

Über die Chromate von Zink und Cadmium

von

Max Gröger.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Wien, I.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1904.)

Die bei einer früheren Untersuchung¹ zuerst beobachtete Verschiedenheit des Verhaltens der Chromate von Kalium, Natrium und Ammonium bei der Fällung von Kupfersalzlösungen ließ es lohnend erscheinen, die Wirkung dieser Fällungsmittel auch an anderen Metallsalzlösungen zu erproben. Im nachfolgenden seien die bei der Fällung von Zink- und Cadmiumsalzen mit Alkalichromaten gemachten Beobachtungen beschrieben. Um Wiederholungen zu vermeiden, sei hier im voraus bemerkt, daß alle Versuche, bei denen im folgenden nähere Angaben über Konzentration und Temperatur der verwendeten Lösungen fehlen, mit äquivalentnormalen Lösungen bei Zimmertemperatur ausgeführt wurden.

1. Zinkchlorid und Kaliumchromat.

Zur Bereitung der Zinklösung wurde die berechnete Menge einer konzentrierten klaren Lösung von reinem Zinkchlorid von gewichtsanalytisch bestimmtem Zinkgehalt im Literkolben fast bis zur Marke mit Wasser verdünnt; es schied sich dabei etwas basisches Zinkchlorid aus, das durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure eben in Lösung gebracht wurde. Die nach dem Auffüllen bis zur Marke und Durch-

¹ Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CXII, Abt. II b, Mai 1903, p. 263.

mischen erhaltene klare Zinkchloridlösung trübte sich bei weiterem Verdünnen mit Wasser nicht mehr.

Die Lösung des Kaliumchromates wurde mit gewogenen Mengen des reinen trockenen kristallisierten Salzes hergestellt. Beim Vermischen der Kaliumchromat- und Zinkchloridlösung in beliebigem Verhältnisse bildet sich stets ein gelber, körniger, sich rasch absetzender Niederschlag und eine orangegelbe Lösung. Zunächst wurden die mit Zinksalzüberschuß erhaltenen Niederschläge untersucht.

Ein aus zwei Volum der Zinkchlorid- und ein Volum der Kaliumchromatlösung erhaltener Niederschlag wurde gleich nach der Fällung zu gleichen Teilen *a)* auf gehärtetem Filter abgesaugt und ohne auszuwaschen auf porösen Ton gestrichen, *b)* auf dem Filter vor der Pumpe mit kaltem Wasser chloridfrei gewaschen und *c)* so lange mit erneuten Mengen kochenden Wassers digeriert, als im Dekantat noch Chromsäure nachweisbar war. Die Analyse der im Wasserbadtrockenschranke getrockneten Niederschläge ergab:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	ZnO	K ₂ O	CrO ₃	ZnO	: K ₂ O	: CrO ₃
für <i>a</i>	37·12	10·79	46·08	1	0·251	1·010
» <i>b</i>	38·02	10·56	45·57	1	0·239	0·975
» <i>c</i>	67·15	0·18	21·11	1	0·002	0·255.

Daraus geht hervor, daß trotz des großen Zinksalzüberschusses, der bei der Fällung zur Anwendung kam, eine Kaliumverbindung ausfällt, die durch rasches Auswaschen mit kaltem Wasser nur wenig verändert wird. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $4\text{ZnO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Durch andauernde Behandlung mit heißem Wasser hinterläßt die Verbindung schließlich das unlösliche basische Zinkchromat $4\text{ZnO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, oder $\text{ZnCrO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$, ein dunkelgelbes lockeres Pulver, während gleichzeitig vorwiegend Kaliumbichromat, daneben aber auch Zinkchromat in Lösung geht.

Um den Einfluß der Konzentration der zur Fällung verwendeten Lösungen auf die Zusammensetzung des ausfallenden Kaliumzinkchromates zu untersuchen, wurden

d) unter Beibehaltung desselben Volumverhältnisses Dreifachnormallösungen verwendet. Der sogleich nach der Fällung wie früher, mit kaltem Wasser rasch ausgewaschene Niederschlag enthielt, bei 100° getrocknet:

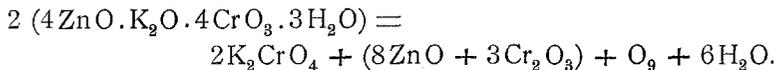
Prozente			Molekularverhältnis		
ZnO	K ₂ O	CrO ₃	ZnO : K ₂ O : CrO ₃		
37·99	10·67	45·68	1	0·243	1

hatte also dieselbe Zusammensetzung wie der aus Einfachnormallösungen erhaltene.

Beim Glühen gibt das Kaliumzinkchromat Sauerstoff ab und hinterläßt einen Rückstand, aus welchem Wasser neutrales Kaliumchromat auszieht, unter Zurücklassung von unlöslichem braunvioletten Zinkchromit. Der wässrige Auszug des Glührückstandes enthält fast genau ein Viertel der in der Ausgangssubstanz vorhandenen Chromsäuremenge. Es wurden gefunden:

	Prozente CrO ₃		Quotient
	insgesamt	nach dem Glühen wasserlöslich	
in a..	46·08	11·45	4·02
» b..	45·57	11·21	4·06
» d..	45·68	11·32	4·03

Die Zersetzung erfolgt also nach der Gleichung:



Die Menge des Glührückstandes berechnet sich daraus zu 85·57%; gefunden wurden: für a) 85·96, für b) 85·99 und für d) 86·11%.

Nun wurden Fällungen mit Chromatüberschuß vorgenommen. Ein Niederschlag aus zwei Volum Kaliumchromat und ein Volum Zinkchloridlösung wurde gleich nach der Fällung, so wie eben angeführt, zum Teil a) ohne Auswaschen auf Ton gestrichen, b) auf dem Filter rasch mit kaltem Wasser chloridfrei gewaschen und c) mit kochendem Wasser behandelt, bis das Dekantat chromsäurefrei geworden. Bei 100° getrocknet enthielt:

Prozente			Molekularverhältnis		
ZnO	K ₂ O	CrO ₃	ZnO : K ₂ O	: CrO ₃	
a...33·88	15·46	45·55	1 0·394	1·094	
b...34·11	14·84	44·73	1 0·376	1·067	
c...68·34	0·18	19·85	1 0·002	0·236	

Der Niederschlag ist nur wenig chromsäure-, aber bedeutend kalireicher, als der aus gleich konzentrierter Lösung mit Zinksalzüberschuß dargestellte. Durch rasches Auswaschen mit kaltem Wasser wird er nur wenig verändert, durch andauernde Behandlung mit kochendem Wasser gibt er wieder das basische Zinkchromat $ZnCrO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$ als unlöslichen Rückstand.

Die Konzentration der aufeinanderwirkenden Lösungen hat bei Anwendung eines Chromatüberschusses im Gegensatz zu der eines Zinksalzüberschusses einen sehr bedeutenden Einfluß auf die Zusammensetzung des Niederschlages. Dreifachnormallösungen von Kaliumchromat und Zinkchlorid, im Volumsverhältnisse 2 : 1 gemischt, gaben eine Fällung, die nach raschem Auswaschen mit kaltem Wasser, bei 100° getrocknet

Prozente			Molekularverhältnis		
ZnO	K ₂ O	CrO ₃	ZnO : K ₂ O	: CrO ₃	
31·20	17·54	46·89	1 0·486	1·222	

enthielt, also bedeutend kali- und chromsäurereicher, als die auf gleiche Weise aus Einfachnormallösungen erhaltene war.

Die mit Chromatüberschuß erzeugten Niederschläge sind viel tiefer gelb, als die mit Zinksalzüberschuß dargestellten; bleiben sie aber mit der Mutterlauge längere Zeit in Berührung, so nehmen sie allmählich die zitronengelbe Färbung und auch die Zusammensetzung dieser an. Ein aus zwei Volum Kaliumchromat- und ein Volum Zinksalzlösung gewonnener Niederschlag enthielt, nachdem er zwei Wochen mit der Mutterlauge in Berührung geblieben und dann durch porösen Ton von dieser größtenteils befreit worden war, nach dem Trocknen

Prozente			Molekularverhältnis		
ZnO	K ₂ O	CrO ₃	ZnO : K ₂ O	: CrO ₃	
37·30	11·31	46·63	1 0·262	0·995.	

Nach diesen Versuchen scheint die Wirkung eines Überschusses von Kaliumchromat darin zu bestehen, daß dieses der primär entstehenden Verbindung $4\text{ZnO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Chromsäure entzieht, unter Bildung eines stärker basischen Chromates, welches im Entstehungszustande eine der austretenden Chromsäuremenge entsprechende Menge Kaliumchromat (vielleicht auch Kaliumbichromat) absorbiert unter geringer Steigerung des Chromsäure- und bedeutender des Kaligehaltes. Die Annahme, daß hier nur Absorption und nicht eigentliche chemische Bindung des Kaliumchromates vorliegt, läßt auch die mit der Konzentration der Lösungen stark wechselnde Zusammensetzung des Niederschlages und den allmählichen Übergang in die stabilere Verbindung $4\text{ZnO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erklärlich erscheinen.

Philippona und Prüssen¹ haben Kaliumzinkchromat durch allmähliches Eingießen von Zinksulfatlösung in einen großen Überschuß von Kaliumchromat und darauffolgendes Auswaschen bis zur vollständigen Entfernung der Sulfate aus Filtrat und Niederschlag dargestellt. Sie geben dafür die Formel $5\text{ZnO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die von ihnen eingeschlagene Methode der Analyse der Verbindung — Trennung von Zink und Chrom durch Kochen der Lösung des Chromates in sehr verdünnter Salzsäure mit überschüssigem Natriumkarbonat — ist ungenau, sie läßt den Gehalt an Zink zu hoch, an Chrom zu niedrig erscheinen. Nach Freese² ist die Verbindung ein Doppelsalz von Kaliumbichromat und viertelchromsaurem Zink ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Zn}_4\text{CrO}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$), in welche Komponenten sie nach ihm bei der Einwirkung kochenden Wassers zerfällt. Ein solch glatter Zerfall findet jedoch keineswegs statt, bei wiederholtem Auskochen des Niederschlages mit Wasser geht zwar anfangs vorwiegend Kaliumbichromat in Lösung, immer aber auch etwas Zinkchromat, in den späteren Waschwässern überwiegt letzteres. Im Waschwasser kommt auch nach Abzug einer dem Kaliumbichromat entsprechenden Chromsäuremenge auf die gleiche

¹ Annalen der Chemie und Pharmazie, 149, p. 92 (1869).

² Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1869, p. 478.

Menge Zinkoxyd viel mehr Chromsäure als im Niederschlag, so daß aus der Zusammensetzung des schließlich verbleibenden viertelchromsauren Zinks $4\text{ZnO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kein Schluß auf die ursprüngliche Zusammensetzung des Kaliumzinkchromates gezogen werden kann.

Bei der behufs Nachprüfung dieser Angaben wiederholten Darstellung der Verbindung aus Zinksulfat ergab sich, daß bei Anwendung eines Chromatüberschusses die Zusammensetzung des Niederschlages wieder sehr von der Konzentration der verwendeten Lösungen abhängig ist und daß er bei Benützung eines Zinksulfatüberschusses sulfalhaltig wird. Eine Fällung aus zwei Volum Zinksulfat- und ein Volum Kaliumchromatlösung enthielt, nachdem mit kaltem Wasser nur so lange ausgewaschen worden, bis im Filtrat Sulfat nicht mehr nachgewiesen werden konnte, neben $40 \cdot 78\%$ CrO_3 $3 \cdot 51\%$ SO_3 .

Eben, um diesen (schon bei der Darstellung des Kaliumkupferchromates beobachteten) teilweisen Ersatz der Chromsäure durch Schwefelsäure zu vermeiden, wurden in vorliegender Arbeit nicht die Sulfate, sondern die Chloride der Metalle zur Darstellung der Chromate verwendet.

2. Zinkchlorid und Natriumchromat.

Sulfatfreie Natriumchromatlösung wurde durch Vermischen berechneter Mengen der Lösungen von reinem schwefelsäurefreien Chromtrioxyd und Natriumkarbonat dargestellt.

Die Lösung des Zinkchlorids wurde mit der des Natriumchromates *a)* im Volumverhältnisse 2 : 1, *b)* im Volumverhältnisse 1 : 2 gemischt. In beiden Fällen entstand ein sehr voluminöser gelber Niederschlag. Da wegen der schleimigen Beschaffenheit der Niederschläge an eine zur Ermittlung ihrer ursprünglichen Zusammensetzung hinreichend weitgehende Entfernung der Mutterlauge durch bloßes Aufstreichen auf porösen Ton nicht zu denken war, so wurden sie vor der Saugpumpe mit kaltem Wasser zehnmal unter jedesmaligem Vollgießen des Filters ausgewaschen. Die zuletzt ablaufenden

Waschwässer waren fast farblos. Nach dem Trocknen im Wasserbadtrockenschrank enthielt:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	ZnO	Na ₂ O	CrO ₃	ZnO	Na ₂ O	CrO ₃
<i>a</i>	67·33	0·08	21·18	1	0·002	0·255
<i>b</i>	68·17	0·22	19·80	1	0·004	0·237.

Eine dem Kaliumzinkchromat analoge Natriumverbindung entsteht also dabei nicht, sondern ein basisches Zinkchromat, welches mit dem aus Kaliumzinkchromat durch kochendes Wasser erhaltenen gleiche Zusammensetzung (4ZnO·CrO₃·3H₂O) besitzt, aber, getrocknet, nicht wie dieses ein lockeres Pulver, sondern eine hornartige Masse bildet.

3. Zinkchlorid und Ammoniumchromat.

Die zu den folgenden Versuchen angewendete Ammoniumchromatlösung wurde durch Vermischen berechneter Mengen von Lösungen reinen schwefelsäurefreien Chromtrioxydes mit Ammoniak bereitet.

Zinkchlorid gab damit einen dunkelgelben körnigen Niederschlag. Ein solcher Niederschlag aus zwei Volum Zinkchlorid- und ein Volum Chromatlösung wurde gleich nach der Fällung *a*) auf porösem Ton von der anhaltenden Mutterlauge möglichst befreit, *b*) auf dem Filter vor der Saugpumpe mit kaltem Wasser bis zur Entfernung der löslichen Chloride rasch ausgewaschen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Niederschläge ergab:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	ZnO	(NH ₄) ₂ O	CrO ₃	ZnO	(NH ₄) ₂ O	CrO ₃
für <i>a</i>	43·27	7·75	43·77	1	0·279	0·822
» <i>b</i>	51·22	5·24	36·37	1	0·159	0·577.

Der ausfallende Niederschlag ist also wieder eine Ammoniumverbindung trotz des großen Zinksalzüberschusses, der angewandt wurde. Schon kurze Berührung mit dem Waschwasser bedingt starke Zersetzung der Verbindung.

Ein durch Fällung von zwei Volum Ammoniumchromat- und ein Volum Zinkchloridlösung erhaltener *c*) durch porösen Ton, *d*) durch Auswaschen mit kaltem Wasser von der Mutterlauge getrennter Niederschlag enthielt, bei 100° getrocknet:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	ZnO	(NH ₄) ₂ O	CrO ₃	ZnO	(NH ₄) ₂ O	CrO ₃
<i>c</i>	37·40	11·74	48·29	1	0·489	1·050
<i>d</i>	37·27	11·64	47·65	1	0·486	1·042

Dieser aus Chromatüberschuß erhaltene, tief orangegelb gefärbte Niederschlag wird durch rasches Auswaschen mit kaltem Wasser nur wenig verändert. Er ist bedeutend reicher an Chromsäure und Ammonium als der mit Zinksalzüberschuß dargestellte.

Um festzustellen, ob auch hier bei längerer Berührung mit der Mutterlauge, so wie bei dem auf analoge Art dargestellten Kaliumzinkchromat, eine Änderung der Zusammensetzung eintritt, wurden *e*) mit Zinkchlorid, *f*) mit Ammoniumchromatüberschuß dargestellte Niederschläge erst drei Wochen nach der Fällung von der Mutterlauge durch Aufstreichen auf Ton möglichst befreit und ohne auszuwaschen getrocknet und analysiert. Es enthielt:

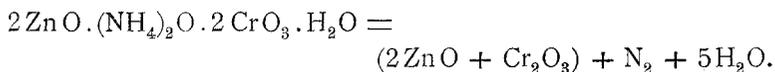
	Prozente			Molekularverhältnis		
	ZnO	(NH ₄) ₂ O	CrO ₃	ZnO	(NH ₄) ₂ O	CrO ₃
<i>e</i>	43·33	7·85	44·02	1	0·282	0·826
<i>f</i>	35·72	12·40	49·00	1	0·541	1·115

Die Änderung war geringfügig.

Das mikroskopische Bild der Niederschläge blieb während der Dauer des Versuches unverändert. Der mit Zinksalzüberschuß gefällte Niederschlag *e*) bestand aus mehr oder weniger trüben kugeligen Aggregaten und Trümmern solcher, der mit einem Überschuß von Ammoniumchromat dargestellte Niederschlag *f*) aus ganz klaren durchsichtigen dunkelgelben Kügelchen. Ob ersterer eine einheitliche Verbindung darstellt, ist zweifelhaft, eine einigermaßen wahrscheinliche Formel berechnet sich aus dem Ergebnisse der Analyse nicht, seine

Zusammensetzung entspricht auch nicht derjenigen der Kaliumverbindung, die auf gleiche Art erhalten worden. Letzterer aber dürfte nach dem Aussehen unter dem Mikroskope wohl eine einheitliche Verbindung sein, welcher, mit Rücksicht auf die Unvollständigkeit der Entfernung der Mutterlauge durch den porösen Ton, die Formel $2\text{ZnO} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beigelegt werden kann.

Bei stärkerem Erhitzen dieser Verbindung findet plötzliche Zersetzung statt, wobei ein schwarzgrauer, pulveriger, aus Zinkoxyd und Zinkchromit bestehender Rückstand verbleibt, der durch die heftige Gasentwicklung (Stickstoff und Wasserdampf) größtenteils verstäubt wird:



4. Cadmiumchlorid und Kaliumchromat.

Käuflich bezogenes, angeblich reines Cadmiumchlorid erwies sich stets als zinkhaltig. Zur Gewinnung eines zinkfreien Salzes wurde käufliches hellgelbes Cadmiumsulfid in heißer konzentrierter Salzsäure gelöst, die Lösung nach dem Verdünnen filtriert und mit einem großen Überschusse von reinem Ammoniumkarbonat gefällt. Nach längerer Digestion wurde das ausgefallene Cadmiumkarbonat abfiltriert, durch sorgfältiges Auswaschen von der zinkhaltigen Mutterlauge getrennt, getrocknet, durch Glühen in das Oxyd und dieses durch Salzsäure in das Chlorid übergeführt, welches zur Bereitung der Normallösungen diente.

Kaliumchromat gibt mit Cadmiumchlorid körnigkristallinische kanariengelbe Niederschläge. Wieder wurde ein Niederschlag aus zwei Volum Cadmiumchlorid- und ein Volum Kaliumchromatlösung *a)* durch porösen Ton, *b)* durch Auswaschen mit kaltem Wasser bis das Filtrat chlorfrei geworden, von der Mutterlauge getrennt und ebenso die Fällungen *c)* und *d)* aus ein Volum Cadmiumchlorid- und zwei Volum Kaliumchromatlösung behandelt. Nach dem Trocknen bei 100° enthielt:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	CdO	K ₂ O	CrO ₃	CdO	: K ₂ O	: CrO ₃
<i>a</i>	48·13	9·09	37·06	1	0·257	0·988
<i>b</i>	48·38	8·88	37·21	1	0·249	0·987
<i>c</i>	47·19	9·61	37·50	1	0·277	1·019
<i>d</i>	48·30	8·91	37·45	1	0·251	0·994.

Das ausgefallene Chromat ist wieder eine Kaliumverbindung, ihre Zusammensetzung entspricht, gleichgültig, ob bei der Bildung das Cadmiumsalz oder das Chromat im Überschusse vorhanden war, der Formel $4 \text{ CdO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4 \text{ CrO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$.

Preis und Raymann¹ stellten Kaliumcadmiumchromat durch Vermischen der Lösungen von 10 g kristallisiertem Cadmiumsulfat und 7·6 g Kaliumchromat, Abgießen der Mutterlauge vom kristallinisch gewordenen Niederschlage, einmaliges Abspülen mit kaltem Wasser, Pressen zwischen Filtrierpapier und Trocknen her. Sie geben ihm die Formel $3 \text{ CdO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{ CrO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$. Nach den bei der Darstellung der Chromate von Kupfer und Zink aus den Sulfaten gemachten Erfahrungen war es naheliegend, in einem so dargestellten Präparat einen Gehalt an Schwefelsäure zu vermuten, welche Vermutung eine Nachprüfung des Verfahrens wünschenswert erscheinen ließ.

Es wurden 10 g kristallisiertes Cadmiumsulfat $3 \text{ CdSO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ und 7·6 g Kaliumchromat in äquivalentnormaler Lösung gemischt, nach zwei Tagen der grobkörnige kristallinische Niederschlag zu gleichen Teilen *a*) auf gehärtetem Filter abfiltriert, abgesaugt und ohne Auswaschen auf porösen Ton gestrichen, *b*) vor der Saugpumpe auf dem Filter mit kaltem Wasser nur so lange gewaschen, bis das Filtrat sulfatfrei abließ. Die Analyse der getrockneten Präparate gab:

Prozente	für <i>a</i>	für <i>b</i>	berechnet für	
			$3 \text{ CdO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$,	$4 \text{ CdO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4 \cdot \text{CrO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$
CdO	48·13	48·34	46·20	48·36
K ₂ O	9·28	9·18	11·31	8·88
CrO ₃	36·37	36·36	36·01	37·71
SO ₃	—	1·02	0·00	0·00
H ₂ O	—	5·20	6·48	5·09.

¹ Sitzungsber. der k. böhm. Ges. der Wissenschaften, Prag, 1879, p. 512.

Demnach ist das aus Sulfat erhaltene Kaliumcadmiumchromat mit dem aus Chlorid dargestellten wohl identisch. Bei Anwendung äquivalenter Mengen beider Salze wird nur ein geringer Teil der Chromsäure durch Schwefelsäure vertreten. Ein von löslichen Sulfaten durch Auswaschen mit kaltem Wasser befreiter Niederschlag aus zwei Äquivalenten Cadmiumsulfat und ein Äquivalent Kaliumchromat enthielt neben 35.31% CrO_3 , 1.52% SO_3 .

Durch kochendes Wasser wird Kaliumcadmiumchromat viel langsamer zersetzt als Kaliumzinkchromat. Ein aus 50 cm^3 Cadmiumchlorid- und 50 cm^3 Kaliumchromatlösung dargestellter Niederschlag wurde drei Tage lang auf kochendem Wasserbade mit je 250 cm^3 Wasser vierundzwanzigmal, also im ganzen mit 6 l Wasser, durch Dekantation ausgewaschen. Die ersten tiefgelben Dekantate enthielten Kaliumbichromat, die späteren blaßgelben nicht, alle aber waren cadmiumhaltig. Zum Schlusse konnte ein Schwächerwerden der Gelbfärbung der aufeinanderfolgenden Dekantate nicht mehr wahrgenommen werden, so daß es den Anschein hatte, als ob das zurückbleibende kaliumfreie basische Cadmiumchromat als solches in kleiner Menge unzersetzt in Lösung ginge. Das Auswaschen wurde darum unterbrochen. Der ungelöste Rückstand, der nach dem Trocknen ein zitronengelbes lockeres Pulver bildete, enthielt:

Prozente			Molekularverhältnis				
CdO	CrO ₃	H ₂ O (a. d. Diff.)	CdO	:	CrO ₃	:	H ₂ O
67.04	23.00	9.96	1		0.44		1.06

und gab 84.53% Glührückstand (CdO und Cr_2O_3).

100 cm^3 des filtrierten letzten Dekantates enthielten 0.005 g CrO_3 und gaben 0.0085 g Glührückstand. Auf dieselbe Menge Glührückstand kommt also im Dekantat eine bedeutend größere Menge Chromsäure als im Ungelösten, woraus hervorgeht, daß das basische Cadmiumchromat nicht unverändert, sondern unter Abspaltung von Chromsäure in Lösung geht. Die Ableitung einer Formel für dasselbe aus obiger Analyse ist untunlich, da die zum Schluß sehr langsam verlaufende Zersetzung durch Wasser nicht zu Ende geführt worden. Die

Verschiedenheit der von Freese (a. a. O.) und Malaguti und Sarzeau¹ für das auf gleiche Weise dargestellte basische Cadmiumchromat angegebenen Formeln $2\text{CdO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, beziehungsweise $5\text{CdO} \cdot 2\text{CrO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ist jedenfalls durch eine verschieden lange Dauer der Einwirkung kochenden Wassers bei ihren Versuchen zu erklären.

Die im Vergleich mit Zinkchromat weit größere Beständigkeit des Cadmiumchromates zeigt sich auch bei starkem Glühen. Kaliumcadmiumchromat gibt dabei eine Schmelze von schmutziggrüner Färbung. Während Wasser aus dem Glührückstande der Zinkverbindung das gesamte Kalium als normales Chromat mit Leichtigkeit auszieht und einen von Chromat freien Rückstand hinterläßt, wirkt es auf den Glührückstand der Cadmiumverbindung nur schwierig ein, es geht dabei sowohl Kalium als auch Cadmium als Chromat in Lösung. Der ungelöst bleibende Teil gibt mit verdünnter Schwefelsäure, unter Zurücklassung von grünem Chromoxyd, eine gelbe chromathaltige Lösung.

5. Cadmiumchlorid und Natriumchromat.

Beim Vermischen der Lösungen von Cadmiumchlorid und Natriumchromat bei gewöhnlicher Temperatur entsteht nur eine geringe Menge eines blaßgelben, anfangs flockigen, bald aber körnig werdenden Niederschlages, während die Hauptmenge des Cadmiums in Lösung bleibt.

Durch Vermischen von Cadmiumchlorid- mit Natriumchromatlösung im Volumverhältnisse *a*) 2 : 1 und *b*) 1 : 2 wurden zwei Niederschläge dargestellt, die nach 24 Stunden abfiltriert, abgesaugt und ungewaschen auf dem Filter trocknen gelassen wurden. Ein drittes Präparat *c*) wurde durch rasches Auswaschen des ersten mit kaltem Wasser bereitet. Es enthält:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	CdO	Na ₂ O	CrO ₃	CdO	Na ₂ O	CrO ₃
<i>a</i>	66·41	1·33	8·07	1	0·041	0·156
<i>b</i>	61·18	1·95	12·62	1	0·065	0·265
<i>c</i>	69·97	0·00	4·25	1	0	0·077.

¹ Annales de Chimie et de Physique [3], 9, p. 431.

Die Analysen zeigen, daß eine Natriumverbindung nicht entsteht. Der Niederschlag ist ein stark basisches Cadmiumchromat, welches beim Auswaschen leicht Chromsäure verliert. Der an der Luft getrocknete, ganz blaß schwefelgelbe lockere Niederschlag *c*) enthielt Cadmiumkarbonat, muß also ursprünglich neben basischem Chromat schon freies Cadmiumhydroxyd enthalten haben, welches aus der Luft Kohlendioxyd aufnehmen konnte; außerdem war er durch geringe Mengen basischen Cadmiumchlorides (1·02% Cl) verunreinigt.

Die klaren orangegelben Filtrate von der Bereitung der Niederschläge geben beim Erhitzen einen starken gelben, flockigen Niederschlag, der beim Abkühlen und Durchschütteln allmählich wieder in Lösung geht. Um das Verhalten des Natriumchromates mit dem des Kaliumchromates gegen Cadmiumchlorid bei höherer Temperatur zu vergleichen wurden 50 *cm*³ Cadmiumchlorid- und 50 *cm*³ Natriumchromatlösung heiß gemischt und auf kochendem Wasserbad wieder drei Tage lang mit je 250 *cm*³ heißen Wassers 24mal durch Dekantation ausgewaschen. Auch dabei konnte zum Schluß ein Schwächerwerden der Gelbfärbung der aufeinanderfolgenden Dekantate nicht mehr wahrgenommen werden. Der ungelöste Rückstand war getrocknet, heller gelb und viel lockerer als der mit Kaliumchromat dargestellte; er enthielt:

Prozente			Molekularverhältnis				
CdO	CrO ₃	H ₂ O (a d. Diff.)	CdO	:	CrO ₃	:	H ₂ O
68·17	18·18	13·65	1		0·342		1·428

und gab 82% Glührückstand (CdO und Cr₂O₃). Daß dieses stärkerbasische wasserreichere Cadmiumchromat noch nicht das Endprodukt der Einwirkung kochenden Wassers auf die ursprüngliche Fällung darstellt, ergab die Untersuchung des letzten Dekantates. 100 *cm*³ davon gaben 0·0092 g Glührückstand und enthielten 0·0058 g CrO₃; es war somit relativ chromsäurereicher als das Ungelöste. Von der Aufstellung einer Formel für dieses basische Salz ist deshalb wieder abzusehen.

6. Cadmiumchlorid und Ammoniumchromat.

Beim Vermischen der Lösungen von Cadmiumchlorid und Ammoniumchromat bleibt die Flüssigkeit anfangs klar, bald aber beginnt die Ausscheidung eines dunkelgelben kristallinischen Niederschlages. Unter dem Mikroskop zeigt sich, daß er aus schiefwinkeligen kurzen Prismen besteht, die namentlich bei den mit Cadmiumchloridüberschuß erhaltenen Fällungen klar und durchsichtig, schön und regelmäßig entwickelt sind.

Ein Niederschlag *a*) und zwei Volum Cadmiumchlorid- und ein Volum Ammoniumchromatlösung wurde 24 Stunden nach der Fällung abfiltriert und durch Aufstreichen auf porösen Ton von der Hauptmenge der anhaftenden Mutterlauge getrennt, ein ebenso dargestellter Niederschlag *b*) mit kaltem Wasser auf dem Filter ausgewaschen, bis das Filtrat chlorfrei geworden, ein dritter Niederschlag *c*) aus ein Volum Cadmiumchlorid- und zwei Volum Chromatlösung ohne Auswaschen auf Ton gestrichen. Nach dem Trocknen bei 100° enthielt:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	CdO	(NH ₄) ₂ O	CrO ₃	CdO	:(NH ₄) ₂ O	: CrO ₃
<i>a</i>	50·32	5·33	38·11	1	0·261	0·972
<i>b</i>	50·34	5·30	38·25	1	0·259	0·975
<i>c</i>	49·86	5·52	39·11	1	0·273	1·010.

Das ausgefallene Chromat ist also wieder eine Ammoniumverbindung. Seine Zusammensetzung ist unabhängig davon, ob die Bildung im Cadmiumsalz- oder Chromatüberschuß stattfindet. Durch schnelles Auswaschen mit kaltem Wasser wird die Zusammensetzung des Niederschlages kaum geändert, sie entspricht der Formel 4CdO·(NH₄)₂O·4CrO₃·3H₂O.

Bei andauernder Behandlung des Niederschlages mit kochendem Wasser, die genau so ausgeführt worden, wie oben beschrieben, zeigte sich dieselbe Erscheinung, wie bei den mit Kalium- und Natriumchromat aus Cadmiumchlorid erhaltenen Fällungen, die Abnahme der Gelbfärbung der aufeinanderfolgenden Auszüge ward immer geringer, das schließlich ungelöst gebliebene ammoniumfreie basische Cadmiumchromat enthielt:

Prozente			Molekularverhältnis		
CdO	CrO ₃	H ₂ O (a. d. Diff.)	CdO	: CrO ₃	: H ₂ O
67·00	23·40	9·60	1	0·448	1·02.

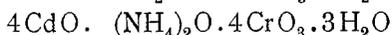
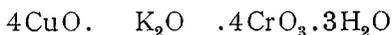
Beim Glühen hinterläßt das Ammoniumcadmiumchromat einen grünlich graubraunen Rückstand, der Cadmiumoxyd und Chromoxyd enthält; Verstäubung tritt dabei nicht ein.

Alle in dieser und der eingangs erwähnten Arbeit bei der Fällung der Chloride von Kupfer, Zink und Cadmium mit Alkalichromaten gemachten Beobachtungen kurz zusammenfassend, läßt sich sagen:

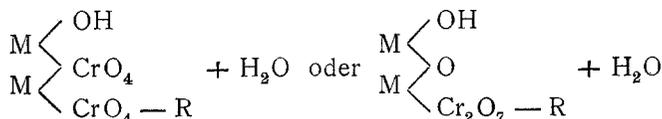
1. Natriumchromat fällt natriumfreie basische Chromate, Kalium- und Ammoniumchromat hingegen geben Kalium-, beziehungsweise Ammoniumdoppelchromate.

2. Die Zusammensetzung der Niederschläge ist im allgemeinen verschieden, je nachdem ein Überschuß des Schwermetallsalzes oder des Alkalichromates angewendet wird. Eine Ausnahme machen die Cadmiumdoppelchromate.

3. Beständiger sind zumeist die mit einem Überschuß des Schwermetalles erhaltenen Verbindungen. Von diesen zeigen die Salze

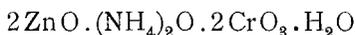


analoge Zusammensetzung, man kann sie als basische Salze der Monochromsäure H₂CrO₄, oder auch der Bichromsäure H₂Cr₂O₇ auffassen:

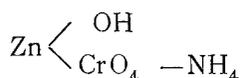


(M bedeute das zweiwertige Schwermetall, R das einwertige Alkalimetall).

4. Die mit Chromatüberschuß erhaltenen Fällungen zeigen meist eine von der Konzentration der verwendeten Lösungen abhängige Zusammensetzung und sind leichter veränderlich. Nur bei Zink ist der mit einem Überschuß von Ammoniumchromat gefällte Niederschlag beständiger, als der mit Zinkchloridüberschuß erhaltene und konnte für ihn die Formel



oder



aufgestellt werden.

5. Alle diese Chromate werden durch Wasser zersetzt. Das Endprodukt der Einwirkung des Wassers ist bei den Chromaten des Kupfers $\text{CuCrO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$, bei denen des Zinkes $\text{ZnCrO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$, bei Cadmiumchromat wurde es noch nicht erreicht wegen der langen Zeit, welche die vollständige Zersetzung beansprucht.

Die in oben angeführten Beleganalysen gegebenen Zahlen wurden in folgender Art gewonnen:

Chromsäurebestimmung. Etwa 0.1 g des Chromates wurde in einem abgekühlten Gemisch von 2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und 50 cm³ Wasser in einem mit eingeschliffenem Glasstöpsel verschließbaren Fläschchen gelöst, 1 g Jodkalium zugesetzt, das Fläschchen verschlossen, nach zehn Minuten mit ausgekochtem und wieder abgekühltem Wasser auf etwa 300 cm³ verdünnt und das ausgeschiedene Jod mit Zehntelnormalthiosulfatlösung, unter Verwendung löslicher Stärke als Indikator, titriert.

Zinkbestimmung. Etwa 1 g der Substanz wurde im Platintiegel über blaugrüner Bunsenflamme bis zur Gewichtskonstanz geglüht, der Glührückstand mit heißem Wasser ausgezogen, solange noch Alkalichromat in Lösung ging, die Lösung verdampft und der Trockenrückstand gewogen. Durch Abzug des wasserlöslichen Teiles und einer dem vorherbestimmten Chromsäuregehalt entsprechenden Menge Chromoxyd vom

Glührückstand wurde die Menge des Zinkoxydes gefunden. Der Glührückstand des Ammoniumzinkchromates konnte wegen starken Verstäubens, welches auch bei vorsichtigstem Erhitzen eintrat, nicht unmittelbar bestimmt werden. Durch vorheriges Zumischen einer gewogenen Menge Zinkoxyd, Durchfeuchten mit Wasser und darauffolgendes Trocknen und Glühen ließ sich die Verstäubung vermeiden. Kontrollbestimmungen, bei welchen die Trennung des Zinkes vom Chrom durch Schmelzen mit Soda und Salpeter vorgenommen wurde, gaben für den Zinkgehalt die gleichen Werte, wurden aber wegen der starken Abnützung der Platintiegel durch die Schmelze nicht jedesmal ausgeführt.

Cadmiumbestimmung. Etwa 1 g des Chromates wurde mit 2 cm^3 Wasser und 2 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure durchfeuchtet, im bedeckten Becherglas langsam Alkohol zugeköpft, mit heißem Wasser auf 100 cm^3 verdünnt und bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das ausgefällte Cadmiumsulfid wurde nach der von Treadwell¹ beschriebenen Art in wasserfreies Cadmiumsulfat übergeführt und als solches gewogen.

Bestimmung von Kalium oder Natrium. Die salzsaure Lösung des Chromates wurde mit Alkohol reduziert, Cadmium durch Schwefelwasserstoff, Zink und Chrom durch Schwefelammonium ausgefällt. Das eingedampfte Filtrat wurde nach Verjagung des Salmiaks mit Schwefelsäure abgeraucht und die zurückbleibenden wasserfreien Alkalisulfate gewogen.

Ammoniumbestimmung. Aus der Lösung der Chromate in verdünnter Schwefelsäure wurde durch Kochen mit überschüssigem Ätzkali nach der von Reinitzer² beschriebenen, ebenso einfachen als zuverlässigen Arbeitsweise Ammoniak ausgetrieben und nach der jodometrischen Methode³ bestimmt.

Die Untersuchung über das Verhalten der Alkalichromate gegen die Schwermetallchloride wird fortgesetzt.

¹ Lehrbuch der analytischen Chemie, 2. Auflage, 2. Bd., p. 130.

² Zeitschrift für angewandte Chemie, 1894, p. 574.

³ Zeitschrift für angewandte Chemie, 1890, p. 353.
