

**509. Emanuel Glatzel: Darstellung von Chrom aus Kaliumchromichlorid und Magnesium.**

(Eingegangen am 25. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Chrom ist bereits nach sehr verschiedenen Methoden dargestellt worden. Richter<sup>1)</sup>, Vauquelin und Deville<sup>2)</sup> gewannen es durch Reduction von Chromoxyd mittelst Kohle, V. und E. Rouff<sup>3)</sup> stellten es aus Gemischen von chromsauren Salzen der Alkalien oder Erdalkalien mit Kieselsäure und Kohle dar, Debray<sup>4)</sup> durch Schmelzen von chromsaurem Blei mit Kohle und Behandeln des entstandenen Bleiregulus mit Salpetersäure, Wöhler<sup>5)</sup> durch Zersetzen von violettem Chromchlorid, dem Chlornatrium und Chlorkalium beigemischt war, mittelst Zinkgranalien. Statt des Zinks wandte er auch Magnesium, jedoch, wie erwähnt wird, ohne Vortheil an. Als das Zink durch Cadmium ersetzt wurde, explodirte die Masse beim Schmelzen sehr heftig. Zettnow<sup>6)</sup> gewann das Chrom durch Einwirkung von Zink auf Kaliumchromichlorid, Berzelius<sup>7)</sup> durch Reduction von Chromchlorid mittelst Kalium, und Fremy<sup>8)</sup> mittelst Natriumdampf, der mit Hülfe eines Wasserstoffstromes über das in einer Porzellanröhre rothglühende Chlorid geleitet wurde. Deville<sup>9)</sup> stellte es durch Reduction einer gepulverten Schmelze von violettem Chromchlorid und überschüssigem Chlornatrium mittelst Natrium in einem mit Thonerde ausgefütterten, rothglühenden Tiegel dar, Bunsen<sup>10)</sup> durch Electrolyse von chromchloridhaltigem, wässrigem Chromchlorür, Loughlin<sup>11)</sup> durch Reduction von Chromoxyd mittelst Cyankalium unter Zusatz von Thierkohle, Vincent<sup>12)</sup>, Roussin<sup>13)</sup> und Moissan<sup>14)</sup> endlich durch Destillation von Chromamalgam im Steinöldampf resp. im Wasserstoffstrome.

<sup>1)</sup> J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 5. umgearbeitete Originalauflage, 2. Band S. 311.

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. [3] **46**, 182; Jahresber. 1856, 317.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **XXI**, 383.

<sup>4)</sup> Wurtz, Dictionnaire **1**, 855.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. **111**, 230; Jahresber. 1859, 168.

<sup>6)</sup> Pogg. Ann. **143**, 477; Jahresber. 1871, 300.

<sup>7)</sup> Ann. Chem. Pharm. **49**, 247; Berzelius, Jahresber. **24**, 34.

<sup>8)</sup> Compt. rend. **44**, 633; Jahresber. 1857, 197.

<sup>9)</sup> Compt. rend. **44**, 676.

<sup>10)</sup> Pogg. Ann. **91**, 619; Jahresber. 1854, 319.

<sup>11)</sup> Sill. Am. J. [2] **45**, 131; Jahresber. 1868, 220; 1869, 268.

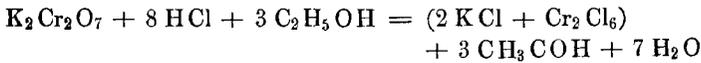
<sup>12)</sup> Phil. Mag. J. [4] **24**, 328; Jahresber. 1862, 146.

<sup>13)</sup> Journ. Pharm. [4] **3**, 413; Jahresber. 1866, 170.

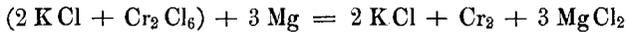
<sup>14)</sup> Compt. rend. **88**, 180; Jahresber. 1879, 304.

Ich bereite das Chrom aus Magnesium und Kaliumchromichlorid, welchem Chlorkalium beigemischt ist. Die Methode, bei welcher von demselben Chromsalz ausgegangen wird, dessen sich bereits Zettnow zur Chromdarstellung bediente, führt schnell und sicher zum Ziel, das gewonnene Chrom ist fast chemisch rein und die Ansbeute an Chrom beträgt etwa drei Viertel der theoretisch berechneten Menge.

Bei der Darstellung verfare ich wie folgt: Ich löse 100 g Kaliumbichromat in möglichst wenig Wasser auf, setze zu der Lösung 400 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.124 und füge hierzu nach und nach 100 ccm 80 procentigen Alkohol. Hierdurch entsteht nach der Gleichung:



Kaliumchromichlorid. Zu der erhaltenen Lösung bringe ich nun, um bei dem später erfolgenden Einschmelzen eine genügend grosse feuerflüssige Salzmasse zu haben, 160 g Chlorkalium, d. i. etwa so viel, als aus den verwendeten 100 g Kaliumbichromat Kaliumchromichlorid gebildet worden ist. Nach der Lösung desselben filtrire ich die Flüssigkeit, dampfe das Filtrat zur Trockne ein und entwässere die trockne Masse durch weiteres Erhitzen vollständig. Ich befreie sie darauf von grünen Theilen, welche sich durch Zersetzen des Kaliumchromichlorids gebildet haben, pulverisire sie und mische sie mit 50 g Magnesiumfeilspänen, d. i. mit etwa der doppelten Menge, welche nach der Gleichung:



zur völligen Reduction des aus 100 g Kaliumbichromat entstandenen Kaliumchromichlorids erforderlich ist. Ich verwende das Magnesium nicht in Form von Stücken, sondern von Feilspänen, um dasselbe gleichmässig durch die Masse vertheilen zu können, und benutze es in so grossen Mengen, damit eine vollständige Reduction des in dem Kaliumchromichlorid enthaltenen Chroms erfolgt und verhindert wird, dass sich dem Chrom Chromoxyd beimenge, welches sich beim Erhitzen des Kaliumchromichlorids leicht bildet und von dem Chrom später kaum getrennt werden kann. Das Gemisch bringe ich nun in einen hessischen Tiegel, der mit einem Deckel versehen wird, und erhitze den Tiegel in einem Windofen. Ich steigere die Temperatur bis zur Rothgluth des Tiegels und erhalte den Tiegel etwa eine halbe Stunde in derselben. Es ist darauf zu achten, dass der Tiegel nicht bis zur völligen Verdampfung des Chlorkaliums erhitzt werde, weil sonst ein Theil des Chroms zu Chromoxyd verbrennen und letzteres das Chrom verunreinigen würde. Darauf lasse ich den Tiegel erkalten, zerschlage ihn, entferne die Tiegelstücke von der grauschwarz aussehenden Schmelze und befreie letztere von grünen Chromoxydtheil-

chen, welche sich an der Oberfläche vorfinden. Die so gereinigte Masse bringe ich in Wasser. In diesem zerfällt sie in ein feines Pulver. Ich befreie dieses darauf von dem grössten Theil des Chlorkaliums und des aus dem Kaliumchromchlorid und Magnesium gebildeten Chlormagnesiums durch Decantiren und koche dann den Rückstand zur Entfernung des überschüssig angewendeten Magnesiums und von entstandener Magnesia mit verdünnter Salpetersäure. Hierauf entferne ich das salpetersaure Magnesium und die in zu grosser Menge benutzte Salpetersäure gleichfalls durch Decantiren und trockne schliesslich das so gereinigte Chrom auf dem Wasserbade. Die Ausbeute beträgt etwa 27 g. Es ist nicht angebracht, das Chrom auf einem Filter auswaschen zu wollen, weil es sich in ungemein feiner Vertheilung befindet und durch die Poren des Filters hindurchgehen würde.

Das nach der beschriebenen Methode dargestellte Chrom bildet ein hellgraues Pulver, welches zerriebenem Schiefer sehr ähnlich sieht. Wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, besteht es aus sehr kleinen Kryställchen, die metallisch glänzen und weiss oder speisgelb gefärbt sind. In der Achatschale gerieben, liefert es einen metallisch glänzenden Strich, welcher dem Strich des Bleies sehr ähnlich ist. Bei einer Temperatur von 16° C. wurde sein specifisches Gewicht in einem Falle zu 6.7370, in einem zweiten zu 6.7179, im Mittel also zu 6.7284 gefunden. Richter giebt dasselbe zu 5.9 an, Wöhler bei 25° zu 6.81, Loughlin zu 6.2 und Bunsen zu 6.7. Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der von mir bei der specifischen Gewichtsbestimmung gefundenen Resultate:

1. Gewicht der specifischen Gewichtsflasche	2. Gewicht der mit Wasser gefüllten specifischen Gewichtsflasche bei 160 C.	3. Gewicht der mit Chrom versehenen specifischen Gewichtsflasche	4. Gewicht der mit Chrom und Wasser gefüllten specifischen Gewichtsflasche	5. Das Gewicht des zur specifischen Gewichtsbestimmung verwendeten Chroms ergiebt sich aus 3 und 1 zu:	6. Das Gewicht des durch das Chrom verdrängten Wassers folgt durch Addition von 5 und 2 und Subtraction von 4 zu:	7. Das specifische Gewicht des Chroms ist also bei 160 C.:	8. Das specifische Gewicht des Chroms beträgt also bei 160 C. im Mittel:
5.9200 g	10.8775 g	7.4100 g	12.1464 g	1.4900 g	0.2211 g	6.7390	} 6.7284
5.9200 g	10.8775 g	7.2656 g	12.0228 g	1.3456 g	0.2003 g	6.7179	

Ein Stahlmagnet, welcher mit Leichtigkeit 1 kg Eisen zu tragen im Stande ist, übte keine Einwirkung auf das Chrom aus. Alle Versuche es in einem Windofen einzuschmelzen, in welchem leicht Roheisen und Kupfer bis zu 1 kg flüssig gemacht werden können, waren vergeblich; nur in einem Deville'schen Ofen, welcher mit Retortengraphit geheizt und durch ein Roots-Gebläse mit Luft ver-

sehen wurde, gelang es, dasselbe, mit entwässertem Borax gemengt, bei der höchsten erreichbaren Temperatur zum Schmelzen zu bringen. Es zeigte dann auf Bruchflächen ein silberweisses Aussehen.

Das erhaltene Chrom erweist sich als fast chemisch rein. Es löst sich in Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung bis auf minimale Spuren mit grüner Farbe auf und enthält weder Silicium noch Magnesium. Die Analyse ergab einen Chromgehalt von 99.53 pCt. resp. 99.57 pCt. Dieser wurde in der Weise festgestellt, dass je 0.5 g Chrom in Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt, das Filtrat mit Ammoniak übersättigt, die Flüssigkeit zur Trockniss eingedampft, der Rückstand zur Entfernung der Ammoniumsalze geglüht und das zurückgebliebene Chromoxyd gewogen wurde. Es ergaben sich hierbei in einem Falle 0.7250 g, in einem zweiten 0.7253 g Chromoxyd.

Breslau, im October 1890. Laboratorium der Königl. Oberrealschule.

#### 510. E. Erlenmeyer: Ueberführung der Zimmtsäure in Isozimmtsäure.

(Eingegangen am 21. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da sich die von Liebermann entdeckte Isozimmtsäure so leicht in gewöhnliche Zimmtsäure verwandeln lässt, kam mir der Gedanke, ob die beiden Bromzimmtsäuren, von welchen die  $\beta$ -Bromsäure nach Glaser und Anderen leicht in  $\alpha$ -Bromsäure übergeht, nicht in einem ähnlichen Verhältniss zu einander ständen, wie die Isozimmtsäure zu der gewöhnlichen Zimmtsäure.

Wenn das der Fall ist, so durfte die eine der beiden Säuren nicht  $\alpha$ -, die andere  $\beta$ -Bromzimmtsäure sein, sondern beide mussten das Brom in der gleichen Stellung zur Carboxylgruppe enthalten.

Durch die Oxydation mit Chamäleon musste sich entscheiden lassen, in welcher Stellung sich das Brom befindet.  $\alpha$ -Bromzimmtsäure,  $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot COOH$ , muss bei der Oxydation zunächst Benzaldehyd geben, während  $\beta$ -Bromzimmtsäure,  $C_6H_5 \cdot CBr : CH \cdot COOH$ , Benzoylbromür, resp. direct Benzoesäure liefern muss.

Da nun bei der Oxydation der beiden Säuren nach meinen Versuchen Benzaldehyd entsteht, so enthalten beide das Brom in der  $\alpha$ -Stellung. Ich glaubte daher annehmen zu können, dass die sogen.  $\beta$ -Bromzimmtsäure der Iso- und die sogen.  $\alpha$ -Säure der gewöhnlichen Zimmtsäure entspricht, und hielt es für möglich, durch Einführung von