

meiner Annahme ausserdem noch die offene Aldehydbase (z. Th. dissociirt, z. Th. undissociirt) vorhanden ist.

Zwischen diesen Anschauungen kann aber auf Grund des bisher vorliegenden Materials noch keine sichere Entscheidung getroffen werden; sie sind aber auch für die Deutung der abnormen Leitfähigkeiterscheinungen von untergeordneter Bedeutung und aus diesem Grunde von mir überhaupt nicht weiter berücksichtigt worden.

Jedenfalls liegt aber in der Decker'schen Publication keine wesentlich neue, sicherlich aber keine von meinen Ansichten abweichende Erklärung der von mir festgestellten Erscheinungen vor.

618. F. Mylius und R. Funk: Ueber die Natriumsalze der Chromsäure.

Studien über die Löslichkeit der Salze. IV.

[Mittheilung aus der phys.-techn. Reichsanstalt.]

(Eingeg. am 24. Dec.: vorgetr. in der Sitzung vom 9. April von F. Mylius.)

Die umfangreichen Untersuchungen von Jaeger und Krüss über die Alkalicromate¹⁾ haben sich auf die Kalium- und Ammonium-Salze beschränkt und die Natriumsalze nicht in Betracht gezogen; diese sind daher noch wenig untersucht. Eine Parallele mit den Natriumsalzen der Schwefelsäure lässt einige mit einander isomorphe Salze erkennen, während bei anderen die sonst vorhandene Analogie der Zusammensetzung durch den verschiedenen Gehalt an Krystallwasser gestört wird, und demnach eine Isomorphie nicht zu erwarten ist.

Die Chromsäure selbst, H_2CrO_4 , kann nach Moissan²⁾ durch Abkühlen von übersättigten Lösungen auf 0° in krystallisirter Form gewonnen werden. Aber weder Field³⁾ noch uns ist es auf diesem Wege gelungen, die beschriebenen Krystalle zu isoliren; stets wurde dabei das Anhydrid CrO_3 erhalten. Da das Präparat von Moissan ohne Gewichtsverlust über Schwefelsäure getrocknet werden konnte und der vermeintliche Wassergehalt nur indirect bestimmt worden ist so vermuthen wir, dass an Stelle des Wassers eine Verunreinigung alkalischer Natur vorhanden war. Die hypothetische Chromsäure würde dem Anhydrid gegenüber nicht die Rolle einer stabilen Verbindung spielen können.

¹⁾ Jaeger und Krüss, diese Berichte 22, 2028.

²⁾ Moissan, Ann. Chim. phys. (6) 5, 568 (1885).

³⁾ Field, Chem. News 56, 152 (1892).

Die Krystallgattungen, welche nach unserer Untersuchung aus der fortschreitenden Sättigung der Chromsäure durch Natron hervorgehen, sind in der folgenden Uebersicht den entsprechenden Derivaten der Schwefelsäure gegenübergestellt.

Chromtrioxyd, CrO_3 .	—
Dinatrium-Tetrachromat, $\text{Na}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13} + 4\text{H}_2\text{O}$.	$\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_{13} + 6\text{H}_2\text{O}$.
Dinatrium-Trichromat, $\text{Na}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$.	—
Dinatrium-Dichromat, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$.	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$.
—	$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$.
Dinatrium-Chromat, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 10$ u. $4\text{H}_2\text{O}$.	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10$ u. $7\text{H}_2\text{O}$.
Tetranatrium-Chromat, $\text{Na}_4\text{CrO}_6 + 13\text{H}_2\text{O}$.	—

Natrium-Chromat, -Dichromat und -Trichromat waren bereits bekannt, Natriumtetrachromat und das basische Tetranatrium-Chromat haben wir neu aufgefunden. In der Sulfatreihe kennt man als Zwischenproduct das dreiviertelsaure Salz mit 3 Atomen Natrium, welches in der Chromatreihe nicht existirt.

Das Natrium-Tetrachromat, $\text{Na}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13} + 4\text{H}_2\text{O}$, durch Verdunsten einer mit überschüssiger Chromsäure versetzten Chromatlösung erhalten, stellt granatrothe, dünne, zerfliessliche Tafeln dar, welche zwischen 40° und 50° theilweise schmelzen, indem als rothes Pulver Chromtrioxyd abgesondert wird. Das Salz ist im Gegensatz zu den Tetrachromaten des Kaliums und Ammoniums in Berührung mit Wasser beständig. Es stellt das äusserste Product der Sättigung des Natrons durch Chromsäure dar und ist als Substitutionsproduct der hypothetischen Tetrachromsäure, $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$, aufzufassen.

Versucht man andererseits, Chromsäure mit Natron zu sättigen, so erhält man zuletzt das Tetranatrium-Chromat, $\text{Na}_4\text{CrO}_6 + 13\text{H}_2\text{O}$, in leicht löslichen, grossen, blassgelben Krystallen, welche gegen 50° schmelzen; hierbei scheidet sich in kleiner Menge wasserfreies Natriumchromat, Na_2CrO_4 , ab.

Die neue Verbindung kann als ein basisches Chromat betrachtet werden, welches aus den Hydraten von Na_2CrO_4 und Na_2O entstanden ist. Man kann es aber auch als Substitutionsproduct einer hypothetischen, vierbasischen Chromsäure, H_4CrO_6 , auffassen. Die basischen Salze, welche die Chromsäure mit Kalk und zahlreichen anderen Metallerden bildet, gehören vermuthlich derselben Reihe an.

Ueber die Löslichkeit der Natriumchromate in Wasser haben wir eingehende Versuche angestellt, welche in den wissenschaftlichen Abhandlungen der Physikalisch-technischen Reichsanstalt, Band III S. 449, beschrieben sind. Hier möge es genügen, die Werthe für 18° anzugeben; sie finden sich in der folgenden Uebersicht zusammengestellt; als Endglieder der Reihe sind auch Chromsäure und Natron mit aufgenommen.

Salzform		Spec. Gew. der Lösung	Pro- cent- gehalt an Anhy- drid	Mol. Wasser auf 1 Mol. Salz	Mol. Salz auf 100 Mol. Wasser
Chromtrioxyd	Cr O_3	1.705	62.45	3.34	29.91
Natrium-Tetrachromat	$\text{Na}_2 \text{Cr}_4 \text{O}_{13} + 4 \text{H}_2 \text{O}$	1.926	74.60	8.87	11.27
Natrium-Trichromat	$\text{Na}_2 \text{Cr}_3 \text{O}_{10} + \text{H}_2 \text{O}$	2.059	80.60	4.87	20.56
Natrium-Dichromat	$\text{Na}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7 + 2 \text{H}_2 \text{O}$	1.745	63.92	8.22	12.16
Natrium-Monochromat	$\text{Na}_2 \text{CrO}_4 + 10 \text{H}_2 \text{O}$	1.432	40.10	13.47	7.43
Natrium-Hemichromat	$\frac{1}{2} (\text{Na}_4 \text{CrO}_5 + 13 \text{H}_2 \text{O})$	1.446	37.50	10.38	9.63
Natriumoxyd	$\text{Na}_2 \text{O} + 3 \text{H}_2 \text{O}$	1.539	39.52	5.30	18.90

Die Löslichkeit dieser verschiedenen Natriumchromate zeigt überall eine beträchtliche Zunahme mit der Temperatur. Am beständigsten sind das Dichromat und das Trichromat in der hydratischen Form, deren Curven über 80° hinaus verfolgt werden können.

Das normale Natriumchromat verhält sich in der Form des Dekahydrates und des wasserfreien Salzes ähnlich dem Natriumsulfat unterscheidet sich von diesem aber durch die Existenz eines Tetrahydrates, $\text{Na}_2 \text{CrO}_4 + 4 \text{H}_2 \text{O}$, dessen Löslichkeitscurve von 20—65° als eine Brücke die Curven der beiden anderen Formen verbindet.

Chromtrioxyd einerseits und Natron andererseits sind leicht lösliche Substanzen; es kann daher nicht auffallen, dass die Producte der gegenseitigen Sättigung ebenfalls leicht löslich sind.

Die verschiedenen Salze lassen sich mit einander vergleichen, indem man sie als Verbindungen äquivalenter Mengen von Natron darstellt. Die oben abgedruckte Tabelle entspricht dieser Bedingung, wenn das Molekular-Gewicht des basischen Salzes halbirt wird. Das Tetranatrium-Chromat ist dem entsprechend als Natrium-Hemichromat aufgeführt.

Die Werthe der letzten Columnen drücken daher die molekulare Löslichkeit des Natrons nach Aufnahme verschiedener Mengen von Chromtrioxyd aus. Die Vergleichbarkeit wird etwas beeinträchtigt durch den verschiedenen Wassergehalt der Salze.

Es zeigt sich, dass nach der Aufnahme der Chromsäure nur das Trichromat etwas leichter löslich ist als das Natron selbst. Das Dichromat und ähnlich das Tetrachromat sind schwerer löslich; dem Letzteren benachbart ist das wasserreiche, basische Salz, welches die geringste Menge Chromsäure enthält.

Das normale Salz ist, als Natronderivat betrachtet, am wenigsten löslich.

Wie man sieht, besteht hier keine in's Auge springende Regelmässigkeit in der Reihenfolge der Löslichkeit, welche man bei den

mannigfaltigen Constitutions-Verschiedenheiten auch kaum vermuthen kann.

Die Vergleichung der aufgeführten Werthe der Löslichkeit giebt aber eine Erklärung für die Erscheinungen, welche man bei der praktischen Sättigung von Natron durch Chromsäure thatsächlich beobachtet.

Trägt man in gesättigte Natronlösung unter guter Kühlung nach und nach feste Chromsäure ein, so wird zuerst ein blassgelber Niederschlag (Hemichromat) erzeugt; daraus entsteht weiter ein gelber Krystallbrei (Monochromat). Derselbe löst sich bei weiterem Zusatz von Chromsäure wieder auf, wobei jedoch eine erneute Abscheidung orangegelber Krystalle (Dichromat) erfolgt. Auch diese lösen sich mit Hilfe von Chromsäure zu einer klaren, rothbraunen Flüssigkeit (Trichromat); dieselbe vermag auch noch weitere Mengen von Chromsäure zu lösen; endlich aber erstarrt das Ganze völlig zu einer dunkelrothen Krystallmasse (Tetrachromat).

Das Endproduct der Reaction, aus für 18° gesättigter Natronlösung entstanden, besitzt die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 5.3\text{H}_2\text{O}$; es bedarf noch 3.6 Mol. Wasser zu seiner Lösung, während das krystallinische Natriumtetrachromat 4 Mol. Krystallwasser enthält.

Charlottenburg, December 1900.

619. F. Mylius und J. von Wrochem: Ueber das Calciumchromat.

Studien über die Löslichkeit der Salze. V.

[Mittheilung aus der physik.-techn. Reichsanstalt.]

(Vorgetragen in der Sitzung von F. Mylius.)

Die Analogie der Chromate mit den Sulfaten, welche sich in der Isomorphie ihrer normalen Alkalisalze ausspricht (vergl. die vorstehende Mittheilung), legte es nahe, zum Vergleiche auch die Salze der alkalischen Erden heranzuziehen, und insbesondere gegenüber dem Gyps das Calciumchromat in's Auge zu fassen, dessen Verhalten zu Wasser, trotz seiner praktischen Anwendung bei der Verarbeitung des Chromeisensteins, nur unvollständig bekannt ist.

Die bei der Prüfung der Natriumsalze beobachtete Mannigfaltigkeit im Sättigungsvermögen der Chromsäure macht sich auch dem Kalk gegenüber bemerkbar. Man erhält eine Reihe von Salzen, in welchen der molekulare Gehalt der Basis um den achtfachen Betrag wechseln kann.

Die erste Stufe der Sättigung stellt das bisher unbekannte Calcium-Tetrachromat, $\text{Ca}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13} + 6\text{H}_2\text{O}$, dar, welches man in dunkelrothen, sehr leicht löslichen Krystallen durch Eindampfen stark chromsaurer Chromatlösungen über Schwefelsäure erhalten kann.