

Die Löslichkeit des Chromoxyds

von

Milorad Z. Jovitschitsch.

Aus dem Laboratorium der Bergbau-Akademie in Belgrad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1908.)

Wie bekannt, ist das stark geglühte Chromoxyd unlöslich in Säuren; so steht es wenigstens in allen Lehrbüchern. Auch in neuesten Mitteilungen darüber, bis zum Jahre 1907, fand ich diese Behauptung nicht widerlegt, sondern es wird manchmal nur die vollständige durch »fast« vollständige Unlöslichkeit ersetzt. Indessen jenes Chromoxyd, welches aus dem Chrom des Chromitits erhalten wird, verhält sich nicht so. Es löst sich in Salpetersäure auf.

Diese Erscheinung im Zusammenhang mit der konstatierten Löslichkeit des Chromhydrats in Ammoniak sowie die Darstellung eines luftbeständigen Nitrats, dessen Analyse auf die Formel eines bis jetzt unbekanntes neutralen Chromnitrats stimmte, veranlaßten mich zum Vergleich dieser Reaktionen mit dem Chrom aus den Chromaten und Bichromaten; ich konnte dabei nur dasselbe bestätigen. Über die Löslichkeit des Chromhydrats in Ammoniak, worüber schon Werner vor einigen Jahren Interessantes mitgeteilt hat, werde ich später berichten. An dieser Stelle möchte ich einiges über jene zwei anderen neuen Eigenschaften des Chroms mitteilen.

Um ganz reines Chromoxyd zu erhalten, strebte ich, vollkommen reines Chromhydrat aus dem Chromitit darzustellen. Die daraus durch Glühen mit Kalk und Alkalicarbonaten gewonnene Masse wurde mit heißem Wasser ausgelaut, dieses abfiltriert und in die klare Lösung Schwefelwasserstoff ein-

geleitet. Der rein grüne Niederschlag wurde abgesaugt und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis alle Alkali- und Erdalkalisalze entfernt waren, dann bei 100° getrocknet, zuerst gelinde, später stärker über einem Bunsen'schen Brenner geglüht und schließlich über einem Gebläse noch 10 bis 15 Minuten lang.

Das dunkelgrüne Oxyd, feingepulvert und mit ein paar Tropfen Wasser befeuchtet, wurde anfangs mit einigen Kubikzentimetern rauchender Salpetersäure auf der Asbestplatte in einem kleinen Becherglas erwärmt und, als die braunen Dämpfe aufhörten, gewöhnliche konzentrierte Salpetersäure zugesetzt (das Aufkochen hilft gar nichts; im Gegenteil dampft die Säure ohne Wirkung ab). Schon nach 15 Minuten beobachtet man die Säure sich grünlich färben. Wenn der größte Teil derselben fort ist, gießt man die dunkelgrün gefärbte Säure ab und eine frische Portion konzentrierter Säure zu und setzt das gelinde Erwärmen fort, bis die Säure wieder dunkelgrün geworden ist, gießt wieder ab und frische Säure zu und verfährt so, bis fast alles Chromoxyd in Lösung gegangen ist. Von 2.85 g stark geglühtem Chromoxyd sind auf diese Weise während ungefähr 10 Stunden 2.585 g gelöst worden. Der Rest, 0.265 g , zeigte sich sehr widerstandsfähig und ging bei weiterem Digerieren mit Salpetersäure nur noch spurenweise in die Lösung über.

Ein anderes Mal ging aus 0.815 g Chromoxyd bis auf 0.043 g alles in Lösung. Ich machte viele Versuche, wobei die angewendete Menge des Chromoxyds und das Nichtgelöste nicht abgewogen wurden, bei diesen zwei quantitativ ausgeführten Versuchen aber springen die fast gleichgroß unlöslich gebliebenen Mengen in die Augen. Und wenn das durch Schwefelwasserstoff erhaltene Hydrat nichts anderes als Chromhydrat ist, so ist vorläufig unerklärlich, warum alles Chromoxyd nicht in Lösung übergeht. Diese Sache werde ich weiter verfolgen, Chromoxyd aber wird künftighin durch die Lehrbücher nicht als in Säuren unlöslicher Körper geführt werden.

Die stark saure Lösung des Chromoxyds ist zuerst auf der Asbestplatte eingeeengt und schließlich auf dem Wasserbad so lange erwärmt worden, bis der Geruch nach Salpetersäure fast verschwunden ist. Die zurückbleibende dunkelbraun gefärbte, zähe Masse zieht an der Luft stark Feuchtigkeit an. Wenn man

sie aber, solange sie noch trocken ist, in absolutem Alkohol auflöst und auf dem Wasserbad diesen langsam verdunsten läßt, so bleibt eine grüne, an der Luft sich nur wenig ändernde Kruste zurück. Durch nochmaliges Auflösen in absolutem Alkohol und Verdampfen resultiert eine grüne, krystallinische Masse von starkem Glanze, als wenn sie mit Lack überzogen worden wäre. Aus heißem Wasser läßt sie sich umkrystallisieren.

Beim Erwärmen auf dem Platinblech entweichen Stickstoffdämpfe, was auf die Anwesenheit von Nitrogruppen schließen läßt. Bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, gelangten sie zur Analyse. Ihr Chromoxydgehalt stimmte aber nicht ganz gut auf die Formel eines neutralen Chrominitrats



I. 0·261 g Substanz ergaben 0·1334 g Cr₂O₃ oder 50·940/0.

II. 0·3098 g Substanz ergaben 0·1601 g Cr₂O₃ oder 51·72 statt 52·920/0.

Der geringer gefundene Gehalt an Chromoxyd ist vielleicht in der noch vorhandenen Feuchtigkeit der Krystalle zu suchen, da sie, um 1 bis 2 Grade über 100° erhitzt, an Gewicht verlieren. Andererseits können sie durch Acetate und Oxalate verunreinigt sein, welche ihr Entstehen der Reaktion zwischen der zurückgebliebenen Salpetersäure und Alkohol verdanken können. Diese Erwägung veranlaßte mich, die Mutterlauge des durch Ammoniak ausgefällten Chromihydrats bis zur Trockene einzudampfen. Außer Ammonsalzen war nichts anderes vorhanden. Ammonnitrat ist nachgewiesen, aber neben dem Stickstoffmonoxyd bildet sich beim Erhitzen noch ein entzündbares Gas, wahrscheinlich Methan oder Kohlenoxyd, was auf die Anwesenheit von Acetaten und Oxalaten schließen läßt, also auf Verunreinigung der Nitratkrystalle. Dies bleibt noch quantitativ festzustellen.

Die Krystalle sind licht- und luftbeständig, nämlich sie ziehen die Luftfeuchtigkeit an, ohne aber wie alle bekannten Nitrate zu zerfließen; dabei werden sie nur dunkler grün.

0·4508 g waren, bei 100° bis zu konstantem Gewicht getrocknet, auf einem Uhrglas mit Trichter bedeckt, der

Luftwirkung, ebenfalls bis zum konstanten Gewicht, ausgesetzt. Anfangs nahm das Gewicht rasch zu und später immer langsamer, so daß erst nach 12 Tagen die Sättigung mit Wasserdampf eintrat und das Gewicht auf $0\cdot5292\text{ g}$ stieg oder $17\cdot39\%$. Ebenso waren die obigen $0\cdot261\text{ g}$ vor der Analyse der Luft ausgesetzt, wo sie während 11 Tagen das konstante Gewicht von $0\cdot3074\text{ g}$ erreichten oder $17\cdot35\%$ statt $17\cdot46\%$, wie viel die Formel $\text{Cr}_2(\text{ONO}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ erfordert.

Es ist nicht ohne Interesse, zu erwähnen, daß das Chromoxyd daraus über Hydrat erhalten, nicht in gepulvertem, sondern in einem krystallähnlichen Zustand von brauner Farbe erhalten wird. Ebenso ist dasjenige durch direktes Glühen des Nitrats erhaltene Chromoxyd angeblich krystallinisch von schwach grünlichem Reflex.
