

566. Max Gröger: Ueber Aluminiumchromat.

(Eingegangen am 6. October 1902).

Eine Alaunlösung giebt mit einer Lösung von Kaliumchromat im Ueberschuss versetzt einen gelben Niederschlag, dessen Zusammensetzung nach Fairrie¹⁾ der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ entsprechen soll. Gelegentlich einer Erprobung der Zuverlässigkeit der directen jodometrischen Bestimmung gebundener Chromsäure habe ich auch zufällig diesen Niederschlag untersucht und für denselben eine von Fairrie's Angabe so weit abweichende Zusammensetzung gefunden, dass ich mich veranlasst fand, die Bildungsbedingungen und die Zusammensetzung dieser Verbindung auf's Neue zu untersuchen.

1. Alaun und Kaliumchromat.

Die zur Fällung verwendeten wässrigen Lösungen enthielten 94.9 g Kalialaun (0.2 Mol. $\text{KAl}[\text{SO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), bezw. 194 g Kaliumchromat (1 Mol. K_2CrO_4) im Liter.

100 ccm der Alaunlösung wurden A mit 30, B mit 60, C mit 90 ccm der Chromatlösung gefällt, dem Molekularverhältniss $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CrO}_3 = 1 : 3$, bezw. 1 : 6 und 1 : 9 entsprechend. Es entstand in allen drei Fällen ein voluminöser Niederschlag, der abfiltrirt und andauernd mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Niederschlag A wurde dabei rein weiss, B und C blieben gelb. Die Analyse der zunächst bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, sodann im Wasserbadtrockenschrank ausgetrockneten Niederschläge ergab:

	Al_2O_3	CrO_3	SO_3	H_2O (a. d. Diff.)
für A	46.15	0.00	24.05	29.80
für B	48.84	7.35	12.87	30.94
für C	49.44	13.80	6.14	30.62.

Daraus ist ersichtlich, dass der Niederschlag, durch geringere Mengen Kaliumchromat gefällt, ein völlig chromsäurefreies, basisches Aluminiumsulfat ist; erst bei Anwendung grösserer Mengen mischen sich dem Sulfat wachsende Mengen von Chromat bei. Aus den eingedampften Filtraten von den Niederschlägen krystallisirt Kaliumbichromat aus. Wird die Mischung der Alaun- und Kaliumchromat-Lösung dem Molekularverhältniss $\text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{CrO}_3$ entsprechend hergestellt, so entsteht überhaupt kein Niederschlag mehr, auch dann giebt die Lösung beim Verdunsten Krystalle von Kaliumbichromat.

Der Vorgang bei der Fällung ist so zu erklären, dass durch hydrolytische Spaltung des Kaliumchromates Kaliumhydroxyd entsteht, welches dem Aluminiumsulfat Schwefelsäure entzieht, wodurch basische

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 55, 256.

Aluminiumsulfate zur Ausscheidung gelangen, welche erst durch die in der Lösung allmählich anwachsenden Mengen von Kaliumbichromat theilweise in Chromate verwandelt werden.

2. Aluminiumchlorid und Kaliumchromat.

Ueberschüssige Kalilauge fällt aus Aluminiumsulfatlösung bekanntlich stets sulfathaltiges, aus Aluminiumchloridlösung aber chloridfreies Aluminiumhydroxyd. In der Erwartung eines analogen Verhaltens der Kaliumchromatlösung den Aluminiumsalzen gegenüber, wurde zur Darstellung von Aluminiumchromat eine Lösung, welche 48.3 g reines, krystallisiertes Aluminiumchlorid ($0.2 \text{ Mol. AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) im Liter enthielt, verwendet.

Je 100 ccm dieser Lösung wurden wieder a mit 30, b mit 60 und c mit 90 ccm der Normal-Kaliumchromatlösung gemischt. In allen Fällen entstand ein gelber, gelatinöser Niederschlag, der ohne Anwendung einer Saugpumpe abfiltrirt und andauernd mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Das Auswaschen ging wegen der schleimigen Beschaffenheit des Niederschlages sehr langsam von statten. Die Waschwässer waren, als darin schon längst kein Kaliumchlorid mehr nachweisbar war, noch immer schwach gelblich gefärbt und gaben beim Eindampfen eine geringe Menge eines amorphen, dunkelbraunrothen, in Wasser leicht löslichen, chromsäurereichen Rückstandes. Bei Anwendung einer Saugpumpe hatte es den Anschein, als ob die Waschwässer zuletzt farblos durch das Filter gingen, blieb aber der ausgewaschene Niederschlag mit Wasser länger in Berührung, so färbte sich dieses wieder deutlich gelb. Da hieraus ersichtlich war, dass der Niederschlag durch Wasser unter Chromsäureverlust langsam zersetzt wird, so wurde, nachdem alle drei Niederschläge gleich lange (5 Tage) mit derselben Menge Wasser behandelt waren, das Auswaschen unterbrochen. Die Analyse der wasserbadtrockenen Niederschläge ergab:

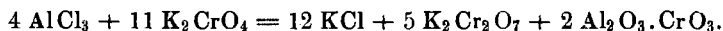
	Al_2O_3	CrO_3	H_2O (a. d. Diff.)	Molekularverhältniss		
				Al_2O_3 :	CrO_3 :	H_2O
für a	50.87	22.38	26.75	1	0.449	3.34,
für b	50.51	24.06	25.44	1	0.487	2.85,
für c	50.98	23.66	25.36	1	0.474	2.82,

für alle also nahezu dieselbe Zusammensetzung.

Die Niederschläge waren frei von Chloriden (ihre salpetersaure Lösung gab mit Silbernitrat keine Trübung). Die Färbung dieser Niederschläge ist viel tiefer gelb als bei den aus Alaunlösung auf die gleiche Art dargestellten. Getrocknet haben sie das hornartige Aussehen eingetrockneter, gelatinöser Thonerde, sie enthalten solche aber nicht, da sie ungleich dieser auch in verdünnter Schwefelsäure rasch und vollständig klar löslich sind.

Da das ursprünglich ausfallende Aluminiumchromat durch das Auswaschen schon theilweise zersetzt wird, so geben die Analysen dessen Chromsäuregehalt zu niedrig an. Um den ursprünglichen Chromsäuregehalt zu bestimmen, wurden zwei gleich grosse Messkolben mit derselben Menge Kaliumchromatlösung beschickt, in den einen ausserdem noch eine gemessene Menge Aluminiumchloridlösung von bekanntem Gehalt im Verhältniss $10 \text{ K}_2\text{CrO}_4 : 2 \text{ AlCl}_3$ gebracht, dann beide bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und nach dem Absetzen des Niederschlages der Chromsäuregehalt der klaren Lösungen bestimmt. Aus der Differenz beider Bestimmungen ergab sich, dass 0.212 g Thonerde 0.103 g Chromsäure binden, entsprechend dem Molekularverhältniss $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CrO}_3 = 1 : 0.496$. Der Chromsäuregehalt des ursprünglichen Niederschlages ist daher nur wenig grösser, als der des gewaschenen. Genau konnte er auf diese Art natürlich wegen des unbekanntem Volumens des Niederschlages im Messkolben nicht ermittelt werden. Die Zusammensetzung dieses basischen Aluminiumchromates scheint nach diesen Versuchen von dem bei der Fällung eingehaltenen Mengenverhältniss der Fällungsmittel unabhängig zu sein, sie entspricht nahezu der Formel $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$.

Besondere Versuche zeigten noch, dass vollständige Ausfällung des Aluminiums noch nicht eintritt, wenn auf 2 Mol. AlCl_3 5 Mol. K_2CrO_4 , wohl aber, wenn 6 Mol. K_2CrO_4 zur Fällung angewendet werden. Der Vorgang bei der Fällung entspricht demnach der Gleichung:



Kaliumbichromat krystallisirt aus den beim Abfiltriren der Niederschläge ursprünglich ablaufenden klaren Lösungen beim Eindampfen in grosser Menge aus.

3. Aluminiumhydroxyd und Chromsäure.

Die rothe Lösung, die bei der Einwirkung von Chromsäure auf Thonerde erhalten wird, giebt beim Eindampfen einen rothbraunen Rückstand von harzartigem Aussehen, der in Wasser leicht löslich ist. Die Lösung enthält nach Maus¹⁾ auf je 1 Mol. Thonerde ungefähr 4 Mol. Chromsäure.

Zur Nachprüfung dieser Angabe wurden aus Aluminiumchloridlösung mit überschüssigem Ammoniak gefällte, mit Wasser ausgewaschene Thonerde und eine wässrige Lösung von reinem Chromtrioxyd verwendet. Gemessene Mengen des Thonerdeschlammes wurden durch Zusatz von Wasser auf das gleiche Volumen (200 ccm) gebracht, mit der gleichen Menge Chromtrioxyd (5 g) bei Zimmertemperatur

¹⁾ Graham-Otto, Lehrbuch 5. Aufl. IV, 88.

in Stöpselfläschchen auf der Schüttelmaschine wiederholt andauernd und gleich lange geschüttelt. Vollständige Auflösung trat in keinem Falle ein. Nach dem Absetzen des Ungelösten wurde in der klaren Lösung das Molekularverhältniss zwischen Thonerde und Chromsäure ermittelt. Dieses war bei vier Versuchen

im ursprünglichen Gemisch	in der klaren Lösung
etwa 1 : 4	1 : 5.02
» 1 : 3	1 : 4.96
» 1 : 2	1 : 4.67
» 1 : 1	1 : 4.46.

Darnach ist die Zusammensetzung der Lösung von dem ursprünglichen Mengenverhältniss zwischen Thonerde und Chromsäure nicht unabhängig. Ebenso hat darauf die Concentration der Chromsäurelösung Einfluss: Je 5 g reines, trocknes (erdiges) Aluminiumhydroxyd, mit einer Lösung von je 5 g Chromtrioxyd in 200, bzw. 100 und 50 ccm Wasser bei Zimmertemperatur in wochenlanger Berührung, gaben Lösungen, in denen das Molekularverhältniss $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CrO}_3$ zu 1 : 4.47, bzw. 1 : 4.32 und 1 : 4.25 gefunden wurde. Bei Wiederholung des zuletzt angeführten Versuches bei Wasserbadtemperatur ergab sich das Verhältniss 1 : 4.08.

Die Einwirkung der Chromsäure auf das Aluminiumhydroxyd führt, wie es scheint, zu einem Gleichgewicht zwischen der Base, der Säure und dem Salz, welches von der Concentration der Chromsäurelösung und von der Temperatur abhängt. Die Zeitdauer, in welcher dieses Gleichgewicht erreicht wird, ist ausserdem, je nach der Beschaffenheit der Thonerde, verschieden gross; frisch gefällte, gelatinöse Thonerde wird weit rascher gelöst, als trockne, körnige. Es erscheint somit aussichtslos, aus der Zusammensetzung der Lösung auf die des darin enthaltenen Aluminiumchromates schliessen zu wollen. In der klaren Lösung kann normales Aluminiumchromat, $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_3$, neben Aluminiumbichromat, $\text{Al}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$, angenommen werden. Der ungelöste Rückstand bleibt auch nach sorgfältigem Waschen mit Wasser gelb gefärbt; er enthält, neben unveränderter Thonerde, basisches Aluminiumchromat.

Durch Kaliumchromat wird aus der klaren, rothen Lösung des Aluminiumchromates das Aluminium vollständig als gelbes, basisches Chromat ausgefällt, während Kaliumbichromat in Lösung geht. Ein auf diese Weise erhaltener Niederschlag wurde, um eine weitergehende Zersetzung durch Wasser zu vermeiden, nur so lange ausgewaschen, als die Filtrate noch Kalium enthielten, hierauf bei 100° getrocknet und analysirt. Er enthielt Thonerde 50.1 und Chromsäure 25.3 pCt., wieder dem Verhältniss $2 \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CrO}_3$ entsprechend.

Bei der Fällung von Aluminiumchlorid mit Kaliumchromat ist demnach wohl auch lösliches, normales Aluminiumchromat das primäre

Product, welches durch Abgabe von Chromsäure an das überschüssige Fällungsmittel in unlösliches, basisches Chromat übergeht.

Bei den oben angeführten Analysen wurde die Chromsäure in schwefelsaurer Lösung jodometrisch bestimmt, unter Einhaltung der von Seubert¹⁾ ermittelten Bedingungen zur Erlangung genauer Ergebnisse. Eine Trennung von Chromsäure und Thonerde wurde mangels brauchbarer Methoden nicht vorgenommen. Die basischen Aluminiumchromate hinterliessen bei heftigem Glühen ein Gemenge von Aluminium- und Chrom-Oxyd, welches direct gewogen wurde. Beim Glühen der Eindampfrückstände der Aluminiumchromatlösungen verflüchtigte sich aber etwas Chromtrioxyd; die Lösungen wurden deshalb zur Reduction der Chromsäure mit Salzsäure und Alkohol erhitzt, hierauf durch Ammoniak, Aluminium und Chrom gemeinsam gefällt und das beim Glühen des Niederschlages bleibende Gemenge der Oxyde gewogen.

Wien, Chem. Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

567. A. Bach: Hydrotetroxyd und Ozonsäure.

(Eingegangen am 9. October 1902.)

Bei Versuchen über die langsame Oxydation des nascirenden Wasserstoffes aus Palladiumhydrür²⁾ stiess ich auf einige Beobachtungen, welche durch die Annahme der Bildung eines Hydrotetroxyds sich anscheinend am besten erklären liessen. Das Hydrotetroxyd sollte durch Vereinigung von zwei unvollendeten Gruppen H.O.O und .O.O.H entstehen, nach der Gleichung:



in Wasser und Ozon zerfallen und deshalb eine kräftigere oxydirende Wirkung als das Hydroperoxyd ausüben.

In einer späteren Arbeit³⁾ versuchte ich, die Existenz des Hydrotetroxyds auf experimentellem Wege festzustellen. Durch Zersetzen von Kaliumtetroxyd mit verdünnter Schwefelsäure unter guter Abkühlung erhielt ich eine sehr unbeständige Peroxydlösung, welche beim Titriren mit Kaliumpermanganat etwa 50 pCt. mehr Sauerstoff, als der verbrauchten Permanganatmenge entsprach, entwickelte. Aller Wahrscheinlichkeit nach lag hier das hypothetische Hydrotetroxyd vor, welches unter der Einwirkung der Säure aus Kaliumtetroxyd in

¹⁾ Zeitschr. für angewandte Chem. 1900, 1147.

²⁾ Du rôle des peroxydes dans les phénomènes d'oxydation lente. *Compt. rend.* 1897, 951 und (in extenso) *Moniteur Scientifique* 1897, 479.

³⁾ Ueber höhere Wasserstoffsperoxyde. *Diese Berichte* 33, 1507 [1900].