

Studien über das Verhalten der Acetate des Chroms Eisens und Aluminiums.

Von **B. Reinitzer**,

Docent der Chemie an der k. k. deutschen technischen Hochschule zu Prag.

(Aus dem chem. Laboratorium des Prof. Dr. F. W. Gintl.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1882.)

Es ist eine bekannte, schon lange zu Trennungen in der Analyse, sowie auch praktisch verwerthete Thatsache, dass Eisenoxyd- und Thonerdesalzlösungen beim Kochen mit einer zur Umwandlung in Acetate genügenden Menge von essigsaurem Natron den gesammten Thonerde- und Eisengehalt in Form von basischen Acetaten niederfallen lassen. Als Ursache geben die Lehrbücher an, dass essigsaures Eisenoxyd und Aluminiumoxyd die Eigenschaft haben, in verdünnten wässrigen Lösungen, selbst bei Gegenwart von freier Essigsäure in der Siedehitze in unlösliche basische Salze und freie Essigsäure zu zerfallen.¹ Über das essigsaure Chromoxyd, bei dem man zufolge der vielfachen Analogien zwischen den drei genannten Sesquioxiden und deren Salzen ein ähnliches Verhalten vermuthen dürfte, enthalten selbst die ausführlichsten Handbücher nur spärliche Notizen. (Siehe z. B. das citirte Kolbe'sche Lehrbuch, pag. 625 oder Gmelin, Handbuch der organ. Chemie, 1848, p. 637.)

Selbst eine Antwort auf die Frage, ob bei Gegenwart von Chromoxyd die Fällung des Eisenoxyds und der Thonerde eine vollständige sei oder nicht, wird man auch in den besten Lehrbüchern der analytischen Chemie vergeblich suchen. Versuche, die ich vor Jahren durch Kochen von mit Natriumacetat versetzten

¹ Siehe z. B. Kolbe, Ausführliches Lehrbuch der org. Chemie, 1854, I., pag. 625 und 627; Strecker-Wislicenus, Kurzes Lehrbuch der org. Chem., pag. 542; Beilstein, Handbuch der org. Chemie, pag. 191 und 192.

Chromsalzlösungen anstellte, zeigten, dass das Chromacetat unter denselben Umständen wie Thonerde- und Eisenacetat nicht gefällt werde.

Schiff (Ann. d. Chem. 124, 168) findet, dass beim Kochen von angeblich neutralem Chromacetat mit viel Wasser keine Zersetzung erfolgt. In dem 1880 erschienenen Tabellenwerke von Prof. O. Wallach¹ wird das Gegentheil behauptet. Es heisst da z. B. I. Theil, Tabelle IV, bei der Begründung der Zusammengehörigkeit der Sesquioxyde von Eisen, Chrom und Aluminium:

„Ebenso werden dieselben beim Kochen mit Natriumacetat (oder auch Ameisensäurem oder Bernsteinäurem Salz) gefällt.“ Ferner 2. Theil, Tabelle XII, „Methode 2, (Darauf beruhend, dass die in Lösung befindlichen Metalle beim Kochen mit essigsaurem Natron ausfallen, soferne ihre Chloride die Formel MCl_3 haben, während die in Lösung bleiben, deren Chloriden die Formel MCl_2 zukommt.)“

Es folgt nun eine Vorschrift, wie die Lösung in eine essigsaure zu überführen ist und wie die nach dem Erhitzen zum Sieden im Niederschlag befindlichen basischen Acetate des Chroms, Eisens und Aluminiums von einander zu trennen sind.

Es schien mir bei der Wichtigkeit, welche die Frage für die analytische Chemie hat, auf diese Angabe hin eine neuerliche, genaue Untersuchung des Verhaltens des Chromacetats allein sowohl, als auch des Gemenges der Acetate des Eisens, Aluminiums und Chroms erforderlich, und ich theile im Folgenden die Resultate meiner Versuche über diesen Gegenstand mit.

Versetzt man eine Chromsulfat- oder Chromchloridlösung mit einem Überschuss von Natriumacetatlösung und kocht, so findet, gleichgiltig, welchen Concentrationsgrad die Flüssigkeit hat, und wieviel Natriumacetat verwendet worden ist, niemals, auch nach stundenlangem Kochen nicht, die Ausscheidung eines Niederschlages statt. Wenn nur kurze Zeit gekocht worden ist, so nimmt die Lösung nach der Abkühlung eine violette Farbe an. Eine derart behandelte Chromoxydlösung hat nun aber in höchst auffallender Weise ihre ganzen Eigenschaften geändert. Ätzalka-

¹ Tabellen zur Chemischen Analyse. Herausgegeben v. Otto Wallach, Prof. an d. Univ. Bonn. Bonn, E. Weber's Verlag 1880.

lien, Ammon, Schwefelammon, kohlen saure Alkalien und kohlen saures Ammon, phosphorsaures Natron, Ätzbaryt und kohlen saurer Baryt bewirken, gleichviel ob in geringer Menge oder im Überschuss zugesetzt, in der Kälte nicht die geringste Trübung oder Opalisirung. Ätzkali und Natron verwandeln ebenso wie Ätzbaryt die Farbe der Lösung in eine, zunächst olivengrüne, schliesslich smaragdgrüne und nach etwa zwölfstündigem Stehen sind diese Flüssigkeiten in grüne Gallerten verwandelt. Bei Ammon tritt eine Farbenveränderung nicht ein; nach etwa 48 Stunden ist die Flüssigkeit aber in eine violette Gallerte verwandelt. Schwefelammonium und Ammoniumcarbonat bewirken dasselbe erst nach mehreren Tagen. Beim Kochen der Flüssigkeiten treten die Fällungen je nach der Stärke der alkalischen Reaction des Reagens, und je nach der zugesetzten Menge, sofort, oder nach kurzer Zeit ein, nur das phosphorsaure Natron wirkt auch unter diesen Umständen nicht fällend.

Vor der Entscheidung der Frage, ob die beschriebene Passivität dem Chromacetat an sich oder einem Doppelsalze zukomme, schien es mir wichtig zu untersuchen, ob das Verhalten der Chromlösung nicht vielleicht eine wesentliche Änderung erfährt, durch das Vorhandensein von Eisen- oder Aluminiumacetat oder ob nicht umgekehrt das Verhalten der letzteren durch die Anwesenheit des ersteren modificirt wird. Der letztere Fall ist der thatsächlich eintretende. Die Chromlösung ertheilt einer gewissen Menge von Eisen- oder Aluminiumacetat genau dieselbe Passivität gegen die genannten Reagentien, die sie selbst besitzt. Weder durch Erhitzen zum Sieden noch durch Zusatz von Ätzalkalien oder Ätzammon oder deren Salzen kann Eisen- und Thonerdeacetat neben Chromacetat nachgewiesen werden. Nur durch Schwefelammonium erfolgt langsame, aber vollständige Fällung des Eisens als Schwefeleisen. Die Thonerde wird in der Kälte durch gar kein Reagens sogleich gefällt. Eine gewisse Chrommenge vermag nur eine gewisse Eisen- und Thonerdemenge vor der Fällung zu bewahren und zwar, was besonders bemerkenswerth ist, eine grössere Eisen- und Thonerdemenge nur dann, wenn die Chromlösung noch vor dem Zusatz der Eisen- oder Thonerdelösung mit dem essigsauren

Natron gekocht worden ist. Wird die Chromlösung nur in der Kälte mit dem Natriumacetat vermischt, so ist anfänglich das Chrom schon in der Kälte durch die vorhin genannten Reagentien fällbar. Erst durch längeres (tagelanges) Stehen nimmt die Flüssigkeit dieselbe Passivität an wie nach dem Kochen. Ich werde später zeigen, dass ein ganz ähnliches Verhältniss auch in Bezug auf die Übertragung der Passivität bei bereits fertigen Chromacetatlösungen besteht.

Es geht bereits aus dem bisher Angeführten hervor, dass die auf der Ausfällung des Eisens und der Thonerde in Form von basischen Acetaten beruhende Trennungsmethode bei Gegenwart von Chromoxydsalzen sowohl für die Zwecke der qualitativen als auch quantitativen Analyse ihre Anwendbarkeit völlig verliert. Dass es sich dabei nicht etwa bloss um ein spurenweises Gelöstbleiben handelt, davon kann man sich durch folgenden Versuch überzeugen: Man fülle eine Epruvette auf 2—3 Cm. hoch mit Eisenchloridlösung, setze ziemlich viel, etwa das gleiche oder doppelte Volumen einer Natriumacetatlösung hinzu, so dass die Lösung tief blutroth erscheint, füge 5—6 Tropfen einer concentrirteren Chromchlorid- oder Sulfatlösung hinzu und erhitze zum Sieden. Beim ersten Aufsieden findet eine theilweise Fällung des Eisens statt, die aber nach wenigen Secunden wieder verschwindet, so dass man eine völlig klare, tief dunkelrothe Lösung erhält in der nach dem Erkalten Ammoniak keine Fällung mehr hervorbringt. Nimmt man eine grössere Menge von Chromoxydlösung, so wird die Farbe der Flüssigkeit nach dem Kochen purpurroth. Um einen näheren Einblick in diese Verhältnisse zu gewinnen ist es vor Allem erforderlich die reinen Acetate darzustellen und ihr Verhalten an sich und in Gemischen unter einander kennen zu lernen.

I. Chromacetat.

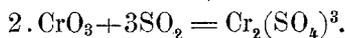
Die Darstellung völlig reiner Chromacetate ist mit Schwierigkeiten verbunden, die zu überwinden mir bis jetzt noch nicht vollständig gelungen ist. Die scheinbar so einfache Methode der Auflösung von Chromhydroxyd in Essigsäure, scheidert daran, dass

bei der Fällung eines Chromoxydsalzes mit einem fixen Alkali nicht Chromhydroxyd, sondern Chromoxydkali niederfällt, dem durch Waschen selbst mit siedendem Wasser der Alkaligehalt nicht entzogen werden kann.¹ Chromoxydammon, das man durch Fällung mit Ätzammon erhält, dürfte wohl durch Waschen mit heissem Wasser zerlegbar sein, es wird aber, wie mir wiederholte Versuche darthaten, durch diese Operation in Essigsäure, selbst in siedendem Eisessig ausserordentlich schwer löslich. Kaltgefälltes und durch Digestion mit kaltem Wasser gewaschenes Chromhydroxyd löst sich wohl bei längerer Behandlung mit heisser Essigsäure, die Lösung ist aber stets ammonhaltig, selbst wenn das Chromhydroxyd wochenlang gewaschen wurde.

Der Ammongehalt des Chromhydroxyds, der durchaus nicht unbeträchtlich ist, wurde weder von Ordway² noch von H. Schiff berücksichtigt, wesshalb ihre Angaben und die nur indirecten Analysen des Letzteren nicht entscheidend sein können. Die Passivität kennt keiner der beiden Autoren.

Der naheliegendste Weg: Reduction von reiner Chromsäure mit Alkohol ist wegen der Möglichkeit des Auftretens anderer Oxydationsproducte (Glyoxal?) neben Essigsäure nicht verlässlich. Der verhältnissmässig noch am besten zum Ziele führende Weg ist der der doppelten Umsetzung von neutralem Chromsulfat mit Bleiacetat.

Käufliche krystallisirte Chromsäure wurde zunächst so lange mit Salpetersäure von 1.5 specifischem Gewicht mit Hilfe der Filtrirpumpe gewaschen, bis Schwefelsäure und Kali vollständig entfernt waren. Durch Erhitzen bis zum Schmelzen wurde die Chromsäure von den letzten Resten der Salpetersäure befreit, in Wasser gelöst und durch Einleiten von Schwefligsäuregas in völlig neutrales Chromsulfat verwandelt



Es resultirt das Chromsulfat in Form einer grünen Flüssigkeit, zu der nun eine concentrirte Bleiacetalösung in geringem Überschuss hinzugefügt wird. Das Ganze muss nun mehrere Tage stehen, da sonst die Abscheidung des Bleisulfats eine höchst

¹ Roscoe-Schorlemmer. Ausführl. Lehrb. d. Chemie, II, p. 563.

² Jahresbericht für Chemie 1858, pag. 113.

unvollständige ist. Die hohe Löslichkeit des Bleisulfats in essigsaurem Ammon ist allgemein bekannt. Weniger bekannt dürfte die in Acetaten der Schwermetalle sein. Ich wurde auf dieselbe durch Herrn Director Stork aufmerksam gemacht, der sie bei essigsaurem Eisenoxydul und anderen für die Zwecke der Kattundruckerei in der Prag-Smichover Kattunmanufactur dargestellten Acetaten von schweren Metallen beobachtet hatte. Ausserdem haben aber auch noch die Chromoxydsalze ganz speciell ein eigenthümliches Lösungsvermögen für einige der schwerstlöslichen Verbindungen z. B. BaSO_4 , AgCl .¹ Bei der Umsetzung des neutralen, grünen Chromsulfats mit Bleiacetat erhält man eine prachtvoll purpurviolette Lösung, die sehr bedeutende Mengen von Bleisulfat gelöst enthält. Unmittelbar nach der Umsetzung lässt sich die Flüssigkeit in der Regel durch Filtration von dem feinpulverigen Bleisulfat gar nicht trennen, sondern läuft trübe durch das dichteste Papier durch. Nach etwa zwölfstündigem Stehen filtrirt, erscheint sie vollständig klar, liefert aber nach einigen Stunden neuerlich einen starken Bodensatz von Bleisulfat. Spuren desselben bleiben selbst nach tagelangem Stehen in Lösung.

Nach der Ausfällung des überschüssigen Bleies durch Schwefelwasserstoff und Verdrängung des letzteren durch einen Strom von Kohlensäure, wurde die noch freie Essigsäure enthaltende Lösung eingedampft. Beim Eindampfen über Schwefelsäure und Ätzkali im Vacuum resultirt eine violett-schwarze in dünnen Schichten violettdurchsichtige, glasglänzende, amorphe, spröde Masse, die sich in Wasser wieder ganz klar mit purpurvioletter Farbe löst. Gepulvert erscheint sie schmutzig-grauviolett. Wird die violette Chromlösung gekocht, so bekommt sie bei der Abkühlung einen Stich ins Grüne, was bei der Vergleichung mit der ursprünglichen Chromlösung deutlich hervortritt. Eine vollständige Umwandlung in die grüne Modification, wie sie bei den Salzen anorganischer Säuren schon beim Erhitzen beobachtet wird, findet nicht statt. Wird die ursprüngliche violette Lösung auf siedendem Wasserbade eingedampft, so erhält man eine smaragdgrüne glasglänzende in Wasser vollständig klar lösliche,

¹ Rose-Finkener, Handbuch der analytischen Chemie, I, pag. 534.

spröde, amorphe Masse, die im gepulverten Zustande eine grau-grüne Farbe hat. Die wässrige Lösung derselben ist rein smaragdgrün. Versetzt man sie mit einem Überschuss von Natriumacetatlösung und kocht, so wird die Farbe bei der Abkühlung purpurviolett. Wird diese Lösung der Dialyse unterworfen, so hinterbleibt eine violette Flüssigkeit, die nun beim Eindampfen auf siedendem Wasserbad eine violette Masse hinterlässt. Dieselbe Wirkung wie Natriumacetat hat Natriumborat und Kaliumbicarbonat; bei letzterem tritt aber leicht Fällung ein, wenn zu lange gekocht wird. Eine Theorie dieser Erscheinungen hoffe ich demnächst an der Hand von Analysen geben zu können. Wie verschieden von Eisen- und Aluminiumacetat sich das Chromacetat in Bezug auf die Zersetzbarkeit durch Wärme verhält, geht daraus hervor, dass dasselbe, nachdem ich es als Pulver stundenlang ganz allmähig bis auf 230° C. erhitzt und etwa eine Stunde bei dieser Temperatur erhalten hatte, noch immer vollständig; wenn auch langsam, in Wasser löslich war. Sehr bemerkenswerth ist, dass das längere Zeit auf etwa 100—150° C. erhitzte Salz in Wasser mit einer mehr violetten als grünen Farbe löslich ist. Sowohl die grünen als violetten Chromacetatlösungen zeigen genau dasselbe Verhalten sowohl an sich als gegen Reagentien wie die mit Natriumacetat gekochten Chromsalze anorganischer Säuren.

Es gehören demnach die beschriebenen Eigenschaften nicht einem Doppelsalze, sondern dem Chromacetat allein an. Es erscheint mir wichtig, zu erwähnen, dass bei allen diesen Versuchen, sowie bei der Darstellung des Chromacetats ein besonderes Gewicht darauf gelegt wurde, die Gegenwart selbst von Spuren von Ammonsalzen zu vermeiden, um die Möglichkeit der Bildung von Roseochromsalzen, die bekanntlich in der Kälte eine ganz ähnliche Indifferenz gegen Reagentien zeigen, wie das Chromacetat, auszuschliessen. Jede der Lösungen, die zur Verwendung kamen, war vorher auf einen Gehalt an Ammonsalzen sorgfältig geprüft und rein befunden worden. Die Passivität des Chromacetats macht es erklärlich, warum bei der quantitativen Analyse von Chromaten nach der Reduction mit Schwefelsäure und Alkohol erst eingedampft werden muss, ehe das Chrom mit Ammon gefällt werden kann.

II. Ferriacetat.

Heiss durch Ammon gefälltes Ferrihydroxyd löst sich bekanntlich selbst in siedendem Eisessig kaum merklich.

Kalt gefälltes und gewaschenes Ferrihydroxyd wird zwar von Essigsäure sehr leicht gelöst, die Lösung enthält aber immer beträchtliche Mengen jenes Aalkalis, das zur Fällung verwendet wurde, auch wenn man noch so sorgfältig wäscht. Die Verhältnisse sind also ganz dieselben wie beim Chromhydroxyd. Durch doppelte Umsetzung von Bleiacetat mit Ferrisulfat ist hier nichts zu erreichen, da man den Überschuss des Bleiacetats wegen der Zersetzbarkeit der Eisenoxydsalze durch Schwefelwasserstoff nicht entfernen kann. Von vornherein nur so viel Bleiacetat zuzugeben als zur Ausfällung der Schwefelsäure nöthig ist, ist unmöglich, weil man wegen der Löslichkeit des Bleisulfats in Eisenacetat den Endpunkt der Reaction nicht erkennt. Es tritt ein Punkt ein, wo man abwechselnd zu der filtrirten klaren Lösung Bleiacetat und Ferrisulfat zusetzen kann, ohne dass eine Trübung stattfindet.

Auch mit essigsauerm Baryt kam ich zu keinem Resultat. Man erhält beim Vermischen einer Lösung desselben mit Ferrisulfatlösung trübe Flüssigkeiten, die durch Filtration absolut nicht klar zu erhalten sind, und in welchen das Baryumsulfat wochenlang suspendirt bleibt. Ein Überschuss an einem der beiden Reagentien ist auch hier kaum zu vermeiden und kaum wegzuschaffen. Durch freiwillige Oxydation von reinem essigsauerm Eisenoxydul werden nur unlösliche Ferriacetate erhalten.

Ich war nahe daran, das Problem der Darstellung eines völlig reinen Ferriacetats als ein unlösbares zu betrachten, als ich fand, dass durch Ammon kalt gefälltes und mit heissem Wasser gewaschenes Ferrihydroxyd in heisser Essigsäure leicht löslich ist, und dass diese Lösung vollständig frei ist auch von Spuren von Ammon und Chlor. Etwa 50 bis 60 Gramm oder noch mehr, krystallisirtes, chemisch reines Eisenchlorid wurde in kaltem Wasser gelöst und diese Lösung so lange mit Ammon versetzt, bis dasselbe vorwaltete. Der Niederschlag wurde auf ein grosses Papierfilter gebracht und so lange mit nahezu siedendem Wasser

gewaschen, bis sich im Filtrat keine Spur von Chlor nachweisen liess. Das feuchte Ferrihydroxyd wurde nun in einem Becherglase mit Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt.

Man erhält eine völlig klare, blutrothe Lösung, die sich gegen mein Erwarten und gegen die Angabe aller chemischen Werke auf siedendem Wasserbad eindampfen lässt, ohne einen in Wasser unlöslichen Rückstand zu liefern.

Bei einer gewissen Concentration wird die Lösung zwar trübe, lässt man sie aber auskühlen, so tritt wieder völlige Klärung ein. Die Flüssigkeit erscheint im durchfallenden Lichte vollkommen durchsichtig blutroth, im auffallenden Lichte schwarz ohne Spur einer Opalisirung. Dampft man die heisse trübe Flüssigkeit weiter ein, so wird sie in dem Masse als Essigsäure entweicht, wieder klar und es hinterbleibt schliesslich eine syrupdicke, schwarze Flüssigkeit, die in hinreichend dünnen Schichten der Wasserbadhitze ausgesetzt, zu schwarzen, glasglänzenden, spröden Massen, die in dünneren Schichten dunkelroth durchsichtig sind, eintrocknet. Wird dieses Salz nicht allzulange der Wasserbadhitze ausgesetzt, so ist es in Wasser wieder vollständig zu ganz klarer, blutrother Flüssigkeit löslich, in welcher das Eisenoxyd durchaus nicht etwa in der Form von Metahydrat enthalten ist.

Hat das Erhitzen länger gedauert, so erhält man Flüssigkeiten, die im auffallenden Lichte trübe und ziegelroth erscheinen und die nun durch Salzsäure oder Natriumacetat schon in der Kälte fällbares Metahydroxyd enthalten. Nach wochenlangem Stehen klären sie sich zwar unter Abscheidung eines gelben, schlammigen Bodensatzes, aber die klare Lösung enthält ebenfalls Ferrimetahydroxyd. — Nach stundenlangem Erhitzen des Rückstandes auf 100° C., besonders des gepulverten, wird derselbe in Wasser vollständig unlöslich.

Es scheint, dass die wenigsten Chemiker bisher völlig reines Ferriacetat unter den Händen gehabt haben, denn die in allen chemischen Werken als besonders charakteristisch für dasselbe angeführte Eigenschaft, in verdünnter Lösung in der Siedehitze das gesammte Eisen als basisches Acetat fallen zu lassen, kommt dem reinen Ferriacetat gar nicht zu. Eine von andern Salzen völlig freie Eisenacetatlösung kann in beliebig verdünntem oder concentrirtem Zustande stundenlang

erhitzt werden, ohne dass nur eine Opalisirung, geschweige denn eine Fällung von basischem Ferriacetat eintreten würde. Setzt man aber ein anderes Salz, besonders ein Alkaliacetat hinzu, so fällt schon beim ersten Aufsieden das ganze Eisen in der Form des bekannten rothbraunen, flockigen Niederschlages heraus. Es wäre indess ein grosser Irrthum, wenn man annehmen würde, dass reine Eisenacetatlösungen beim Kochen auch keine chemische Veränderung erleiden. Dass eine solche in der That eintritt, geht daraus hervor, dass die gekochte und völlig erkaltete Lösung auf nachträglichen Zusatz von Alkaliacetat oder von einer Säure das gesammte Eisenhydroxyd als Metahydrat sofort, schon in der Kälte, niederfallen lässt. Orthoacetatlösungen liefern mit essigsauerem Alkalien in der Kälte versetzt, erst nach stundenlangem Stehen eine Ausscheidung des Eisens. Diese Zersetzungserscheinung hat bereits Péan de St. Gilles, der Entdecker des Ferrimetahydrats beschrieben. Seine Resultate weichen etwas von den meinigen ab. Auch er erklärt, es sei ihm, entgegen der Meinung W. Crum's gelungen, durch doppelte Umsetzung ein Eisenacetat zu erhalten, das beim Kochen keinen Niederschlag gebe. Leider sagt er über die Darstellung und die Eigenschaften dieser Verbindung gar nichts. Er gibt nur an, dass bei vier- bis fünfständigem Erhitzen der Lösung auf dem siedenden Wasserbad die Flüssigkeit ziegelroth opalisirend wird, und dann das Metahydrat enthält. Obzwar nun meine Lösung nach dieser Behandlung, wie erwähnt, Metahydrat enthielt, zeigte sie auch nach stundenlangem Erhitzen nicht die Spur einer Opalisirung. Erst als ich eine neue Partie derselben in einem Rohre eingeschmolzen durch mehrere Stunden der Wasserbadsiedehitze aussetzte, wurde sie ebenfalls ziegelroth trübe im auffallenden, aber vollständig klar im durchfallenden Lichte.

Entweder war also Péan de St. Gilles' Lösung nicht frei von anderen Acetaten, oder er hat sie ebenfalls in geschlossenen Gefässen erhitzt, ohne es besonders anzuführen. Für die eigenthümlichen Verhältnisse des Eisenacetats scheint mir folgende Erklärung die wahrscheinlichste zu sein: Das Eisenacetat hat die Eigenschaft, sich beim Sieden seiner Lösungen zu spalten und freie Essigsäure einerseits und stark polymerisirte Moleküle von

löslichem Eisenhydroxyd andererseits zu liefern. (Graham's Analysen weisen beim colloidalen Eisenhydroxyd auf mindestens dreissig, Magnier de la Sources' Analysen beim Metahydroxyd auf mindestens achtunddreissig Eisenatome im Molekül). Auf Zusatz gewisser Säuren oder Salze scheint eine Wasserentziehung und damit Hand in Hand eine Anhydridbildung im Molekül einzutreten, die, wie die Erfahrungen bei den meisten colloidalen Körpern lehren, ein Unlöslichwerden der Verbindung zur Folge zu haben scheint. Péan de St. Gilles gibt an, dass die wässrigen Lösungen des Metahydrats nicht gekocht werden können, ohne dass das Hydrat herausfällt. Es würde diese Beobachtung, wenn es sich um reine Metahydratlösungen handeln würde, mit der obigen Theorie schwer zu vereinigen sein. Allein, man kann leicht erkennen, dass die Darstellungsmethode die dieser Chemiker angewendet hat, salzsäurehaltige Lösungen geliefert haben muss. Ich konnte in der That die Unfällbarkeit rein wässriger Lösungen leicht dadurch nachweisen, dass ich die Lösung des durch Kochen zersetzten Acetats der Dialyse unterwarf, wodurch die Essigsäure entfernt wurde, und nun die völlig neutral reagirende Lösung zum Sieden erhitzte, wobei sie auch nach längerer Zeit ganz klar blieb. Bemerkenswerth zur Charakteristik des Eisenacetats ist es, dass auch ganz reine Lösungen desselben nach längerem Stehen eine partielle Zersetzung erleiden, die mit der Ausscheidung eines gelben, schleimigen Niederschlages verbunden ist.

III. Aluminiumacetat.

Dasselbe wurde dargestellt durch Auflösen von sublimirtem Aluminiumchlorid in Wasser, Fällen mit Ammon in der Hitze, Auflösen des siedend heiss gewaschenen Niederschlages in möglichst wenig Schwefelsäure, Umsetzung des Aluminiumsulfats mit Bleiacetat und Entfernung des überschüssigen Bleies durch Schwefelwasserstoff. (Aluminiumsulfat des Handels kann nicht verwendet werden, da dasselbe stark alkalihaltig ist.) Diese Flüssigkeit verträgt das Eindampfen auf siedendem Wasserbade nicht, ohne einen unlöslichen Rückstand zu liefern, weicht also hierin von Eisen- und Chromacetat wesentlich ab. Die, freie

Essigsäure enthaltende Flüssigkeit scheidet bei einer gewissen Concentration ein basisches Acetat als pulverigen Niederschlag ab, was bereits W. Crum beobachtete. Dagegen kann die Lösung, vorausgesetzt dass sie von Alkaliacetaten völlig frei ist, bei Ersatz des verdampfenden Wassers stundenlang gekocht werden, ohne dass eine Fällung eintritt. Die Flüssigkeit wird dabei aber immer stärker opalisirend und immer dickflüssiger, was sich besonders nach dem Auskühlen leicht erkennen lässt. Es findet dabei, ganz wie beim Eisenacetat eine Trennung in zum grössten Theile entweichende Essigsäure und gelöst bleibendes Metahydrat statt, welches auf Zusatz von Natriumacetat bereits in der Kälte herausfällt, oder welches, richtiger gesagt, die Flüssigkeit dabei in eine Gallerte verwandelt.

Wird aber die längere Zeit gekochte Lösung ohne Zusatz von Natriumacetat, im Wasserbade eingedampft, so erhält man eine farblose, durchsichtige bis durchscheinende, gummiähnliche, in feuchtem Zustande biegsame Masse, die in kaltem Wasser zwar nur langsam, aber endlich vollständig löslich ist. Die Lösung opalisirt wie die ursprüngliche, enthält aber die Thonerde als Orthohydrat, da durch essigsäures Natron in der Kälte keine Gelatinirung eintritt, wohl aber beim Erhitzen zum Sieden. Bei langem Stehen beginnt sich die ursprüngliche Flüssigkeit unter Absatz eines geringen Niederschlages zu klären.

IV. Beeinflussung der Eigenschaften des Eisen- und Aluminiumacetats durch Chromacetat.

Wird eine grüne Chromacetatlösung mit wenig Eisenacetatlösung versetzt und das Gemisch gekocht so fällt das Eisen in Form eines flockigen Niederschlages heraus. Nimmt man das Eisenacetat im Überschuss und setzt nach und nach die Lösung des grünen Chromacetats hinzu, so verträgt die Lösung wohl bis zu einem gewissen Zusatz das Kochen, dann tritt aber ebenfalls eine partielle Fällung des Eisens ein. Wird aber eine ursprünglich violette Chromacetatlösung genommen und zu dieser Eisenacetatlösung gesetzt, so tritt beim nunmehrigen Kochen, ganz gleichgiltig, wie viel Eisenlösung zugesetzt

wurde, keine Fällung des Eisens ein. Genau ebenso verhält sich eine aus einer grünen Chromacetatlösung durch Kochen mit Natriumacetatlösung erhaltene violette Chromacetatlösung, ebenso aber auch eine an sich ohne jeden Zusatz gekochte grüne Chromacetatlösung. Es spricht Manches dafür, dass auch letztere Lösung, obzwar sie nach dem Kochen nur einen Stich ins Blaugrüne zeigt, einen Theil des Chroms als violettes Chromsalz enthält. Festes, grünes Chromacetat, längere Zeit auf 100—120° C. erhitzt, löst sich in Wasser mit violettblauer Farbe, allerdings mit einem Stich ins Grüne. Grünes Chromacetat wirkt demnach wie die meisten Metallsalze in der Hitze fällend auf Eisenacetat. Violettes Chromacetat wirkt nicht nur nicht fällend, sondern macht sogar einen grossen Theil des Eisenacetats ebenso passiv gegen Reagentien als es selbst ist. Folgende Versuche liefern den Beweis dafür. Kocht man eine violette Chromacetatlösung oder eine gekochte grüne Chromacetatlösung mit nicht zu viel Eisenacetatlösung, so kann man nun Natriumacetatlösung zusetzen und kochen, ohne dass das Eisen herausfällt. Auch alle übrigen, Eisenoxydsalze unter normalen Verhältnissen fällenden Reagentien, wie Ätzalkalien, Ätzammon, Ätzbaryt, Carbonate und Phosphate der Alkalien, Baryumcarbonat, Ferrocyankalium zeigen in der Kälte lange Zeit hindurch keine Einwirkung. Erst nach stundenlangem Stehen stellen sich die Niederschläge ein. Am raschesten wirkt noch Schwefelammonium, aber auch hier findet eine auffallende Verzögerung gegenüber reinen Eisenacetatlösungen statt. Überschreitet die Menge des Eisenacetatzusatzes ein gewisses Maximum, dann findet beim Kochen mit essigsaurem Natron oder auf Zusatz von Ätzammon etc. eine partielle Ausscheidung des Eisens statt. Die Menge von essigsaurem Eisenoxyd, die passiv wird, hängt von mehreren Umständen ab, unter denen insbesondere die Menge des Chromacetats, Concentration der Flüssigkeit und der Umstand, ob die Einwirkung der Acetate auf einander in der Kälte oder in der Hitze stattfindet, von hervorragendem Einfluss sind. Folgende Versuche lassen darüber keinen Zweifel.

a) Passivität des Eisenacetats gegen Natriumacetat in der Siedehitze bei Gegenwart von Chromacetat.

Der Gehalt einer grünen Chromacetatlösung an Chromoxyd, ebenso der einer Eisenacetatlösung an Eisenoxyd wurde durch Eindampfen eines abgemessenen Volumens derselben im Platin-tiegel und vorsichtiges Glühen des Rückstandes bis derselbe constantes Gewicht angenommen hatte, bestimmt und nun beide Lösungen durch entsprechendes Verdünnen äquivalent gemacht. Je 100 Cc. der beiden Flüssigkeiten enthielten 0.2644 Äquivalente des Metalloxyds in Grammen.

Durch Auflösung der entsprechenden Menge von Natriumacetat zu einem Liter wurde eine äquivalente Natriumacetatlösung hergestellt. Die verbrauchten Volumina der Lösungen geben somit direct ein Mass für die Anzahl der aufeinander zur Wirkung kommenden Äquivalente.

1. 10 Cc. Chromacetatlösung wurden mit 5 Cc. Natriumacetatlösung versetzt und gekocht. Durch diese Mischung werden ungefähr 3.6 Cc. Eisenacetatlösung passiv gemacht. (Beim Kochen tritt keine Fällung ein.)

4 Cc. Eisenlösung werden bereits gefällt.

2. 10 Cc. $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ -Lösung mit 10 Cc. $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ -Lösung gekocht. Es werden 4.1 Cc. $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)^3$ -Lösung passiv.

4.2 Cc. werden bereits gefällt.

3. 10 Cc. $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)^3$ -Lösung mit 10 Cc. $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ -Lösung versetzt, ohne zum Sieden zu erhitzen. Beim Hinzufügen derselben Menge von Fe-Acetat wie früher (4.1 Cc.) und Kochen tritt sofort Fällung des Eisens ein.

4. 10 Cc. $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)^3$ - mit 15 Cc. $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ -Lösung zum Sieden erhitzt, vermag 4.4 Cc. $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)^3$ -Lösung passiv zu machen. 4.6 Cc. $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)^3$ werden gefällt.

5. 10 Cc. $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)^3$ - mit 30 Cc. $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ -Lösung gekocht, vermag 5 Cc. Eisenacetat passiv zu machen. (Die Lösung beginnt beim Kochen eben zu opalisiren.)

6. 10 Cc. $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)^3$ mit 40 Cc. $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ gekocht, vermag 5.6 Cc. nicht mehr völlig passiv zu machen. Die Lösung trübt sich beim Kochen sehr merklich, bei 6 Cc. tritt bereits deutliche Fällung ein.

b) Passivität des Eisenacetats gegen Ammoniak bei Gegenwart von Chromacetat.

Um sicher zu stellen, ob die Concentration der Flüssigkeit einen Einfluss auf die Menge des passiv werdenden Eisenacetats übt, wurden folgende Versuche gemacht:

I.

20 Cc. einer wässerigen, grünen, kurz zuvor gekochten Chromacetatlösung wurden mit 20 Cc. Wasser verdünnt, und so lange vorsichtig mit der, in einer Bürette befindlichen Eisenacetatlösung versetzt, bis nach dem Aufkochen und Wiedererkalten der Lösung durch Ammoniak eine Trübung eintrat, und zwar wurde, um vergleichbare Resultate zu erhalten, die Zeit von einer Minute für das erste Auftreten der Trübung nach dem Zusatz von concentrirter Ammonlösung angenommen. Nachdem dieser Punkt erreicht war, wurden 30 Cc. der erhaltenen Mischung im Platintiegel eingedampft, der Rückstand mit concentrirter Salpetersäure übergossen und nochmals im Wasserbade eingedampft und schliesslich vorsichtig geglüht. Um Verluste beim Übergang des Chromoxydes und Eisenoxydes in die unlösliche Modification zu vermeiden, wurde der Tiegel in eine kleine Platinschale gestellt und diese mit einer zweiten, ebenso grossen bedeckt und dann allmählig erhitzt. Der Rückstand betrug 0·3033 Gr. Er wurde mit einem Gemisch von Kaliumnitrat und Natriumcarbonat aufgeschlossen, die Schmelze mit heissem Wasser behandelt und das ungelöst bleibende Eisenoxyd nach wiederholter Behandlung mit siedendem Wasser auf ein Filter gebracht und hier völlig ausgewaschen. Die Wägung des Eisenoxydes wurde in demselben Tiegel, in welchem die Aufschliessung vorgenommen worden war, und welchem durch Wasser nicht abwaschbare Spuren von Eisenoxyd anhafteten, ausgeführt.

$$\begin{array}{r}
 \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0\cdot3033 \\
 \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0\cdot1390 \\
 \hline
 \text{Cr}_2\text{O}_3 = 0\cdot1643
 \end{array}$$

Verhältniss der Äquivalente:

$$\begin{aligned} \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 1 \cdot 24 : 1 \\ &= 5 : 4 \\ &= 100 : 80 \end{aligned}$$

II. (Controle.)

Die in I beschriebenen Operationen wurden mit neuen Mengen von Flüssigkeiten nochmals durchgeführt und 40 Cc. der erhaltenen Lösung zur Analyse verwendet.

$$\begin{aligned} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 0 \cdot 4297 \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 0 \cdot 1958 \\ \hline \text{Cr}_2\text{O}_3 &= 0 \cdot 2339 \end{aligned}$$

Verhältniss der Äquivalente:

$$\begin{aligned} \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 1 \cdot 25 : 1 \\ &= 5 : 4 \\ &= 100 : 80 \end{aligned}$$

Die Abweichung in der Concentration, 0·4297 Gr. der Oxyde statt 0·4044, wie sie sich aus dem vorigen Versuche ergibt, findet ihre Erklärung darin, dass nach dem jedesmaligen Eisenacetatzusatz gekocht wird, wodurch, je nach der Dauer dieser Operation, die Concentration sich mehr oder weniger ändert.

III. (Einfluss der Concentration.)

20 Cc. derselben Chromacetatlösung, die in I und II verwendet worden war, wurden ohne vorherige Verdünnung in ein trockenes Becherglas gebracht, aufgeköcht und wie in I allmähig mit Eisenacetatlösung versetzt bis zur Trübung mit Ammon. Um eine Verdünnung zu vermeiden, wurde die Prüfung mit Ammoniak in trockenen Eprovetten vorgenommen.

15 Cc. der Lösung gaben bei der Analyse:

$$\begin{aligned} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 0 \cdot 3200 \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 0 \cdot 1184 \\ \hline \text{Cr}_2\text{O}_3 &= 0 \cdot 2016 \end{aligned}$$

Verhältniss der Äquivalente:

$$\begin{aligned} \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 1.78 : 1 \\ &= 7.12 : 4 \\ &= 100 : 56 \end{aligned}$$

IV. (Einfluss des Kochens.)

20 Cc. derselben Chromlösung wie in I, II, III, die unmittelbar vor diesem Versuche gekocht und dann erkalten gelassen worden war, wurden mit Eisenacetatlösung in der Kälte so lange versetzt, bis mit Ammon unter gleichen Umständen wie in I die Trübung eintrat.

20 Cc. der Lösung lieferten:

$$\begin{aligned} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 0.3181 \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 0.0913 \\ \hline \text{Cr}_2\text{O}_3 &= 0.2268 \end{aligned}$$

Verhältniss der Äquivalente:

$$\begin{aligned} \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 2.6 : 1 \\ &= 10.4 : 4 \\ &= 100 : 38.4 \end{aligned}$$

V. (Einfluss der Zeit.)

Von den Versuchen III und IV waren Proben der Flüssigkeiten aufbewahrt worden, und nach 1 $\frac{1}{2}$ tägigem Stehen neuerdings mit Ammon geprüft worden. In beiden Fällen war das Eisen unfällbar geworden.

Die Menge des Eisenacetats, die von einer bestimmten Quantität von Chromacetat passiv gemacht wird, steigt daher bis zu einem gewissen Grade mit der Temperatur und mit der Verdünnung der Lösungen und soferne nicht gekocht wird, mit der Zeit, durch welche hindurch die Salze aufeinander einwirken.

Ebenso wie auf Eisenacetat wirkt das Chromacetat auch auf Aluminiumacetat. Der einzige Unterschied besteht darin, dass das Aluminium durch Kochen mit grünem Chromacetat nicht gefällt werden kann wie das Eisenacetat. Das Verhalten der Lösungsgemische gegen Natriumacetat, Ammoniak, Ätzalkalien ist ganz dasselbe wie das eben beschriebene der Mischungen von Chromacetat und Eisenacetat.