

336. W. Autenrieth: Ueber einige chromsaure und dichromsaure Salze.

[Mittheilung aus der medicinischen Abth. d. Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 26. Mai 1902.)

Ueber manche chromsaure und besonders dichromsaure Salze liegen in der Literatur verschiedene Angaben vor, die sich theilweise widersprechen. Dies ist beispielsweise der Fall bezüglich der Angaben über das dichromsaure Silber und das dichromsaure Baryum. L. Schulerud¹⁾ hatte seiner Zeit den Satz aufgestellt: »dass nur die einwerthigen Metalle fähig sind, dichromsaure Salze zu bilden«. Durch Umkehrung dieses Satzes folgt, dass aus der Existenz eines dibromsauren Salzes auf die Einwerthigkeit des betreffenden, mit der Chromsäure verbundenen Metalles geschlossen werden könne. Schulerud stellte diese Behauptung auf Grund der negativen Ergebnisse von Versuchen auf, die bezweckten, die Dichromate von Baryum und Blei darzustellen; er konnte also zwei ältere Angaben von Bahr²⁾ und von Zettnow³⁾, welche die betreffenden dichromsauren Salze beschrieben haben, nicht bestätigen. K. Preis und B. Rayman⁴⁾ hingegen sind bei ihren Untersuchungen über denselben Gegenstand zu dem gleichen Resultate gekommen wie Bahr und Zettnow und bemerken, dass demnach der von Schulerud aufgestellte Satz unrichtig sei. — Auch in der Frage über die Existenz des Silberdichromats ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ag}_2$) gehen die Angaben der verschiedenen Autoren zum Theil weit auseinander.

Im Folgenden seien die Ergebnisse einiger von mir zur Aufklärung dieser Verhältnisse ausgeführten Versuche kurz mitgeteilt.

Silberdichromat und Silberchromat.

Nach Schulerud (l. c.) soll sich Silberdichromat »beim Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Silber mit einer Lösung von dichromsaurem Kali als dunkelrothes, krystallinisches Pulver ausscheiden«. — E. Jäger und G. Krüss⁵⁾ geben hingegen an, dass es überhaupt nicht gelinge, eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ag}_2$ darzustellen, indem diese stets mit viel Silbermonochromat gemengt erhalten würde; man könne daher diese Verbindung unter keinen Umständen zur Bestimmung des Chromäquivalentes verwenden,

¹⁾ Journ. für prakt. Chem., N. F., 19, 36 [1879].

²⁾ Jahresb. 1853, 358.

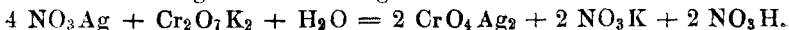
³⁾ Pogg. Ann. 145, 167 und Jahresb. 1872, 250.

⁴⁾ Diese Berichte 13, 340 [1880]. ⁵⁾ Diese Berichte 22, 2050 [1889].

wie dies seiner Zeit Berlin¹⁾ gethan hatte. — Die von mir ausgeführten Versuche haben Folgendes ergeben:

Lässt man eine Lösung von Kaliumdichromat auf eine solche von Silbernitrat in der Weise einwirken, dass Letzteres im Ueberschusse vorhanden ist, so erhält man ausschliesslich Silberchromat (CrO_4Ag_2), und zwar bleibt es sich gleich, ob man diese Reaction in der Kälte oder in der Siedehitze ausführt. Die hierbei erhaltenen Niederschläge sind rothbraun gefärbt und amorph oder undeutlich krystallinisch; schön ausgebildete Krystalle befinden sich nicht darunter.

Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos und von stark saurer Reaction; auch das Waschwasser ist nur schwach gelblich gefärbt. Destillirt man das Filtrat aus einem Oelbade bis zur Trockne ab, so erhält man ein Destillat, in welchem Salpetersäure reichlich nachgewiesen werden kann. Die genaue quantitative Bestimmung sowohl der Salpetersäure im Destillate durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Kalilauge, als auch des gebildeten Silberchromates durch Wägen des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Niederschlages, zeigte, dass die Reaction zwischen Kaliumbichromat und überschüssigem Silbernitrat, gleichgültig ob heiss oder kalt ausgeführt, im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:



Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Niederschlages.

0.7012 g Sbst.: 0.6005 g Ag Cl, 0.1668 g Cr_2O_3 .

CrO_4Ag_2 . Ber. Ag 65.03, Cr 16.17.

Gef. » 64.47, » 16.40.

Fällt man andererseits eine Lösung von Kaliumbichromat, die im grossen Ueberschuss vorhanden ist, mit Silbernitrat aus, so erhält man ebenfalls einen rothbraunen oder braunrothen Niederschlag, der häufig dem mit Kaliumchromat erhaltenen Niederschlag täuschend ähnlich sieht. Lässt man den Niederschlag absitzen, decantirt die darüber stehende Flüssigkeit und saugt gut ab, so muss der Niederschlag mit grossen Mengen kalten Wassers, $\frac{1}{2}$ —1 L und mehr, ausgewaschen werden, bis ein nur noch gelblich gefärbtes Waschwasser erhalten wird; das zuerst erhaltene Filtrat ist intensiv gelb gefärbt; es lässt sich darin reichlich Chromsäure, aber nur in Spuren Silber nachweisen. Der in dieser Weise durch Auswaschen mit kaltem Wasser behandelte Niederschlag besteht ebenfalls aus reinem Silberchromat, wie die Analyse ergeben hat.

0.4351 g Sbst.: 0.3726 g Ag Cl, 0.1026 g Cr_2O_3 .

CrO_4Ag_2 . Ber. Ag 65.03, Cr 16.17.

Gef. » 64.46, » 16.14.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [1] 38, 145.

Führt man den zuletzt beschriebenen Versuch in der Weise aus, dass der gut abgeseugte Niederschlag nur mit wenig kaltem Wasser, 20—30 ccm, ausgespült wird, so lässt die Analyse desselben erkennen, dass er zum grössten Theil aus Silberdichromat besteht; das reine Dichromat kann aber so nicht erhalten werden, denn stets ist demselben Silbermonochromat beigemischt. Die Darstellung des Dichromats gelingt aber leicht, wenn man nach einer der folgenden Methoden arbeitet.

1. Durch Fällung bei Gegenwart von Salpetersäure. Man versetzt 20 ccm 5-procentige Silbernitratlösung mit 10 ccm verdünnter Salpetersäure (mit 10—12 pCt. NO_3H), erhitzt die Mischung zum Sieden und fügt eine Lösung von Kaliumbichromat oder Kaliumchromat hinzu. Alsbald beginnt die Ausscheidung eines glänzenden, roth gefärbten Niederschlages, der aus schön ausgebildeten, rhombischen Blättchen besteht. Sobald die Flüssigkeit erkaltet ist und sich keine Krystalle mehr ausscheiden, saugt man diese ab und spült sie mit wenig kaltem Wasser aus. Nach der Analyse bestehen die so erhaltenen und über Schwefelsäure getrockneten Krystallblättchen aus reinem Silberdichromat.

0.494 g Sbst.: 0.13 g Cr_2O_3 , 0.329 g AgCl . — 0.512 g Sbst.: 0.3448 g AgCl , 0.1916 g Cr_2O_3 .

$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ag}_2$. Ber. Ag 49.5, Cr 23.94.
Gef. » 49.58, 50.60, » 24.90, 24.80.

2. Durch directe Fällung des Silbernitrates mit Chromsäure.

Man versetzt die kochend heisse Silbernitratlösung mit überschüssiger Chromsäurelösung. Bei einem derartigen Versuche wurden 1 g Silbernitrat und 0.6 g Chromtrioxyd mit 200 ccm Wasser aufgekocht, wobei fast alles in Lösung ging; aus der heiss filtrirten Flüssigkeit schieden sich einmal grosse, glänzende, braunschwarze Krystallblättchen aus, die dem Jod täuschend ähnlich sahen und im durchfallenden Lichte schön roth gefärbt waren. Die Analyse derselben lieferte die folgenden Werthe.

0.8264 g Sbst.: 0.553 g AgCl , 0.2848 g Cr_2O_3 .

$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ag}_2$. Ber. Ag 49.5, Cr 23.9.
Gef. » 50.3, » 23.6.

Diese Krystalle bestanden somit aus reinem Silberdichromat.

Dasselbe Resultat wurde erzielt, als bei dieser Reaction noch Eisessig zugesetzt wurde; z. B. wurden bei einem Versuche 1 g Silbernitrat, 0.6 g Chromtrioxyd, 10 g Eisessig und 100 g Wasser zusammengebracht und aufgekocht; aus der heiss gesättigten, abfiltrirten Lösung schieden sich während des Erkaltens schön rubinroth gefärbte, gänzende Blättchen von Silberdichromat aus.

0.3472 g Sbst.: 0.2328 g AgCl, 0.126 g Cr₂O₃.
 Cr₂O₇Ag₂. Ber. Ag 49.50, Cr 23.90.
 Gef. » 50.38, » 24.82.

3. Durch Behandlung des Silbermonochromates mit Salpetersäure.

Der mit Hülfe von Kaliumchromat oder Kaliumdichromat und Silbernitrat aus wässriger Lösung erhaltene Niederschlag wird abgesaugt, ausgewaschen und noch feucht mit gerade so viel verdünnter Salpetersäure (von 10 pCt. NO₃H) zum Sieden erhitzt, dass eine klare Lösung entsteht; beim Erkalten derselben scheidet sich das Silberdichromat in glänzenden Blättchen aus. Es ist meist nicht nöthig, den ganzen Niederschlag von chromsaurem Silber erst in Lösung zu bringen, da er schon während des Erwärmens mit der Salpetersäure allmählich in Silberchromat verwandelt wird. Aber selbst wenn zum Lösen des Silberchromats viel Säure verwendet wird, scheidet sich noch ein Theil desselben als Dichromat wieder aus; freilich arbeitet man in diesem Fall mit grossen Verlusten, da doch der grösste Theil des Silbers in Lösung bleibt.

Es wurde daher versucht, die Salpetersäure durch eine schwächere Säure, wie Essigsäure, zu ersetzen. Der Versuch hat aber ergeben, dass dies nicht zulässig ist, da weder eine 10-, noch eine 50-procentige Essigsäure erheblichere Mengen von Silberchromat auflöst.

Ueber die Bestimmung des Silbers und Chroms im chromsauren und dichromsauren Silber.

Berlin¹⁾ hatte seinerzeit für die quantitative Untersuchung das chromsaure Silber mit Alkohol unter Zugabe von Salzsäure reducirt und das abfiltrirte Silberchlorid zur Wägung gebracht. Siewert²⁾ und C. Meineke³⁾ haben experimentell nachgewiesen, dass diese analytische Methode einen gewichtigen Fehler birgt, nämlich den der Löslichkeit des Silberchlorids in Chromchloridlösung und Salzsäure. Der Letztere (l. c. S. 343—346) giebt ein ziemlich umständliches und zeitraubendes Verfahren an, um die in der Salzsäurechromchloridlösung gelösten Spuren von Chlorsilber zu bestimmen. Nach dem folgenden einfachen Verfahren habe ich bei der quantitativen Untersuchung des chromsauren und dichromsauren Silbers recht zufriedenstellende Werthe für Chrom und Silber erhalten.

Man übergiesst in einem Bechergläschen oder Erlenmeyer-Kolben 0.4 bis 0.6 g des fein zerriebenen Silbersalzes mit 30—40 Tropfen verdünnter Salpetersäure, dann mit 4—6 ccm wässriger

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [1] 38, 145.

²⁾ Zeitschr. für d. gesammte Naturw. 17, 532.

³⁾ Ann. d. Chem. 261, 339.

schwefliger Säure und erhitzt unter häufigem Umschütteln so lange, bis alles gelöst ist. Sollte sich während dieses Lösungsversuches, wie es manchmal vorkommt, ein weisser Niederschlag von schwefligsaurem, bezw. schwefelsaurem Silber ausscheiden, so fügt man noch einige Tropfen Salpetersäure hinzu, bis eben der Niederschlag gerade gelöst ist. Auf diese Weise erhält man in wenigen Minuten eine klare, grün gefärbte Lösung, die auf dem Wasserbade zur Trockene, bezw. soweit eingedampft wird, bis alle Salpetersäure und Schwefligsäure entfernt sind. Der Rückstand wird in heissem Wasser gelöst und aus dieser Lösung das Silber mit verdünnter Salzsäure gefällt, die man tropfenweise und unter Umschütteln zufügt. Ein grösserer Ueberschuss von Salzsäure muss natürlich sorgfältig vermieden werden. Ich habe wiederholt die vom Silberchlorid abfiltrirte Flüssigkeit mit viel gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser versetzt, aber niemals eine Dunkelfärbung oder gar einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber erhalten; in dieser Flüssigkeit wurde das Chrom als Oxyd bestimmt. Um hierbei ein grünes Chromoxyd zu erhalten, das ganz frei von Hydroxyd ist, muss man den Niederschlag zuletzt noch kurze Zeit über dem Gebläse glühen, entgegen den Angaben, die sich in vielen Büchern vorfinden.

Zersetzung des Silberdichromates durch Wasser und über grün-schwarzes Silberchromat.

Jäger und Krüss (l. c.) hatten bereits gefunden, dass das Silberdichromat durch Wasser zersetzt wird, und dass diese Zersetzung eine vollständige ist, wenn mit Wasser tüchtig gekocht wird; da bei der Herstellung dieses Salzes Wasser nicht gut ausgeschlossen werden könne, so sei es also unmöglich, reines Silberdichromat darzustellen.

Dass die Reindarstellung desselben doch gelingt, habe ich oben gezeigt. Die Zerlegung des Silberdichromates in Chromsäure und Silberchromat, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ag}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_4\text{Ag}_2 + \text{CrO}_4\text{H}_2$, erfolgt schon beim Stehenlassen mit Wasser in der Kälte. Uebergiesst man das Silbersalz mit kaltem Wasser, so färbt sich dieses fast augenblicklich goldgelb und nimmt stark saure Reaction an; in dieser klaren, über dem Bodensalze stehenden Flüssigkeit lässt sich reichlich Chromsäure, aber nur spurenweise Silber, nachweisen. Behandelt man das Silbersalz so lange mit neuen Mengen Wasser, bis das abtropfende Waschwasser kaum mehr gelb gefärbt ist, so ist die Zersetzung des Silberdichromates beendet und ein schweres, krystallinisches, fast schwarzes Pulver ungelöst geblieben. Dieses besteht aus reinem Silberchromat (CrO_4Ag_2), wie aus der Analyse zu ersehen ist.

0.391 g Sbst.: 0.333 g AgCl, 0.095 g Cr₂O₃.
 CrO₄Ag₂. Ber. Ag 65.03, Cr 16.17.
 Gef. » 64.18, » 16.68.

Bei mikroskopischer Untersuchung findet man, dass das so erhaltene Silberchromat aus sehr kleinen, dunkelgrün gefärbten, rhombischen Kryställchen besteht; hierbei sieht man auch leicht, ob dem Silberchromat noch Dichromat beigemischt ist, das ja in rothen, grossen Blättchen krystallisirt. — Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass das Silberchromat (CrO₄Ag₂) in zwei Modificationen existirt, nämlich in einer rothen, amorphen und einer grünschwarzen, krystallinen Modification. — Es wurde versucht, die eine Form durch Erhitzen in die andere umzuwandeln; dies gelang, wenigstens zum Theil, als die rothe Modification in einer Kohlensäureatmosphäre einige Zeit erhitzt wurde, hierbei wurde ein undeutlich krystallines, schwarzgrünes Pulver erhalten. — Ebenso dürfte eine theilweise Umwandlung des rothen in das schwarze Silberchromat erfolgen, wenn man das Erstere in einem Porzellantiegel schmilzt; die Schmelze erstarrt dann während des Erkaltens zu einer dunkelgrünen Masse. — Es sind noch weitere Versuche nöthig, um diese Verhältnisse aufzuklären.

Baryumdichromat.

Nach Bahr und Zettnow, wie auch nach Preis und Rayman (l. c.) soll dichromsaures Baryum sowohl beim Auflösen von Baryumchromat in kochender Chromsäurelösung, als auch bei einer theilweisen Zersetzung desselben mit verdünnter Schwefelsäure entstehen. L. Schulerud (l. c.) ist die Darstellung des Baryumdichromates nicht gelungen; »ich konnte«, sagt Schulerud, »jene Beobachtung, dass sich chromsaurer Baryt in Chromsäurelösung löst, nicht bestätigen, selbst als ich überschüssige Chromsäure mit einer Lösung von Barythydrat versetzte, ging keine Spur Baryt in Lösung«. Ich habe die Versuche von Bahr und Zettnow wiederholt und frisch gefülltes Baryumchromat mit einer gesättigten Lösung von Chromsäure tüchtig ausgekocht; hierbei gingen nur ganz minimale Mengen von Baryumchromat in Lösung; auf jeden Fall kann man auf diese Weise Baryumdichromat nicht darstellen. Wohl aber gelingt die Darstellung dieses Salzes, wenn man das gut ausgewaschene und noch feuchte Baryumchromat, erhalten durch Ausfällen einer abgewogenen Menge Baryumchlorid mit Kaliumchromat oder Kaliumbichromat, mit etwas mehr als der berechneten Menge Chromtrioxyd gut durchrührt und diese Masse in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt; hierbei wird sie allmählich körnig-krystallinisch und bei mikroskopischer Untersuchung sieht man, dass jetzt der Niederschlag ein ganz homogenes Aussehen hat, nämlich aus feinen Nadelchen besteht. Ist dieser Punkt noch nicht erreicht, so versetzt man die Masse mit wenig

Wasser, rührt gut durch und erwärmt wiederum auf dem Wasserbade oder lässt mehrere Stunden oder Tage stehen. — Schliesslich saugt man den Niederschlag gut ab, spült ihn mit ganz wenig Wasser aus und trocknet ihn auf einem Thonteller oder über Schwefelsäure. — Liegen nur kleinere Mengen Niederschlag vor, so sammelt man ihn zweckmässig auf dem Asbestpolster eines Gooch-Tiegels. — Es fällt schwer und ist fast unmöglich, ein ganz reines Baryumdichromat von der Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ba}$ herzustellen, das also vollkommen frei von Baryummonochromat und mechanisch beigemengter Chromsäure ist. Denn nimmt man zum Auswaschen des Baryumdichromates zu viel Wasser, so wird es in Folge eingetretener Zersetzung durch Baryummonochromat verunreinigt, und bei ungenügendem Auswaschen haftet demselben noch freie Chromsäure an. Im Hinblick darauf, dass die nach dem angegebenen Verfahren erhaltliche Verbindung bei mikroskopischer Betrachtung ein ganz einheitliches Aussehen zeigt, nämlich aus einem Haufwerk bräunlich gefärbter, feiner Prismen besteht, scheint mir die Annahme doch berechtigt zu sein, dass in derselben das Baryumdichromat, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ba}$, vorliegt. Für die Analyse wurde die Substanz bei 110° ausgetrocknet und durch Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure in Lösung gebracht.

0.6956 g Sbst.: 0.406 g SO_4Ba . — 0.4576 g Sbst.: 0.2882 g SO_4Ba .

$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ba}$. Ber. Ba 38.35. Gef. Ba 34.40, 37.08.

Ein Baryumtrichromat, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}\text{Ba}$, konnte nicht vorliegen, denn dieses enthält nur 30.2 pCt. Baryum. — Das dichromsaure Baryum wird schon durch kaltes Wasser fast sofort in Baryummonochromat und Chromsäure zerlegt. Daher kommt es, dass beim Ausfällen einer Baryumsalzlösung selbst mit einer heiss gesättigten Lösung von Kaliumdichromat nicht Baryumdichromat, sondern CrO_4Ba gebildet wird.

K. Preis und B. Rayman (l. c.) haben ein wasserfreies und ein mit 2 Mol. Wasser krystallisirendes Bleidichromat beschrieben; ihre Angabe darüber lautet: »Am raschesten bildet sich dichromsaures Blei beim Kochen von Bleichromat mit einer concentrirten Chromsäurelösung; dabei löst sich ein Theil des gebildeten Dichromates auf und scheidet sich beim Erkalten der abgegossenen heissen Flüssigkeit in Form feiner Nadeln ab.« Ich habe diesen Versuch wiederholt ausgeführt, aber diese Angaben nicht bestätigt gefunden; frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Bleichromat ist selbst in concentrirten heissen Lösungen der Chromsäure fast unlöslich. Auch wenn man in der für die Darstellung des Baryumdichromates gegebenen Weise arbeitet, gelingt es nicht, ein Bleidichromat von der Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Pb}$ oder $(\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O})$ zu isoliren.

Der von Schulerud aufgestellte und eingangs dieser Abhandlung citirte Satz bleibt richtig, wenn hinzugefügt wird, »wenn man versucht, die Dichromate darzustellen bei Gegenwart von viel Wasser.«

Anhang: Ueber Chromylchlorid.

In verschiedenen Lehrbüchern der analytischen und anorganischen Chemie kann man die Angaben finden, dass Chromtrioxyd mit concentrirter Salzsäure Chlor entwickle:



ferner dass beim Erhitzen eines Gemisches von Chlornatrium und Kaliumdichromat mit concentrirter Schwefelsäure Chromylchlorid gebildet werde. In diesen Angaben ist ein Widerspruch enthalten, denn die zweite Reaction findet ihre Erklärung doch nur darin, dass durch die Schwefelsäure aus dem Chlornatrium erst Chlorwasserstoff frei wird und dieser dann mit dem Chromtrioxyd Chromylchlorid bildet. Ist diese Erklärung richtig, dann müssen aber auch gasförmiger Chlorwasserstoff und concentrirte Salzsäure mit Chromtrioxyd im Sinne der Gleichung



Chromylchlorid liefern. Der Versuch hat diese Annahme vollauf bestätigt. Bringt man Chromtrioxyd in eine Retorte und leitet trocknen Chlorwasserstoff ein, so vollzieht sich unter beträchtlicher Erwärmung eine recht lebhafte Reaction, und sofort treten die braunrothen Dämpfe von Chromylchlorid auf. Das Gleiche tritt ein, wenn man Chromtrioxyd mit einer 35–40-procentigen Salzsäure, also der concentrirten Salzsäure des Laboratoriums, zusammenbringt. Bei einem derartigen Versuche liessen sich 35 pCt. der angewandten Chromsäure als Chromylchlorid verflüchtigen. Auch eine 30-procentige Salzsäure liefert noch Chromylchlorid; erst bei einer schwächeren Salzsäure, von 20 pCt. HCl und weniger, tritt nur Chlor auf.

Der Versuch hat also gezeigt, dass bei Anwendung von gasförmiger oder concentrirter Salzsäure die Reaction mit Chromtrioxyd vorzugsweise im Sinne der Gleichung II, mit verdünnterer Salzsäure hauptsächlich nach I verläuft.