

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.

Ob ein Trichromat existirt, ist nicht untersucht worden.

Das Calciumdichromat,  $\text{CaCr}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ , hat Bahr<sup>1)</sup> beschrieben. Von diesem sauren Salz existirt, wie wir gefunden haben, neben dem Trihydrat auch noch ein Tetrahydrat,  $\text{CaCr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$ , welches in ansehnlichen, gelbrothen Prismen krystallisirt.

Am äussersten Ende der Sättigungsreihe steht das basische Salz,  $\text{Ca}_2\text{CrO}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Man erhält es, wie bereits von Foullon beschrieben hat, durch Uebersättigen von Chromsäure mit Kalkmilch; grössere Krystalle bedürfen mehrere Tage zu ihrer Entwicklung; sie lösen sich ohne Zersetzung in (wenigstens 230 Theilen) Wasser. Dieses Salz, dem Tetranatrium-Chromat,  $\text{Na}_4\text{CrO}_5 + 13\text{H}_2\text{O}$ , an die Seite gestellt, erscheint als ein Derivat der tetrahydrischen Chromsäure.

Das wichtigste Glied der Reihe ist das normale Calciumchromat,  $\text{CaCrO}_4$ , dessen kurze Beschreibung die Aufgabe dieser Mittheilung ist. Ausführlicher ist der Gegenstand in den wissenschaftlichen Abhandlungen der physikalisch-technischen Reichsanstalt, III, 45<sup>9)</sup> (1900), behandelt, auf welche hier hingewiesen wird.

Die verschiedenen Formen des Calciumchromates sind von v. Foullon<sup>2)</sup> in einer werthvollen Arbeit gekennzeichnet worden, deren Schwerpunkt auf krystallographischem Gebiete liegt.

Ueber die Löslichkeit des Salzes enthält die Literatur nur spärliche und noch dazu falsche Angaben. Nach Schwarz<sup>3)</sup> soll das Salz in 34, nach Siewert<sup>4)</sup> in 241.3 Theilen Wasser löslich sein.

In Wahrheit kann man durch Sättigen von Chromsäure mit Kalkmilch bei 0° Lösungen herstellen, welche über 25 pCt. Calciumchromat enthalten. Da diese Lösungen nicht lange haltbar sind, so kann man sie als »übersättigt« betrachten. Sie scheiden bei dem Stehen gelbe Krystalle ab. und bei dem Erwärmen erhält man schnell einen dicken Salzbrei. Bringt man denselben bei 100° zur Trockne, so bleibt das Calciumchromat in schwer löslicher Form zurück.

Durch systematische Verfolgung der Krystallisationsverhältnisse ist es uns möglich gewesen, die Existenz folgender fünf Modificationen festzustellen und ihr Verhalten zu Wasser zu kennzeichnen:

1.  $\alpha$ -Dihydrat,  $\text{CaCrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , monoklin,
2.  $\beta$ -Dihydrat,  $\text{CaCrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , rhombisch,
3. Monohydrat,  $\text{CaCrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , rhombisch,
4. Hemihydrat,  $\text{CaCrO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , rhombisch,
5. Anhydrid,  $\text{CaCrO}_4$ .

1) Bahr, Journ. für prakt. Chem. 60, 60 1853.

2) von Foullon, Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanst. 1890, 421.

3) Schwarz, Jahresber. d. Chem. 1870, 1124.

4) Siewert, ebenda 1862, 148.

Die auf unsere Bitte angestellte sehr ausführliche krystallographische Untersuchung von Hrn. Fock hat ergeben, dass die Modification 1 mit Gyps isomorph ist, während man für 2 bei dem Calciumsulfat kein Analogon kennt.

Das monokline  $\alpha$ -Dihydrat,  $\text{CaCrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , bei Zimmer-temperatur aus übersättigten Lösungen abgeschieden, bildet kleine, hellgelbe Prismen oder Stäbchen, welche häufig zu Zwillingen vereinigt sind. Mit einem Gehalt an Gyps sind die Krystalle bereits von v. Foullon beschrieben worden, während es ihm nicht gelang, sie aus reinen Chromatlösungen zu erhalten.

Zum Unterschiede vom Gyps ist das Calciumchromat in dieser Form instabil; es verwittert an der Luft und geht in Berührung mit der gesättigten Lösung leicht in das isomere rhombische  $\beta$ -Dihydrat über, welches aus der Lösung durch wochenlanges Stehen abgeschieden, in grossen, etwas dunkler gefärbten, tafelförmigen Krystallen von sehr complicirtem Bau auftritt.

Das rhombische  $\beta$ -Dihydrat vermag von ca.  $12^\circ$  ab unter Wasserabspaltung in das Monohydrat,  $\text{CaCrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , überzugehen. Dies ist die stabilste Hydratform des Salzes. Die Krystalle zeigen verschiedenen Habitus, erscheinen aber meist als vierseitige, dunkelgelbe Doppelpyramiden von hohem Glanz, welche bei mittlerer Temperatur kaum verwittern, und deren Löslichkeit mit wachsender Temperatur stark abnimmt. Eine bei  $18^\circ$  hergestellte Lösung scheidet daher bei dem Erwärmen Krystalle ab, welche sich bei dem Erkalten wieder auflösen.

Die Löslichkeit kann bis über  $100^\circ$  hinaus verfolgt werden, ohne dass ein störender Uebergang zu einer wasserärmeren Modification stattfindet. Ein solcher Uebergang in das Anhydrid,  $\text{CaCrO}_4$ , wird jedoch beobachtet, wenn übersättigte Lösungen des Calciumchromates von 15–20 pCt. Gehalt auf Temperaturen über  $36^\circ$  erwärmt werden. Hier gelangt zunächst, mag auch die Temperatur  $80^\circ$  betragen (nach der bekannten Regel von Ostwald), die labilste Salzmodification in Form von Krystallen des gypsähnlichen  $\alpha$ -Dichromates zur Abscheidung. Diese erfahren allmählich eine Veränderung; sie lösen sich aber dabei nicht auf, sondern bleiben der Form nach als trübe Pseudomorphosen bestehen. Der Wassergehalt (anfangs 18.75 pCt.) sinkt rasch über denjenigen des Monohydrates (10.3 pCt.) hinaus und beträgt nach einigen Stunden nur noch 3–4 pCt., nach einigen Wochen kaum noch 1 pCt. der festen Masse, sodass man sagen kann, es findet ein stetiger Uebergang in das Anhydrid statt. Während der Bildung dieser Pseudomorphosen scheiden sich häufig Krystalle des Monohydrates aus, welche sich ebenfalls, jedoch auffallend langsam, zu wasserärmeren Pseudomorphosen umbilden können. Während dessen behält die Flüssigkeit die Concen-

tration, welche der Löslichkeit des Monohydrates entspricht, wochenlang bei.

Das Semihydrat,  $\text{CaCrO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , scheint als Zwischenproduct die Verwandlung des Monohydrates in das Anhydrid zu vermitteln. Die kleinen Krystalle desselben erinnern bei mikroskopischer Betrachtung an die Würfeloctäeder des Platinsalmiaks, sie sind aber, nach Hrn. Fock's Angaben, stark doppelbrechend und vermuthlich rhombisch. Ausser durch Form und Grösse sind sie vom Monohydrat durch eine geringere Löslichkeit wesentlich unterschieden. Man erhält das Hemihydrat, indem Calciumchromatlösungen von ca. 15 pCt. Gehalt mit Calciumchlorid oder Glycerin vermischt und in kleinen Kolben schnell auf  $100^\circ$  erwärmt werden. Es kommt hierbei darauf an, die Dampfspannung der Lösung bei höherer Temperatur schnell auf einen geringen Werth zu bringen, was man durch wasserentziehende Mittel erreicht. Bisweilen geht deren Wirkung aber über das angestrebte Ziel hinaus; dann erscheinen die Kryställchen des Hemihydrates trübe, zeigen einen zu geringen Wassergehalt und enthalten Anhydrid. Zur Beurtheilung der Einheitlichkeit ist daher die mikroskopische Prüfung nicht zu entbehren.

In den Hemihydratkrystallen ist das Wasser besonders fest gebunden; bei dem Erhitzen derselben entweicht es schnell erst bei Temperaturen von ca.  $400^\circ$ .

Das Anhydrid,  $\text{CaCrO}_4$ , endlich erhält man am leichtesten durch Glühen der Hydrate. Erzeugt man es in der oben geschilderten Weise auf nassem Wege, so erscheint es als ein formloses, gelbes Pulver, welches gewöhnlich noch einen kleinen Rest Wasser (bis 0.8 pCt.) enthält, in seinen Eigenschaften aber anscheinend der geglühten Substanz gleichkommt. Bisweilen beobachtet man feine Nadeln, welche mit den Polyëdern des Semihydrates nicht zu wechseln sind.

Es ist sehr beachtenswerth, dass nach unseren Versuchen jeder der genannten fünf Salzmodificationen eine eigene Löslichkeit in Wasser zukommt, welche für  $18^\circ$  folgende Werthe ergeben hat.

Salzform	Spec. Gewicht der gesättigt. Lösung	Gewichtsprocente $\text{CaCrO}_4$	Mol. Wasser auf 1 Mol. Salz	Mol. Salz auf 100 Mol. Wasser
1. $\alpha$ -Dihydrat . . . .	1.149	14.3	51.9	1.93
2. $\beta$ -Dihydrat . . . .	1.105	10.3	75.2	1.33
3. Monohydrat . . . .	1.096	9.6	81.6	1.22
4. Hemihydrat . . . .	1.044	4.4	193	0.51
5. Anhydrid . . . .	1.023	2.3	370	0.27

Hierbei ist zu bemerken, dass die Erreichung des Gleichgewichtszustandes um so schwieriger ist, je mehr sich die Reihe dem Anhydrid nähert. Bei diesem ist das Ziel nur durch wochenlanges Schütteln der festen Substanz mit Wasser erreichbar, während bei einer kurzen Berührung damit das Salz fast unlöslich erscheint.

Die Löslichkeitscurven solcher Salze, welche in mannichfachen Hydratzuständen auftreten, bilden gewöhnlich eine Zickzacklinie, deren Knicke den Uebergangspunkten der einzelnen Krystallgattungen entsprechen.

Bei dem Calciumchromat liegt ein ungewöhnlicher Fall vor.

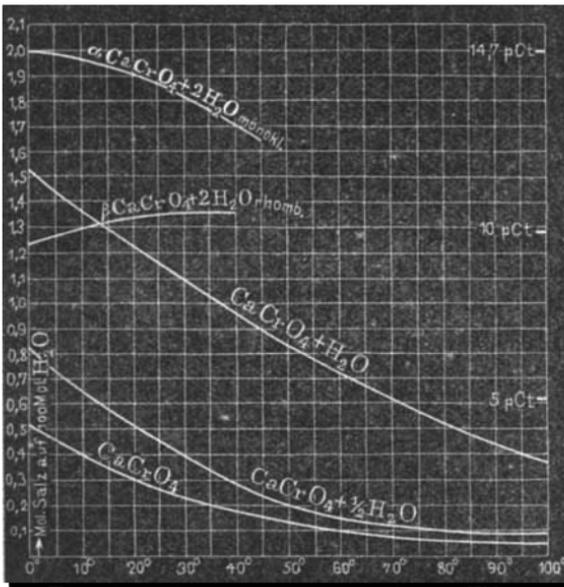


Fig. 1.

Von den Einzelcurven entspricht, wie man aus der Zeichnung ersieht, nur diejenige des  $\beta$ -Dihydrates einer Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur, alle übrigen einer Abnahme. Es giebt auf der ganzen Curventafel nur einen einzigen Uebergangspunkt, welcher aus der Kreuzung der Curven des  $\beta$ -Dihydrates und des Monohydrates bei ca. 12° hervorgeht. Im übrigen laufen die Curven in verschiedenen Neigungen neben einander her.

Die Curven für die höheren Concentrationen gehören ohne Zweifel dem metastabilen Gebiete an. Ebenso unzweifelhaft tritt das Anhydrid ausschliesslich als stabile Modification auf, denn es ist, unähnlich dem gebrannten Gyps, auch bei jahrelanger Berührung mit Wasser nicht befähigt, in den hydratischen Zustand überzugehen.

Man wird durch dieses Verhalten an den »todtgebrannten Gyps« erinnert, welcher noch der näheren Untersuchung bedarf.

Bereits oben wurde betout, dass die hydratischen Modificationen des Calciumchromates die Fähigkeit haben, oberhalb  $36^{\circ}$  freiwillig in das Anhydrid überzugehen. Diesem gegenüber konnte man sie daher sämmtlich als labil betrachten.

Bei dem Monohydrat erfolgt jedoch dieser Uebergang nur unter besonders günstigen Bedingungen, und überdies so langsam, dass er sich flüchtiger Beobachtung entzieht. An den schönen Krystallen dieser Verbindung ist bei mittlerer Temperatur in Berührung mit der Lösung keine Veränderung bemerkt worden, und sie können Monate lang an der Luft liegen, ohne zu verwittern.

Dem Monohydrat kommt demnach eine grosse Haltbarkeit zu. Denkt man bei der Betrachtung dieser Substanz an einen Gegensatz, so würden zunächst die beiden Hydrate in Betracht kommen, welche sich ihm gegenüber labil verhalten.

Diese Ueberlegung führt zu der Erkenntniss, dass das Monohydrat zum Anhydrid trotz der grossen Unterschiede in der Löslichkeit nicht in der Beziehung steht, wie eine labile zur stabilen Modification.

Ob man berechtigt ist, die Unveränderlichkeit dieser Hydratform als eine Vergrösserungserscheinung aufzufassen, müssen spätere Untersuchungen lehren.

Die Unabhängigkeit des Salzhydrates neben dem Anhydrid erinnert einerseits an die parallele Existenz der Hydroxyde und Oxyde von Metallen, andererseits an Derivate der organischen Chemie, bei welchen ein Austritt der Elemente des Wassers mit der Constitution den chemischen Charakter der Verbindung völlig verändert: Alkohol, Aether, Aetbylen sind dafür klassische Beispiele.

Die Existenz des Hemihydrates lässt darauf schliessen, dass in dieser Substanz zwei Moleküle  $\text{CaCrO}_4$  durch Vermittelung von Sauerstoff mit einander vereinigt sind. Es ist wohl nicht wahrscheinlich, dass bei dem Austritt des letzten Wassers eine Trennung dieser Gruppen erfolgt; man gelangt vielmehr zu der Vorstellung, dass vermuthlich auch das Anhydridmolekül mehrere dieser  $\text{CaCrO}_4$ -Gruppen enthält.

Dies würde bedeuten, dass diese Atomgruppe für sich nicht existenzfähig ist, sondern nur den Werth eines Radicals besitzt, welches befähigt ist, einerseits mit Wasser Hydrate, andererseits ohne Wasser polymere Moleküle zu bilden.

Diese Vorstellung deckt sich mit Hypothesen, welche man schon längst über die Natur der wasserfreien Salze ausgesprochen hat, und

sie erscheint im Hinblick auf die beschriebenen Beobachtungen besonders plausibel.

Die Hydrate des Calciumchromates sind keine lockeren Molekularverbindungen im Sinne der älteren Chemie, weil weder sie das Wasser leicht verlieren, noch das Anhydrid dasselbe zu binden vermag. Man hat also Grund zu der Annahme, dass hier echte »Structurverbindungen« vorliegen, deren Unterschiede mit tiefgreifenden Aenderungen des Moleküls einhergehen.

Bei der anerkannten Sechswerthigkeit des Chroms wird für das Dihydrat das Schema  $\text{Cr} \begin{Bmatrix} \text{O} \\ \text{O} \\ (\text{OH})_4 \end{Bmatrix} \text{Ca}$  in Betracht kommen, welches für die Umwandlung sowohl in isomere Modificationen als auch in wasserärmere und wasserfreie Formen den nöthigen Spielraum gewährt.

Bei der grossen Verschiedenheit der erwähnten Modificationen des Calciumchromates ist die Frage berechtigt, ob nicht auch die Lösungen, welche mit diesen im Gleichgewicht stehen, von einander qualitativ verschieden sind wie etwa bei den allotropen Formen der Phosphorsäure. Diese Frage ist zu verneinen. Werden die gesättigten Lösungen durch Verdünnen mit Wasser auf die gleiche Concentration gebracht, so erweisen sie sich als identisch. Sie zeigen die gleiche Färbung, die gleichen chemischen Reactionen, die gleiche elektrische Leitfähigkeit und hinterlassen bei dem Verdunsten alle die Krystalle des rhombischen Dihydrates. Man kann sich durch Gefrierpunktbestimmungen leicht davon überzeugen, dass dem Chromat innerhalb der Lösungen das einfache Molekül  $\text{CaCrO}_4$  zukommt, und es spricht Manches dafür, dass dasselbe chemisch mit Wasser vereinigt ist. Andererseits könnte man daran denken, das Anhydrid in wasserfreie Lösungsmittel überzuführen, um durch Gefrier- oder Siedepunktbeobachtungen seine Molekulargrösse festzustellen. Aber abgesehen davon, dass es an derartigen Lösungsmitteln fehlt, würden solche Beobachtungen für die Constitution der Körper im festen Zustande nichts aussagen. Die Molekulargrösse der aufgeführten fünf Krystallgattungen des Calciumchromates bleibt daher thatsächlich unbestimmt.

Die Veränderungen, welche das Calciumchromat in Berührung mit Wasser durch Temperaturwechsel erfährt, sind in den vorliegenden Versuchen an der Hand von Löslichkeitsbestimmungen kenntlich gemacht worden. Wie bekannt, werden dieselben vor allem durch Aenderungen der Dampfspannung bedingt. Diese für die in Betracht kommenden festen und flüssigen Phasen zu bestimmen, muss das Ziel späterer Versuche sein. Wie fruchtbar dieser schwierige Weg für

das Verständniss der Löslichkeitsänderungen zu werden verspricht, ist erst kürzlich durch van't Hoff und Armstrong<sup>1)</sup> an dem Beispiel des Calciumsulfates gezeigt worden.

Charlottenburg. December 1900.

**620. Robert Funk: Ueber die Natriumsalze einiger, der Schwefelsäure analoger zweibasischer Säuren. Studien über die Löslichkeit der Salze. VI.**

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

(Eingegangen am 24. December.)

Der Gruppe Schwefel, Selen und Tellur schliessen sich nach dem natürlichen System noch Chrom, Molybdän und Wolfram insofern an, als alle diese Elemente zweibasische Säuren vom Typus der Schwefelsäure bilden. Im Weiteren kann man ausserdem noch Mangan und Uran dahin rechnen. Die Salze dieser Familie sind zwar grösstentheils ihrer Zusammensetzung nach bekannt, ausser den Sulfaten in ihren Eigenschaften aber und insbesondere hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser noch wenig studirt. Dies gilt auch für die Natriumsalze, die in ihrer Zusammensetzung dem Natriumsulfat analog sind. Die kürzlich veröffentlichte Arbeit von Mylius und Funk<sup>2)</sup> über die Chromate des Natriums gab Veranlassung, auch über die Gleichgewichtszustände der übrigen Natriumsalze der genannten Familie einige Beobachtungen zu sammeln. Diese Salze können, soweit sie nach dem Typus des normalen Natriumsulfates gebildet sind, mit Ausnahme des Natriumtellurates und Natriumuranates als leicht löslich bezeichnet werden.

Das Natriummanganat wird von Gentile<sup>3)</sup> als krystallisiertes Hydrat mit 10 Molekülen Wasser beschrieben; die Krystalle sollen blassgrün und sehr leicht löslich sein. Meine Versuche, zu krystallisiertem Natriummanganat zu gelangen, sind jedoch fehlgeschlagen, ich erhielt zwar krystallinische Massen, aber dieselben bestanden aus farblosen Krystallen von Soda, welche in einer tief dunkelgrünen Mutterlauge eingebettet lagen. Die Existenz einer dem Glaubersalz entsprechenden Form des Natriummanganats erscheint daher fraglich; sollte sie existiren, so würde man fast schwarze Krystalle erwarten müssen.

<sup>1)</sup> van't Hoff und Armstrong, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 28, 559.

<sup>2)</sup> Mylius und Funk. Wissensch. Abhandl. d. Phys.-techn. Reichsanst. III, 449, 1900. Im Auszuge: Diese Berichte 33, 3686.

<sup>3)</sup> Gentile, Journ. für prakt. Chem. 82, 58.