

Die Nitrate des Chroms und Aluminiums

von

Milorad Z. Jovitschitsch.

Aus dem Laboratorium der Bergbauabteilung in Belgrad.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1911.)

Daß sich Chromoxyd durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure in dieser auflöst, ist schon mitgeteilt worden.¹ Die Löslichkeit schien aber nicht vollständig zu sein. Es blieben immerhin bei der auch längere Zeit anhaltenden Behandlung einige Reste unaufgelöst, was mich veranlaßte den Grund dafür zu suchen. Ich fand nicht nur, daß dabei sich Chromoxyd vollständig in Lösung bringen läßt, sondern auch die Reaktionszeit bedeutend abgekürzt werden kann. Es entsteht ein in prachtvollen dunkelbraun gefärbten, großen Krystallen ausgebildetes, neutrales Hexanitrat. Es geht auf ganz dieselbe Weise beim Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure auch das Aluminiumoxyd in Lösung über, während der in der Natur vorkommende Korund unverändert bleibt.

Ich vermutete anfangs, indem man der Säurekonzentration keine besondere Rücksicht schenkte, daß den dabei entstandenen Nitraten auf Grund der Stickstoffoxyd- und Chromoxyd-, beziehungsweise Aluminiumoxydbestimmungen, die Formeln der in der Literatur schon bekannten 18 Moleküle Krystallwasser enthaltenden Nitrate zukommt. Da der Unterschied zwischen diesen und meinen, besonders was die Luft-

¹ Sitzungsber. der Akademie, Bd. CXVII, Abt. II, p. 821.

beständigkeit anbelangt, ein großer war, hoffte ich die Verschiedenheiten beider damit zu erklären, daß ich den letzteren einen Wassergehalt von 16 Molekülen zuschrieb, indem die oben gefundenen analytischen Werte mit den Formeln $\text{Cr}_2(\text{NO}_3)_6 + 16 \text{H}_2\text{O}$, beziehungsweise $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_6 + 16$ ebenfalls in Einklang gebracht werden konnten.¹ Selbstverständlich war dieser Schluß nur eine Vermutung, welche durch direkte Wasserbestimmung noch festgestellt werden sollte. Dieser stellten sich aber einige Schwierigkeiten entgegen, welche schließlich beseitigt wurden und man gelangte so zu dem Ergebnis, daß die neuen Nitrate mit 15 Molekülen Wasser krystallisieren.

Neben der Säurekonzentration spielt die Luftfeuchtigkeit eine nicht unbedeutende Rolle bei der Ausscheidung von Krystallen. Wie bekannt entstehen die bekannten an der Luft unbeständigen Nitrate bei der Auflösung von Hydraten in gewöhnlicher Salpetersäure. Es ist also möglich, daß bei der Auflösung der Oxyde in konzentrierter Salpetersäure, unbeachtet das spezifische Gewicht, auch solche, 18 Moleküle Wasser enthaltende Nitrate sich bilden. Andererseits werden bei der Nichtbeachtung von Luftfeuchtigkeitsgraden auch die mit 15 Molekülen H_2O unbeständig.

Die bekannten und die neuen Nitrate stellen sich zueinander wie die Chromsulfate. Wie erinnerlich existiert ein 18 Moleküle und ein anderes 15 Moleküle Krystallwasser enthaltendes Sulfat, welche ineinander durch Verlust, beziehungsweise Anziehung von Wasser ebensowenig übergehen können, wie die Nitrate. Die Natur des Lösungsmittels allein beeinflusst die Bildung der einen oder anderen Art.

Chrominitrat $\text{Cr}_2(\text{NO}_3)_6 + 15 \text{H}_2\text{O}$.

Statt, wie angegeben, während 10 Stunden stark geglühtes, fein gepulvertes Chromoxyd über einer Asbestplatte, erhitze ich es in einem zugeschmolzenen Rohre, und zwar in einem Trockenkästchen, da ein sehr geringer Druck infolge der Verdichtung im oberen kalten Teile des Rohres der dabei sich

¹ Proceeding of the Seventh International Congress. Sektion II, p. 58.

bildenden roten Dämpfe vorhanden ist, auf 160° anderthalb Stunden lang. Ist die Salpetersäure nicht von höchstem spezifischen Gewicht, so bildet sich ein Gemisch von Nitraten mit 18 und 15 Molekülen Wasser. Verwendet man dagegen die Säure vom spezifischen Gewicht 1·4 (am besten auf 0·1 g Substanz 1 cm^3 Säure), so geht alles in eine grünbraune bis rotbraune Lösung über, aus welcher nach einigen Tagen prachtvolle, oft groß ausgebildete, in durchfallendem Lichte rot und in dem reflektierten dunkelbraun gefärbte Prismen eines neutralen Hexanitrates mit 15 Molekülen Wasser sich ausscheiden.

Die Krystalle, welche durch Abpressen zwischen Papier leicht von der Säure befreit werden, sind an der Luft beständig, sogar sehr beständig, falls die Luftfeuchtigkeit nicht allzu groß ist. Nach näheren Untersuchungen darüber stellte sich heraus, daß sie monatelang unverändert im Gewichte an der Luft stehen können, wenn in einem Kubikmeter deren Gehalt an Feuchtigkeit nicht über 6·5 mg hinausgeht. Etwas über 7 mg fangen sie sich schon an zu ändern; bei 9 mg merkt man an den Krystallflächen kleine Tröpfchen und bei 12 mg zerfließen sie vollständig. Deshalb ist die Winterszeit zu ihrer Darstellung vorteilhafter als irgendeine andere.

An der Luft bis zum konstanten Gewicht getrocknet, gelangten sie zur Analyse.

0·2792 g ergaben (über Chromhydrat) 0·0563 g Cr_2O_3 oder 20·16% statt 20·39, wieviel die Formel $Cr_2(NO_3)_6 + 15 H_2O$ erfordert.

Die Bestimmung des Stickstoffes wurde in Form von NO, nach der bekannten Methode mittels Ferrochlorid und starker Salzsäure ausgeführt.

0·1537 g ergaben 30·8 cm^3 NO bei $b = 754$ mm und $t = 21^\circ$ oder 24·26% statt 24·09 für die obige Formel.

0·1518 g ergaben 29·2 cm^3 NO bei $b = 759$ mm und $t = 19^\circ$ oder 23·86%.

Der Wasserbestimmung stellten sich einige Schwierigkeiten entgegen. Beim Trocknen bis 100° geht mit dem Wasser etwas Salpetersäure fort. Im Exsikkator über KOH geschieht dasselbe. Ebenfalls über $CaCl_2$ wenn auch nicht in dem Maße; man übersieht oft den Moment, wo alles ohne Nachteil für die Salpetersäure dabei zu verlierende Wasser fort ist, denn erst

nach Fortgang einer bestimmten Anzahl von Wassermolekülen fängt der Verlust an der Säure an. Solange die Krystalle ihre 6 Moleküle Wasser nicht verloren haben, wird keine Säure mitgerissen. Erst nach dieser Zeit, während welcher die rotbraunen Prismen ganz grau geworden sind, ist eine Gefahr dafür vorhanden. Wenn dies eingetreten, ist das konstante Gewicht erreicht, welches einige Stunden (5 bis 6) anhält, nachher geht mit dem Wasser auch die Säure mit, welche an dem Geruche deutlich zu erkennen ist. Bevor noch dieser zum Vorschein kommt, wird der Moment an dem Erscheinen sehr kleiner grünlicher Tröpfchen an der grauen Oberfläche der Krystalle erkenntlich, ein Zeichen, daß es höchste Zeit, mit dem Trocknen aufzuhören. Noch vorteilhafter als über CaCl_2 ist das Trocknen über Schwefelsäure.

I. 0·3769 g erreichten nach fünf Tagen das konstante Gewicht. Bei dieser Probe gebe ich auch das sukzessive Abnehmen an:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
8·9215—8·5446 = 0·3769, 8·9043, 8·8843, 8·871, 8·868, 8·8669, 8·8664.					

Der Wasserverlust beträgt 0·0551 g oder 14·61 $\frac{0}{10}$, statt 14·45 $\frac{0}{10}$, was einem Verlust von 6 Molekülen Wasser entspricht.

II. 0·1997 g erreichten nach dem sechsten Tage das konstante Gewicht. Der Verlust betrug 0·029 g oder 14·52 $\frac{0}{10}$.

Andere Probe. III. 0·2907 g ergaben in vier Tagen den Verlust von 0·0418 g oder 14·39 $\frac{0}{10}$. Sämtliche Proben über Schwefelsäure getrocknet.

IV. 0·695 g ergaben in sieben Tagen über CaCl_2 getrocknet, den Verlust von 0·105 g oder 15·10 $\frac{0}{10}$.

Aus diesen analytischen Resultaten folgt unzweifelhaft: daß bei der Auflösung von stark geglühtem Cr_2O_3 in konzentrierter Salpetersäure, spezifisches Gewicht 1·4, das neutrale Hexanitrat, mit 15 Molekülen H_2O sich bildet, sowie daß dieses beim Trocknen in ein Hexanitrat mit 9 Molekülen H_2O übergeht.

Setzt man das Trocknen noch weiter fort, so erreicht man kein zweites konstantes Gewicht, indem sich, aller Wahrscheinlichkeit nach, basische Nitrate bilden; die graue Farbe verschwindet und eine hellgrüne tritt auf, der Geruch an Salpetersäure wird immer stärker und die Krystalle haben das Aussehen wie diejenigen, welche im Begriffe sind zu zerfließen.

Sie lösen sich ebenso wie die ursprünglichen in Wasser und Alkohol sehr leicht auf.

Die Krystalle sind krystallographisch untersucht, da sie ganz regulär ausgebildete Formen aufweisen. Hier sind ihre im Mineralogischen Institut der hiesigen Universität durch Herrn Prof. Uroševitsch und Stefanovitsch ausgeführte Bestimmungen.

Krystallisiert monoklynsch.

$$a : b : c = 1.4250 : 1 : 1.1158, \beta = 93^\circ 10'.$$

Gewöhnliche Kombination $a \{100\}$, $p \{111\}$ und $p_1 \{\bar{1}11\}$, wo das a dominierend ist, infolgedessen die Krystalle das Aus-

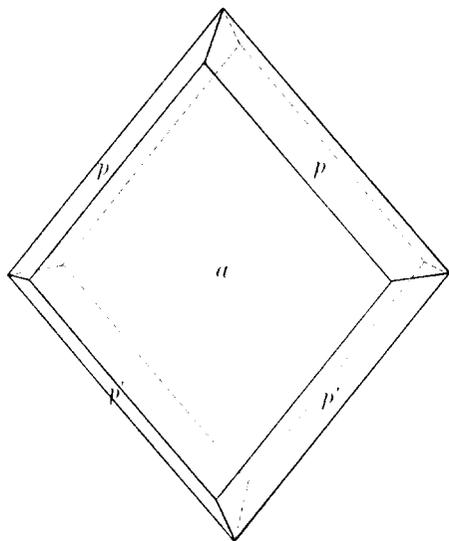


Fig. 1.

sehen der rhombischen Tafeln erhalten (Fig. 1). Etwas dicker sind die Krystalle, an welchen die Formen:

$$m \{110\}, b \{010\}, c \{001\}, o \{211\}, v \{101\} \text{ und } q \{011\}$$

entwickelt sind, bei dieser aber kommt das a ebenfalls am besten zum Vorschein (Fig. 2).

Obwohl die Luftfeuchtigkeit¹ während der Zeit dieser Bestimmungen etwas zu wünschen übrig ließ, wobei die Flächen

¹ Die Krystalle wurden anfangs Frühlings untersucht.

weniger gute Reflexe zeigten, stimmen die für einzelne Winkel gefundenen mit den ausgerechneten Werten ziemlich gut überein. So ergab:

	Ausgerechnet:	Gefunden:
$a : p = (100) : (111) =$	—	$39^{\circ} 40'$
$p : p = (111) : (111) =$	—	$80^{\circ} 00'$
$a : m = (100) : (110) =$	—	$54^{\circ} 50'$
$a : p_1 = (\bar{1}00) : (111) =$	$65^{\circ} 5'$	$65^{\circ} 16'$
$a : q = (100) : (011) =$	$85^{\circ} 39'$	$85^{\circ} 20'$
$a : v = (\bar{1}00) : (\bar{1}01) =$	$55^{\circ} 10'$	$56^{\circ} 00'$
$a : o = (100) : (211) =$	$41^{\circ} 59'$	$42^{\circ} 30'$

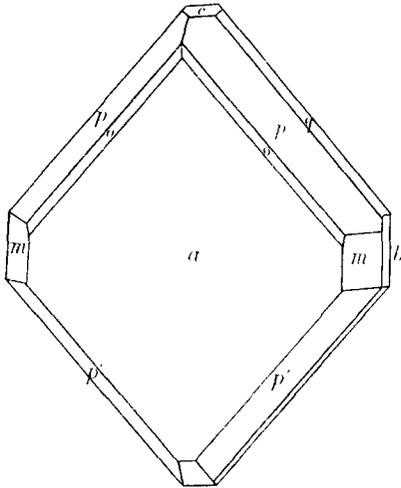


Fig. 2.

Die Krystalle zeigen keine Spaltbarkeit. In gewöhnlichem Lichte gesehen, erscheinen sie dunkel, in durchgelassenem dagegen: dickere Krystalle rot und dünnere blau, ganz dünne Platten sind farblos. Sie zeigen Polychroismus, deren Farben aber infolge ihrer Abhängigkeit von der Krystallgröße nicht festgestellt werden konnten. Das double Brechvermögen ist negativ. Der Winkel der optischen Achsen ist klein, ihre Fläche ist das Orthopinakoid und die scharfe Bisektrix deckt sich mit der Achse b .

Durch Einwirkung von ausgekochter rauchender Salpetersäure war zu erwarten, daß ein Nitrat mit noch geringerer Anzahl von Wassermolekülen entstehen wird. Tatsächlich löst sich das stark geglühte Chromoxyd auch in solcher Säure auf, nur schwieriger und im Verhältnis von 0.1 g Substanz zu 1.5 cm³ Säure. Die erhaltene Lösung ist von rein dunkelblauer Farbe und dieser Umstand läßt schon auf einen anderen, zweifelsohne geringeren Wassergehalt schließen. Leider konnte die Lösung nicht zur Krystallisation gebracht werden. Durch Eindampfen auf dem Wasserbade entsteht ein dicker Syrup und durch wochenlanges Stehen an der Luft, noch eher durch Einwerfen von Krystallen des obigen Hexanitrates, scheiden sich einige wenige nach einiger Zeit wieder verschwindende Krystalle aus, deren Farbe bedeutend heller als die der schon beschriebenen ist. Aber auf Grund der mit Aluminiumoxyd und rauchender Salpetersäure gewonnenen Krystalle ist man berechtigt zu schließen, daß dabei wirklich Chromnitate mit weniger als 15 Molekülen H₂O gebildet werden.

Hexachrominitrat mit 9 Molekülen H₂O.

Die ursprünglichen im Exsikkator bis zum konstanten Gewichte getrockneten Krystalle, welche dabei 6 Moleküle Wasser verlieren, sind auf ihren Chrom- und Stickstoffgehalt geprüft worden.

I. 0.3794 g ergaben über Hydrat bestimmtes (nicht durch direktes Glühen) Cr₂O₃ 0.088 g oder 23.52% statt 23.7 wieviel die Formel Cr₂(NO₃)₆ + 9 H₂O erheischt.

II. 0.2633 g ergaben 0.0619 g Cr₂O₃ oder 23.59%.

III. 0.1707 g ergaben 36.1 cm³ NO, bei 754 mm und t = 13° oder 26.58% statt 27.3 für die obige Formel.

IV. 0.2484 g ergaben 53.9 cm³ NO bei 755 mm und t = 13° oder 26.95%.

Dieses 9 Moleküle Krystallwasser enthaltende Nitrat besitzt taubengraue Farbe und ist ebenso leicht in Wasser und Alkohol löslich wie die Muttersubstanz selbst. Der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, gewinnt es allmählich an Gewicht, unabhängig von der Menge derselben, mit dem Unterschiede nur, daß es innerhalb der oben angegebenen Grenze der geringsten Feuchtigkeit

nur soviel von dieser heranzieht, bis es in das Nitrat mit 15 Molekülen Wasser übergegangen ist, im anderen Falle zerfließt es schnell. Charakteristisch ist aber, daß es beim Übergang in das Nitrat mit 15 Molekülen Wasser seine graue Farbe behält.

0·2645 g nahmen während zwei Tage 0·039 g an Gewicht zu und änderten sich auch beim Verbleiben von vier weiteren Tagen an der Luft nicht mehr. Dieser Zuwachs in Prozenten ausgedrückt (14·74%), entspricht genau den herangezogenen 6 Molekülen Wasser. Bisweilen betrug er etwas über 15%, sowie manchmal etwas unter 14%. Im ersten Falle sah man an den Krystallen gewöhnlich einzelne grüne Tüpfchen; im zweiten Falle ist wahrscheinlich während des Trocknens mit Wasser auch etwas Säure fortgegangen, welches letztere Gewicht selbstverständlich nicht mehr zu regenerieren war.

Durch diesen umgekehrt aufgestellten Versuch ist nur noch einmal bestätigt, daß bei der Einwirkung von konzentrierter HNO_3 auf stark geglühtes Chromioxyd in Wirklichkeit ein Nitrat mit 15 Molekülen H_2O gebildet wird.

Aluminiumnitrat $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_6 + 15 \text{H}_2\text{O}$.

Durch Erhitzen des stark geglühten Aluminiumoxyds mit konzentrierter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·4, im Verhältnisse von 0·1 zu 1 cm^3 , geht dieses leichter und bei niedrigerer Temperatur als das Chromioxyd in die Lösung über. Sobald die Temperatur auf die normale gesunken ist, scheiden sich, im Rohre noch, schneeweiße Prismen aus. Von überschüssiger Salpetersäure befreit und zwischen Papier zuerst, dann an der Luft bis zum konstanten Gewichte getrocknet, waren sie analysenbereit.

I. 0·229 g ergaben 0·0334 g Al_2O_3 oder 14·59% statt 14·64, für die obige Formel.

II. 0·150 g ergaben 32·1 cm^3 NO bei 754 mm und $t = 14^\circ$ oder 26·31% statt 25·83.

III. 0·312 g über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewichte getrocknet, was in sechs Tagen erreicht wurde, verloren sukzessiv: 0·301, 0·2936, 0·282,

0·275, 0·270, 0·265, 0·2645, 0·0475 g Wasser oder 15·23 $\frac{0}{10}$ statt 15·49 $\frac{0}{10}$. Dieser Verlust entspricht genau 6 Molekülen H₂O. Somit geht auch dieses, wie jenes, Chrominitrat, beim Trocknen in ein 9 Moleküle H₂O enthaltendes Aluminiumnitrat über.

Was die Beständigkeit anbelangt, so gelten hier dieselben Verhältnisse wie sie für das Chrominitrat angegeben wurden. Wochenlang kann es an der Luft stehen ohne Gewichtsänderung. Dagegen ist das bekannte Nitrat mit 18 Molekülen Wasser Literaturangaben nach äußerst zerfließlich und verliert sogar beim Stehen an der Luft seine Salpetersäure allmählich. Mein Nitrat verliert bis 85° getrocknet nur Wasser.

0·3552 g, während einer Stunde bei 85° getrocknet, zeigten das Gewicht 0·2842 g und, während zwei Tage der Luft ausgesetzt, erlangten sie 0·3549 g, also fast das ursprüngliche Gewicht, somit haben sie nur Spuren von Salpetersäure verloren.

Leider konnten diese prachtvollen gut ausgebildeten Prismen nicht krystallographisch bestimmt werden. Sie lösen sich äußerst leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und fast nicht im Äther; in kalter Salpetersäure sehr wenig und aus warmer lassen sie sich gut umkrystallisieren.

Natürliches Oxyd, Korund, wurde während 1 $\frac{1}{2}$ Stunden auf 165° mit konzentrierter Säure erhitzt, ohne sich merklich aufzulösen. 0·5 g verloren dabei nur 0·008 g, welcher Verlust zweifelsohne den Verunreinigungen zuzuschreiben ist.

Behandelt man das ausgeglühte Oxyd mit ausgekochter rauchender Salpetersäure, so entstehen gleich Nitate mit geringerer Anzahl von Krystallwassermolekülen, und zwar scheiden sie sich teilweise aus, bevor noch alles Oxyd in Lösung gegangen ist, also bei der Hitze von 160°. Wenn die Temperatur auf 90° gesunken ist, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Brei. Aus 0·75 g entstanden gewöhnlich gegen 5 g feine schneeweiße Nadelchen. Durch rasches Abpressen zwischen Papier oder noch besser durch Verbreiten auf einem Tonteller verlieren sie fast alle ihre anhaftende Säure. Beim Stehen an der Luft gewinnen sie an Gewicht, indem sie die Luftfeuchtigkeit absorbieren, auch dann, wenn die Luft sehr arm an Wasserdampf ist. Diese Absorption hört erst dann auf, wenn die Krystalle ihren Bedarf an Wasser bis

zur Menge jenes 15 Moleküle Wasser enthaltenden Nitrates gesättigt haben.

0·549 g frisch von der Säure befreite Krystalle überlassen der Luft, änderten ihr Gewicht folgendermaßen:

Nach $3\frac{1}{2}$ Stunden wogen sie 0·559 g, nach 30 Stunden 0·566 g, nach 40 Stunden 0·568 g und weiter nicht mehr. Davon genommen 0·1605 g ergaben $33\cdot5\text{ cm}^3$ NO, bei 751 mm und $t = 14^\circ$ oder $25\cdot6\%$ statt $25\cdot83$, wieviel die Formel $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_6 + 15\text{ H}_2\text{O}$ erfordert.

II. 0·229 g ergaben 0·0335 g Al_2O_3 oder $14\cdot61\%$ statt $14\cdot64$, für dieselbe Formel.

Es ist schwer zu sagen, welches Hexanitrat gerade bei dieser Reaktion sich bildet. Viel wahrscheinlicher ist, daß dabei ein Gemisch von Nitraten mit verschiedenem Wassergehalte, selbstverständlich alle unter 15 Moleküle enthaltend, sich bildet, welche der Luft ausgesetzt dem mit 15 Molekülen zustreben.

Schließlich wurde die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf stark geglühtes Eisenoxyd erprobt. Während Chromi- und Aluminiumoxyd sich verhältnismäßig leicht in dieser auflösen, gelang dies mit Eisenoxyd auch bei zehnstündigem Erhitzen auf 170° nicht. Dagegen bei gewöhnlichem Druck, auf einer Asbestplatte erwärmt, geht alles Oxyd in 8 bis 10 Stunden in Lösung über, aus welcher nur schwer, nach wochenlangem Stehen einige calcitähnliche, stark Licht brechende, sehr helle Krystalle sich ausscheiden. Dieses Ausscheiden gelingt aber nur selten. Deshalb war ich nicht imstande, größere für totale Analysen hinreichende Mengen zu sammeln. Andererseits sind die Krystalle so unbeständig, daß sie auch im Exsikkator in kurzer Zeit sich verändern: Klare Krystalle werden trüb und an der Oberfläche gelbbraun gefärbt. Selbst an der Luft verlieren sie mit Wasser auch Salpetersäure und gehen in basische Nitrate über. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser und etwas erwärmter Salpetersäure auf, etwas schwieriger in Alkohol.