

310. Otto Mayer: Ueber Chromate mehrwerthiger Metalle.

[Mittheilung aus der medic. Abtheilung des Universitätslaborat. Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 14. Mai 1903.)

Die Existenz der dichromsauren Salze mehrwerthiger Metalle wurde schon wiederholt angezweifelt; so hat namentlich Schulerud¹⁾ angegeben, dass nur die einwerthigen Metalle fähig seien, dichromsaure Salze zu bilden. Vor kurzem hat W. Autenrieth²⁾ gezeigt, dass dies nur gültig ist für die Umsetzung zwischen Alkalidichromat und den Salzen der betreffenden Metalle in verdünnter, wässriger Lösung.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche erscheinen als weitere Ergänzung der Beobachtungen Autenrieth's. Vorausschicken möchte ich dabei meine Erfahrungen über Gewinnung und Eigenschaften des Silberdichromats; dieselben wurden vor mehr denn Jahresfrist gemacht und weichen zum Theil von denen Autenrieth's ab.

Chromate des Silbers.

Als ich eine kochend heisse Lösung von 0.6 g Chromsäure in 100 ccm Wasser mit demselben Volumen einer heissen, 1-procentigen Silbernitratlösung versetzte ($\text{CrO}_3:\text{AgNO}_3 = 0.588:1$), blieb die Flüssigkeit längere Zeit klar und schied erst nach allmählichem Erkalten hübsch ausgebildete, vollkommen spaltbare Blättchen von Dichromat aus, welche im reflectirten Lichte schwarz, im durchscheinenden Lichte sowie beim Verreiben roth aussahen.

Wie mir Hr. Prof. Autenrieth mittheilte, gelang ihm die Darstellung von jodähnlichem Dichromat nicht, weshalb ich den Versuch mit der Hälfte Wasser wiederholte. Bei langsamem Erkalten zeigten sich auch hier die gewünschten, dunkeln Krystalle; das Filtrat schied nach entsprechender Concentration eine weitere Menge der jodähnlichen Modification ab.

Bei Ausführung vorigen Versuches unter Zusatz von 10 ccm Eisessig resultirte ein rubinrothes Dichromat³⁾.

Ob Chromat oder Dichromat vorliegt, lässt sich meist schon an der Farbe des Niederschlages erkennen: Beim Vermischen der Lösungen von CrO_4K_2 und NO_3Ag , gleichviel in welcher Reihenfolge, entsteht ein ausgesprochen rother Niederschlag von CrO_4Ag_2 ; Kaliumdichromat liefert hierbei braunrothes $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ag}_2$.

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

²⁾ Diese Berichte 35, 2057 [1902].

³⁾ Beide Versuche sind — freilich unter Weglassung meines Namens — in Autenrieth's Arbeit (l. c. 2059) unter Artikel 2 mitgetheilt.

Um zu ermitteln, ob Silber gleich dem Kalium ein Trichromat bildet, wurde eine mit Salpetersäure versetzte Lösung von Silbernitrat zu kochender, wässriger Chromsäurelösung im Verhältnisse $5\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{AgNO}_3$ gefügt. Sofort fielen amethystfarbige Blättchen von prachtvollem Glanze zu Boden, die unter dem Mikroskop leuchtend roth aussahen. Das Filtrat war frei von Silber und die Umsetzung demnach im Sinne der Gleichung $2\text{NO}_3\text{Ag} + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ag}_2 + 2\text{NO}_2\text{H}$ vor sich gegangen, was auch die Wägung des Salzes bestätigte:

$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ag}_2$. Ber. 1.27 g. Gef. 1.23 g.

0.261 g Sbst.: 0.1732 g AgCl, 0.0918 g Cr_2O_3 .

$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ag}_2$. Ber. Ag 49.96, Cr 24.11.

Gef. » 49.92, » 24.06.

Ueberdies bewirkte Wasser bereits in der Kälte eine Zerlegung in Chromat und Chromsäure.

Beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Wasserstoff nahmen die Blättchen silbergraue Färbung an; bei Betrachtung unter der Lupe zeigte sich aber, dass sie jodähnliches Aussehen mit röthlichem Glanze vereinten.

Auch beim Versetzen von Kaliumdichromat mit der äquivalenten Menge Silbernitrat in wässriger Lösung entstand Silberdichromat nach der Gleichung $\text{Cr}_2\text{O}_7'' + 2\text{Ag}' = \text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ag}_2$. Das braunschwarze Krystallpulver wurde nach Absaugen der Lauge ohne weiteres Auswaschen bei 100° getrocknet und analysirt.

0.181 g Sbst.: 0.121 g AgCl.

$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ag}_2$. Ber. Ag 49.96. Gef. Ag 50.27.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde das zerriebene Salz mit Wasser von 15° drei Stunden geschüttelt und das in Lösung gegangene Silber als Chlorsilber gefällt. Ein Theil $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ag}_2$ war bei gewöhnlicher Temperatur in 12000 Theilen Wasser löslich.

Selbst nach mehrstündigem Erhitzen dieses Salzes mit der 20-fachen Gewichtsmenge Salpetersäure entstand in nennenswerther Menge kein Trichromat; die glänzend schwarzen Krystalle wurden mit Eisessig gewaschen und lufttrocken analysirt.

0.1416 g Sbst.: 0.0918 g AgCl, 0.0524 g Cr_2O_3 .

$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ag}_2$. Ber. Ag 49.96, Cr 24.11.

Gef. » 48.80, » 25.28.

Die quantitative Trennung von Silber und Chrom.

Das Silberchromat löst man in stark verdünnter Ammoniakflüssigkeit, beseitigt den Ueberschuss von Ammoniak durch Kochen und fällt das Silber als Chlorid. Die klare, überstehende Flüssigkeit wird nach dem Erkalten abgossen, das Chlorsilber mit salzsäure-

haltigem Wasser digerirt, auf das Filter gespült und schliesslich mit Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat wird in einer Platinschale unter Zusatz von Salzsäure und Alkohol zur Trockne verdampft und das durch Glühen über der Bunsen-Flamme entstandene Chromoxyd gewogen.

Geringe Mengen von Salmiak beeinträchtigen die völlige Abscheidung des Silbers in keiner Weise; zudem ist Chlorsilber in den gesättigten Lösungen der Alkalichloride fast ebenso schwer löslich wie in concentrirter Salzsäure.

Baryumdichromat.

Doppeltchromsaures Baryum entstand beim Zusammenbringen der concentrirten, heissen Lösungen von Chromsäure und Chlorbaryum in gut ausgebildeten Krystallen, deren Aussehen und Farbe an Kaliumdichromat erinnerte. Wasser zerlegte das Salz bereits in der Kälte in Chromat und Chromsäure, weshalb zum Auswaschen Eisessig genommen wurde, welcher mit dem Vorzuge, das Salz selbst in der Siedehitze nicht anzugreifen, den eines Lösungsmittels für Chromsäure verbindet.

Beim Kochen frisch gefällten Baryumchromates mit Chromsäure und mässig concentrirter Salpetersäure schied das Filtrat gleichfalls Dichromat ab, in Gestalt braunrother, monokliner Prismen.

0.189 g bei 110° getrocknete Subst.: 0.1255 g BaSO₄.

Cr₂O₇Ba. Ber. Ba 38.85. Gef. Ba 39.07.

Zur Feststellung der Löslichkeit des Baryumsalzes wurde 1 g Chlorbaryum in 15 g einer 30-procentigen Chromsäurelösung eingetragen, das Gemisch gekocht und in einer Wattehülle erkalten gelassen. Nach dem Auswaschen restirten 1.1 g Dichromat; aus der Differenz mit der berechneten Menge (1.4 g) ergab sich, dass noch ca. $\frac{1}{5}$ des Salzes in Lösung war.

0.201 g Subst.: 0.1298 g BaSO₄.

Gef. Ba 38.01.

Zur Analyse der Chromate des Baryums löst man das Salz in heisser, concentrirter Schwefelsäure, fällt durch Zusatz von Wasser Baryumsulfat aus, sammelt dasselbe auf dem Filter und verascht den noch feuchten Niederschlag samt Filter nach Bunsen's Methode.

Die Chromate des Bleies.

Die Gewinnung krystallisirter Chromate des Bleies ist in Folge der Unlöslichkeit in fast allen Solventien und der hier besonders auffallenden Neigung, Monochromat zu bilden, mit einigen Schwierigkeiten verknüpft.

Beim Eintragen von Chlorblei in kochende Chromsäurelösung scheid sich nach dem Erkalten ein Haufenwerk braunrother, prismatischer Nadelchen aus, das aus einem Gemenge gleicher Moleküle Chromat und Dichromat bestand.

0.3002 g Sbst.: 0.249 g SO_4Pb .

$\text{CrO}_4\text{Pb} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7\text{Pb}$. Ber. Pb 56.48. Gef. Pb 56.67.

Bleiacetat lieferte in salpetersaurer Lösung zarte, monokline Nadelchen von Bleichromat, gemengt mit wenig Dichromat:

0.2171 g Sbst.: 0.1966 g SO_4Pb .

$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Pb}$. Ber. Pb 48.90.

CrO_4Pb . » » 64.06. Gef. Pb 61.8.

Das spezifische Gewicht dieser Bleichromate schwankt zwischen 2.04 und 3.93, weicht somit von jenem des natürlich vorkommenden Krokoits (5.9—6.1) erheblich ab.

Reines, doppeltchromsaureres Blei entstand jedoch in Gestalt eines rothbraunen Krystallmehles, als Bleiacetat mit Chromsäureanhydrid bei Gegenwart concentrirter Salpetersäure (1.4 spec. Gewicht) mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt wurde.

0.2853 g Sbst.: 0.2023 g PbSO_4 , 0.108 g Cr_2O_3 .

PbCr_2O_7 . Ber. Pb 48.90, Cr 24.63.

Gef. » 48.45, » 25.91.

Bei Untersuchung im polarisirten Licht zeigten die Krystalle gerade Auslöschung.

Die quantitative Trennung von Blei und Chrom.

Das Chromat wird mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, bis ein weisser Niederschlag entstanden ist, dessen Abscheidung man durch Zufügen von Wasser und Alkohol vervollständigt. Nach kurzem Absetzenlassen wird im Gooch-Tiegel von schwefelsaurem Blei abfiltrirt, dieses mit 50 procentigem Alkohol nachgewaschen, der Gooch-Tiegel in einen mit Asbestring versehenen grösseren Tiegel eingesetzt und durch Erhitzen über der Bunsen-Flamme getrocknet.

Das Filtrat lässt sich auf einem Asbestbade in gewogener Platinschale verdampfen, wonach man das Chromsulfat durch Glühen über dem Gebläse in Chromoxyd verwandelt.

Bei Ausführung der Analysen unterstützte mich in dankenswerther Weise Hr. stud. chem. A. Oschmann.