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{HgCl}_2$  aus und setzt sich in langen, einheitlichen Nadeln von röthlich-gelber Farbe beim Verdunsten dieser Mutterlaugen ab. Zwei gesondert erhaltene Proben wurden getrocknet, analysirt und zeigten folgende Zusammensetzung:

	Gefundene Procente		Für $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{HgCl}_2$ berechnete Procente
	I.	II.	
Cr	7.69	7.71	7.85
Hg	59.52	—	59.86

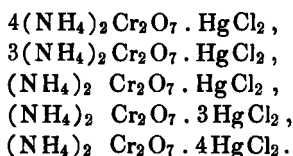
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{HgCl}_2$  hat wahrscheinlich schon Darby in Händen gehabt, wenn auch die Analyse eines von diesem Forscher aus Kaliumdichromat und Quecksilberchlorid erhaltenen Salzes sich mit den erhaltenen Werthen zum Theil nur bis auf 2.2 pCt. den theoretisch für die Formel  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{HgCl}_2$  berechneten Werthen nähert. Wir erhielten dieses Doppelsalz in reinem Zustande durch langsames Verdunsten einer Lösung von genau 1 Aequivalent Kaliumdichromat mit 1 Aequivalent Quecksilberchlorid. Dampft man eine derartige Lösung

auf dem Wasserbade ein, so wird bei der höheren Temperatur das Doppelsalz theilweise zersetzt und es scheidet sich Quecksilberchlorid gemischt mit Kaliumdichromatquecksilberchlorid aus; aus diesem Grunde ist man gezwungen, zur Krystallisation dieses Salzes die Lösung desselben bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum zu verdunsten. Es setzt sich hierbei in schönen, rothgelben Krystallen vom specifischen Gewicht 3.531 (11°) ab, die bei 100° getrocknet in 100 Theilen enthielten:

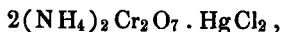
	Gefundene Procente	Für $K_2Cr_2O_7 \cdot HgCl_2$ berechnete Procente
Cr	12.61	12.91
Hg	35.04	35.37

Zu bemerken ist noch, dass dieses Kaliumdoppelsalz leicht aus Wasser umkrystallisirt werden kann, während sich die oben beschriebenen Doppelsalze des Quecksilberchlorides mit Ammoniumdichromat nicht aus Wasser, sondern nur aus einer Lösung des letzteren umkrystallisiren liessen.

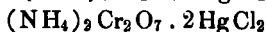
Ausser dem  $K_2Cr_2O_7 \cdot HgCl_2$  und dem früher schon beschriebenen Doppelsalz  $K_2CrO_4 \cdot 2HgCl_2$ <sup>1)</sup> wurden bis jetzt keine weiteren Verbindungen zwischen Kaliumchromaten und Quecksilberchlorid erhalten, wie dieses in Bezug auf Verbindungen des Sublimates mit Ammoniumchromaten nach obiger Mittheilung der Fall ist. Bekannt war von letzteren Doppelsalzen bisher nur das Salz  $(NH_4)_2Cr_2O_7 \cdot HgCl_2$ ; neu dargestellt wurden die Salze, in denen sich die Componenten wie 3 : 1 und wie 4 : 1 verhalten, so dass wir jetzt folgende Reihe von Doppelsalzen des Ammoniumdichromates mit Quecksilberchlorid besitzen:



Auffällig war, dass es uns durch keinerlei Variation der Versuchsbedingungen gelang, die Salze:



sowie



zu erhalten; ebenso sei bemerkt, dass es uns trotz wiederholter Ver-

<sup>1)</sup> Das spec. Gewicht dieses Salzes wurde zu 3.748 bei 10° bestimmt. Was die Krystallform dieser Verbindung anbetrifft, so krystallisirt dieselbe wahrscheinlich rhombisch in dünnen Blättchen, durch welche eine optische Mittellinie senkrecht austritt. Die Doppelbrechung ist ziemlich schwach; im Polarisationsmikroskop bei Anwendung von convergentem Licht bemerkt man zwei Hyperbolaste, welche auf die ausserhalb des Gesichtsfeldes austretenden optischen Axen hindeuten.

suche nicht glückte, Doppelsalze mit mehr als 4 Molekülen Ammoniumdichromat auf 1 Molekül Quecksilberchlorid, oder mit mehr als 4 Molekülen Sublimat auf 1 Molekül Ammoniumdichromat zu erhalten.

Was die Krystallformen der oben beschriebenen, prächtig krystallisirenden Salze anbetrifft, so wird über dieselben eingehend an anderem Orte berichtet werden.

Anhang: Es sei hier kurz auf die Natur einiger Zwischenproducte, welche bei der Darstellung oben beschriebener Doppelsalze beobachtet wurden, hingewiesen.

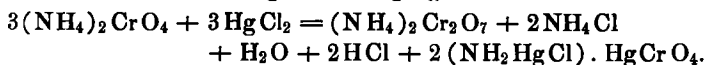
$2(\text{NH}_2\text{HgCl}) \cdot \text{HgCrO}_4$ , Mercuriammoniumchloridmercurichromat. Bekannt ist, wie sehr das Mercuriammoniumchlorid zur Bildung von Doppelsalzen geneigt ist, und es scheint eine neue derartige Verbindung vorzuliegen in dem Niederschlage, welcher beim Vermischen der Lösungen von Ammoniumchromat und Quecksilberchlorid entsteht, und aus dem, wie oben mitgetheilt, unter verschiedenen Versuchsbedingungen verschiedene Doppelsalze zwischen Ammoniumdichromat und Quecksilberchlorid dargestellt wurden.

Versetzt man das Monochromat des Ammoniums mit Sublimat, so bildet sich Ammoniumdichromat, da dieses neben Sublimat in Lösung beständig ist und geringe Mengen von Ammoniak werden frei. Behandelt man aber Quecksilberchloridlösung mit geringen Mengen Ammoniak, so fällt Mercuriammoniumchlorid und in diesem Falle zugleich noch Mercurichromat, da neben Mercurisalz Chromat in Lösung ist. Der aus 1 Theil Ammoniummonochromat und 1 Theil Sublimat erhaltene Niederschlag sah stets einheitlich, hellgelb aus. Derselbe setzte sich schnell ab, wurde wiederholt durch Decantation mit kaltem Wasser und hierauf auf dem Filter mit kaltem Wasser einige Zeit gewaschen. Auf diese Weise wurde nur die Mutterlauge möglichst gut entfernt, jedoch nicht beliebig lange gewaschen, da der entstandene Niederschlag, sowie keine Mutterlauge mehr vorhanden, mit Wasser<sup>1)</sup> allmählich weitere Zersetzungen erleidet. Der Niederschlag enthielt nach qualitativer Untersuchung Quecksilber, Ammoniak, Chlor und Chromsäure; derselbe wurde auf einem Thonteller im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und es zeigten zwei gesondert erhaltene Proben folgende Zusammensetzung:

	Gefundene Procente		Für $2(\text{NH}_2\text{HgCl}) \cdot \text{HgCrO}_4$ berechnete Procente
	I.	II.	
Cr	6.46	6.27	6.41
Hg	72.77	—	73.23
Cl	—	8.60	8.67
NH <sub>2</sub>	3.71	—	3.92

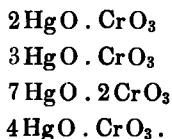
<sup>1)</sup> Zumal mit heissem Wasser, siehe unten.

Beim Versetzen von Ammoniummonochromat mit Quecksilberchlorid scheint sich also folgender Vorgang zu vollziehen:

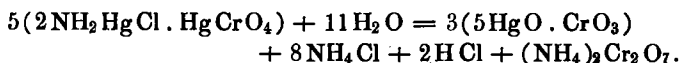


Letztere Verbindung ist in Salpetersäure, sowie in Salzsäure leicht löslich und erleidet mit heissem Wasser folgende Zersetzungen:

**5HgO . CrO<sub>3</sub>**, basisches Mercurichromat. Das Quecksilberoxyd bildet eine Reihe basischer Chromate, von denen bis jetzt bekannt sind die Verbindungen:



Kocht man nun das beschriebene Mercuriammoniumchlorid-Mercurichromat mit Wasser und behandelt den rückständigen Niederschlag auf dem Filter noch so lange mit heissem Wasser, bis das Filtrat nur mehr sehr schwach gelb abläuft, so wird derselbe nach folgender Gleichung zersetzt:



Zwei auf diesem Wege gesondert dargestellte Producte, die bei 100° getrocknet wurden, zeigten bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

	Gefundene Procente		Für 5HgO . CrO <sub>3</sub> berechnete Procente
	I.	II.	
Cr	4.31	4.52	4.45 pCt.
Hg	84.64	—	84.72 »
O	—	—	10.83 »

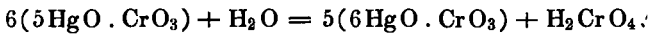
Das basische Quecksilberchromat 5HgO . CrO<sub>3</sub> ist schön orange-farben, löst sich schwer in Salpetersäure, auch in der Wärme nur in geringerem Maasse, kann jedoch leicht durch Salzsäure in Lösung gebracht werden. Kocht man dieses Salz lange Zeit mit Wasser, so findet ganz allmählich Zersetzung statt und es bildet sich das basische Chromat:

6HgO . CrO<sub>3</sub>. Zwei Portionen des Chromates 5HgO . CrO<sub>3</sub> wurden nebeneinander einige Tage lang mit Wasser gekocht, wobei letzteres nach Absitzen des Niederschlages stets nach einiger Zeit durch reines Wasser ersetzt wurde, sowie sich die Flüssigkeit schwach gelblich gefärbt hatte. So wurden stetig geringe Mengen freier Chromsäure in Lösung gebracht und schliesslich ein Punkt erreicht, bei dem

durch Kochen mit Wasser nichts mehr aus dem Niederschlag ausgezogen werden konnte. Die beiden gesondert dargestellten Portionen wurden bei 100° getrocknet und analysirt. In 100 Theilen gefunden:

	I.	II.	Für 6 HgO . CrO <sub>3</sub> berechnete Procente
Cr	3.97	4.02	3.83 pCt.
Hg	85.58	—	85.93 »
O	—	—	10.24 »

Das stark basische Quecksilberchromat 6HgO . CrO<sub>3</sub> ist hellgelblich gefärbt und bildet sich gemäss angegebener Darstellungs- methode in folgender Weise:



#### IV. Notiz über Silberchromate.

Das Studium der Silberchromate und seiner Doppelsalze mit Ammoniak hat Erich Jäger und den Verfasser ebenfalls einige Monate beschäftigt; leider konnte ich unter den nachgelassenen Aufzeichnungen meines Arbeitsgenossen nur wenige auf diese Versuche bezügliche Notizen auffinden.

Es zeigte sich, dass die Analyse des dichromsauren Silbers wohl keines Falles zur Bestimmung des Chromäquivalentes, wie dieses früher geschehen <sup>1)</sup>, zu verwenden ist, denn stets enthielten die dargestellten Proben von Silberdichromat geringe Mengen von Monochromat. Letzteres bildet sich aus dem dichromsauren Silbersalz durch Zersetzung desselben mit Wasser, und Wasser ist bei der Darstellung von Silberdichromat kaum auszuschliessen. Ja, es erwies sich fast als beste Darstellungsmethode für Silbermonochromat, das Dichromat durch längere Behandlung mit Wasser vollständig zu zersetzen, welche Reaction in der Siedehitze zu Ende geführt wird. Ich möchte hierauf hinweisen, da die Analyse von Silbermonochromaten, die nach anderen Methoden dargestellt sind, zum Theil bedeutend von der Normalzusammensetzung dieser Verbindung abweichende Werthe ergab; dieses ist auch aus Gmelin-Kraut's Handbuch d. Chemie III, 974 ersichtlich.

Reines Silbermonochromat erhält man nur, wenn man das Dichromat des Silbers mit Wasser kocht, bis frisch auf den Niederschlag gegossenes Wasser auch bei längerem Kochen absolut nichts mehr in Lösung zu bringen im Stande ist. Zwei auf diesem Wege dargestellte Producte zeigten folgende Zusammensetzung nach dem Trocknen bis zur Gewichtsconstanz bei 100—110°:

<sup>1)</sup> Siehe Berlin, l. c.

	Gefundene Procente		Für $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$
	I.	II.	berechnete Procente
Cr	15.73	15.83	15.82
Ag	64.73	64.85	64.91
O	—	—	19.27

Das auf diesem Wege erhaltene Silbermonochromat war ein krystallines Pulver und tiefgrün gefärbt, während das z. B. aus Kaliumchromat und Silbernitrat erhaltene Salz ein ziegelrothes, amorphes Pulver ist. Das oben erhaltene Monochromat ist in Wasser vollständig unlöslich, löst sich jedoch, wenn auch nicht leicht, in Schwefelsäure, Salpetersäure, sowie in Ammoniak.

Mit Letzterem bildet das Silbermonochromat, wie schon durch eine Untersuchung von E. Mitscherlich <sup>1)</sup> bekannt, eine Doppelverbindung, die leicht in mehreren Centimeter langen gelben Nadeln erhalten werden kann. Durch die Analyse konnten wir für diese Verbindung die Formel  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  bestätigen, jedoch zeigte die krystallographische Untersuchung dieses Salzes einige Abweichungen von den Messungen Mitscherlich's, weshalb hierüber Folgendes nach den Messungen des Hrn. Dr. W. Muthmann mitgetheilt sei:

Silberchromatammoniak:  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ .

Krystallsystem: Tetragonal.

Wurde schon von Mitscherlich gemessen <sup>2)</sup>, doch findet sich in der Mittheilung ein Druckfehler, der zu Irrthümern Veranlassung geben kann. Es ist nämlich für den Winkel  $a:P$  der Werth  $127^\circ 47'$  angeführt, wo nach der Zeichnung  $a$  die Fläche  $[111] P$  und  $P [001] oP$  bedeutet. Dies ist nicht vereinbar mit den weiter unten befindlichen Angaben, unter anderen  $a:d = 127^\circ$  ( $d$  ist  $[110] \infty P$ ). Meine Messungen an den bei langsamem Krystallisiren entstandenen, vorzüglichen Krystallen ergaben für  $(110):(111)$  den Werth  $52^\circ 15'$  (Normalenwinkel), was fast genau mit der obigen Zahl übereinstimmt; es bedeutet also dieser Werth die Neigung der Pyramide gegen das Prisma und nicht gegen die Basis. Dass die fragliche Form ( $m$  in der untenstehenden Zeichnung) in der That als tetragonales Prisma zu deuten ist, bestätigte die optische Untersuchung; man sieht durch dieselbe das symmetrische Interferenzbild, wie es einaxige Krystalle durch Flächen, parallel der Hauptaxe, zeigen müssen.

Der Habitus scheint je nach den Bedingungen beim Krystallisationsprozess zu variiren; während nämlich bei den von Mitscherlich untersuchten Krystallen  $a = [100] \infty P \infty$  und  $c = [001] oP$  vor-

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 12, 141.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 1828, 12, 137.



herrschen (Fig. 1), treten diese Formen an dem mir vorliegenden Producte nur ganz klein auf, oder fehlen ganz, und es sind  $m = [110] \propto P$ , sowie  $c = [111] P$  vorwiegend ausgebildet (Fig. 2).

Fig. 1.

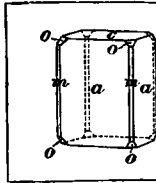
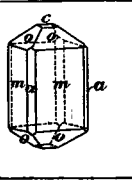


Fig. 2.



Aus meinen Messungen ergibt sich das Axenverhältniss:

$$a : c = 1 : 0.54717.$$

Gemessen

	Mitscherlich	Muthmann	Berechnet
(111) : ( $\bar{1}11$ )	—	*51° 17'	—
(100) : (111)	52° 13'	52° 15'	52° 16'

#### V. Specifische Wärme des Chrommetalles.

Die spezifische Wärme des metallischen Chroms ist bis jetzt noch nicht bestimmt<sup>1)</sup>, sondern nur nach Kopp's Ermittlung der spezifischen Wärme des Chromoxydes berechnet worden. Wir stellten es uns deshalb zur Aufgabe, möglichst reines Chrommetall darzustellen und hierauf die Atomwärme dieses Metalles zu bestimmen. Das reinste Chrommetall des Handels enthält nämlich stets Chromoxyd und nach allen uns vorliegenden Proben beträchtliche Mengen von Kieselsäure, so dass wir uns selbst an die Darstellung des Metalles machten<sup>2)</sup>.

Grössere Mengen von Chrom auf elektrolytischem Wege mit den im wissenschaftlichen Laboratorium zu Gebote stehenden Mitteln auszuscheiden, gelang uns nicht. Zunächst beabsichtigten wir dann aus Kaliumchromchlorid durch Natriummetall in einer Chlornatrium-atmosphäre im Nilson-Pettersson'schen Reductionstiegel reines Chrom herzustellen; bei diesem Verfahren entstehen jedoch stets eisenhaltige Producte. Nur nach dem Wöhler'schen Verfahren<sup>3)</sup> der Reduction von Chromchlorid mit reinstem Zink erhielten wir reines Chrommetall, wobei alles Material der Schmelze, welches mit den Wandungen der verwendeten Hesse'schen Tiegel in nähere Berüh-

<sup>1)</sup> Siehe auch Ostwald, Lehrbuch d. allgemeinen Chemie I, 764.

<sup>2)</sup> Elektrolytisches Chrom war trotz Anzeigen betreffender Fabriken nicht erhältlich.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 111, 230.

rung gekommen war, nicht mit zur Darstellung von Metall verwendet wurde.

Das auf diesem Wege erhaltene Metall war in schönen zinnweissen Rhomboëdern krystallisirt, löste sich in Säuren, mit Ausnahme von concentrirter Salpetersäure, welche das Metall auch in der Siedehitze nicht angriff. Es wurden mit dem vorliegenden Chrommetall Bestimmungen seiner specifischen Wärme bei der Temperatur des siedenden Wassers, sowie auch bei höheren Temperaturen ausgeführt. Leider bin ich nur im Stande die ersteren Messungen mitzuthellen, da die Aufzeichnungen über die Messungen bei höherer Temperatur unter dem Nachlass des Hrn. E. Jäger nicht mehr auffindbar waren.

Zu den Bestimmungen der specifischen Wärme bedienten wir uns eines Bunsen'schen Eiskalorimeters, das in einem nach Norden liegenden Zimmer im Kellergeschoss des hiesigen Laboratoriums aufgestellt ist. An dem benutzten Apparat war durch Anschmelzen des kapillaren Messrohres an einem Dreiweghahn die Anordnung getroffen, dass bei entsprechender Stellung des Hahnes das in einem Reservegefäss befindliche Quecksilber mit dem Kapillareninhalt in Verbindung gesetzt werden kann; so war man im Stande die Kapillare frisch zu füllen, ohne dass es erforderlich war, einen die Kapillare mit dem engeren Schenkel des Kalorimeters verbindenden Stopfen nach erfolgtem Rücklauf des Quecksilberfadens wiederholt tiefer in das Quecksilber des Apparates selbst hineinzudrücken; derartige Kalorimeter können von Franz Müller, Bonn, bezogen werden.

Der Messapparat wurde in einem grossen Thermostaten in frisch gefallenen Schnee verpackt und zeigte nach 6 bis 7 Tagen Temperaturconstanz, minimale Scalengänge abgerechnet. Das Erhitzen und Einwerfen der Substanz, die in Glas eingeschmolzen war, wurde nach dem Verfahren vorgenommen, welches früher schon von L. F. Nilson und O. Pettersson<sup>1)</sup>, sowie von G. Krüss und L. F. Nilson<sup>2)</sup> zur Bestimmung anderer specifischer Wärmen benutzt worden war. Das Scalenrohr war durch Auswägen verschieden langer Quecksilberfäden kalibriert worden und der Wärmewerth eines Scalentheiles im Durchschnitt gleich 0,395 Kalorien gefunden. Abgelesen wurde 1) eine halbe Stunde vor dem Einwerfen der Substanz, 2) direct vor dem Einwerfen, 3) eine halbe Stunde später, 4) eine Stunde nach dem Einwerfen. Die Differenzen zwischen den Ablesungen 1) und 2), sowie 3) und 4) ergaben den gewöhnlichen Scalengang und die Differenz zwischen Ablesung 2) und 3) den Ausschlag des Kalorimeters durch Einbringen der Substanz.

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. phys. Chem. 1, 27.

<sup>2)</sup> Ibidem 1, 391.

Bestimmung der specifischen Wärme des Chroms  
zwischen 98.24° und 0°.

	I.	II.
Gewicht des Chrommetalles . . . . .	0,4843	0,4843
Gewicht der Glashülle . . . . .	3,3612	3,3612
Erhitzungstemperatur . . . . .	98.24	98.24
Scalengang vor und nach dem Versuch . . . . .	+ 5.0	± 0
Ausschlag nach Einbringen der Substanz . . . . .	158.0	163.5
Ausschlag in corrigirten Scalentheilen . . . . .	163.0	163.5
Ausschlag durch 1 Gramm des angewandten Glases . . . . .	44.2	44.2
Durch das Chrom bewirkter Ausschlag in Scalentheilen . . . . .	14.4	14.9
Durch das Chrom bewirkter Ausschlag in Kalorien . . . . .	5.688	5.885
Gefundene specifische Wärme des Chroms . . . . .	0.11955	0.12369

Aus obigen Bestimmungen ergibt sich für die specifische Wärme des metallischen Chroms ein mittlerer Werth von **0,12162**; es besitzt hiernach das Chrom eine normale Atomwärme von **6,36**.

**386. Gerhard Krüss und Hermann Morant:**  
**Zur spectrocolumetrischen Eisen-, bezw. Rhodan-Bestimmung.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 6. August.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über das Beryllium ergab sich uns die Aufgabe, geringe Mengen von Eisenoxyd quantitativ neben Beryllerde zu bestimmen. Die vollständige Scheidung dieser beiden Körper bietet einige Schwierigkeiten dar, denn selbst, wenn man die gemischten Hydroxyde mit Ammoniumcarbonat und Ammoniak behandelt<sup>1)</sup>, geht leicht etwas Beryllerde mit dem Eisen in den Niederschlag über, oder es bleiben geringe Mengen von Eisen zusammen mit dem Beryllium im Ammoniumcarbonat gelöst, je nachdem man zu

<sup>1)</sup> Welche Trennungsmethode dem Kochen der Hydroxyde mit Chlorammonium vorzuziehen ist.