

### 558. Theodor Wilm: Zur Bestimmung des Chroms.

(Eingegangen am 22. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich zahlreicher Chrombestimmungen habe ich mich wiederholt von dem bedeutenden Fehler überzeugt, welcher, wie schon Souchay in der Zeitschrift für analytische Chemie, Jahrg. 1865 IV, 66 gezeigt hat, bei der Fällung des Chromoxyds durch Ammoniak bei Anwendung von Glasgefässen entsteht, indem dabei während der Operation durch Einwirkung der alkalischen Flüssigkeit und nachheriges Auswaschen mit heissem Wasser Bestandtheile des Glases in den Niederschlag eingehen.

Souchay weist in seiner Arbeit, ohne die eigentliche Natur der aus dem Glase stammenden Beimengungen und ihre Einwirkung beim Glühen des Chromoxyds zu charakterisiren, durch vergleichende Analysen nach, dass dieser Fehler ausgeschlossen wird, wenn die Fällung des Chroms nicht in alkalischer Lösung z. B. durch salpetersaures Quecksilberoxydul geschieht, und beweist ferner den Ursprung der Beimengung fremder Bestandtheile als aus dem Glase stammend indirect dadurch, dass das Resultat ganz richtig ausfällt, wenn sämtliche Operationen in Platingefässen vorgenommen werden, wobei die über die theoretische Menge gefundene Differenz genau dem geringen steten Gehalt der in Glas aufbewahrten Ammoniakflüssigkeit an gelösten Glasbestandtheilen entspricht.

Meine in dieser Richtung angestellten Versuche und Analysen erstreckten sich nicht nur allein auf die Bestimmung des Chroms im Kaliumbichromat, sondern auch auf den Chromalaun und auf neutrales, chromsaures Ammon, und überall — gleichgültig ob die Fällung des Oxydhydrates mit Ammoniak oder gelbem Schwefelammonium geschah — ergab sich die über die theoretische Menge betragende Differenz weit höher, als sie Souchay in zwei Analysen des Kaliumbichromates als im Durchschnitt 2.6 pCt. betragend gefunden hat.

Auch konnte ich die Angabe nicht bestätigt finden, nach welcher beim Wiederauflösen des mit Ammoniak gefällten und vollkommen ausgewaschenen Chromoxydhydrates in Salzsäure und Wiederfällen mit Ammoniak eine doppelt so grosse Quantität als Beimengung aus dem Glase in den Niederschlag eingehe; die analytischen Resultate in den Nummern IV, VI, VIII, der folgenden Zusammenstellung zeigen, dass der Fehler dadurch ziemlich unverändert bleibt.

Sämmtliche Analysen waren genau nach den analytischen Regeln ausgeführt; die chromsauren Salze zuerst in wässriger Lösung mit Salzsäure und Alkohol reducirt, der Alkohol verdunstet, heiss mit Ammoniak gefällt, der Ueberschuss möglichst weggekocht und der Niederschlag durch mit Decantation verbundene Filtration so lange mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser in den

Fällen, wo chromsaures Kalium oder Ammon mit salpetersaurem Silber — wo Chromalaun zur Untersuchung genommen war — Chlorbarium absolut keine Trübung hervorbrachten.

Belege. Ein bestimmte Menge reinen Kaliumbichromates wurde zu 1 l gelöst und davon ein bestimmtes Volumen zur Analyse abgemessen.

a) Kaliumbichromat.

- I. 0.09414 g gaben 0.0525 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
- II. 0.09414 g gaben 0.0545 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , nach dem Auswaschen und Wiederglühen 0.0547 g.
- III. 0.5539 g gaben 0.2987 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , nach dem Auswaschen und Glühen 0.2966 g.
- IV. 0.20065 g gaben 0.1110 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , nach dem Waschen und Glühen 0.1104 g.
- V. 0.20065 g gaben 0.1102 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , nochmal gewaschen und geglüht 0.1082 g.

b) Chromalaun.

- VI. 0.7868 g gaben 0.1316 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , nach dem ersten Waschen und Glühen 0.1277, nach dem zweiten 0.1264 g.
- VII. 0.3934 g gaben 0.0646 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , nach dem Waschen und Glühen 0.0636 g.
- VIII. 0.3939 g gaben 0.0686 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , gewaschen und wieder ausgeglüht 0.0667 g.

In den Fällen IV, VI, VIII wurde das vollkommen ausgewaschene Chromoxydhydrat wieder in Salzsäure gelöst und abermals mit Ammoniak niedergeschlagen u. s. w.

a) Kaliumbichromat.

	Gefunden					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	55.76	57.89	53.92	55.32	54.92 pCt.	51.82 pCt.

b) Chromalaun.

	Gefunden			Berechnet
	VI.	VII.	VIII.	
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	16.72	16.42	17.43 pCt.	15.31 pCt.

Der Grund dieses beträchtlichen, bis zu 6 pCt. gehenden Fehlers liegt nicht allein in der blossen Beimengung gelöster Glasbestandtheile zum Chromoxydhydrat, sondern hauptsächlich in deren weiterer Einwirkung auf dasselbe während des Glühens, wobei vor Allem der Kalk die Hauptrolle spielt, welcher, wie wir aus den in Bunsen's

Laboratorium von Emmerling<sup>1)</sup> angestellten Versuchen über die Einwirkung kochender Lösungen auf Glasgeräthschaften wissen, bei ähnlichen Operationen sammt den anderen gelösten Glasbestandtheilen in fast genau demselben Verhältniss in die Niederschläge eingeht, in welcher er an der Bildung des Glases Theil nimmt. Der Kalk bewirkt während des Glühens des Chromoxyds eine theilweise Aufschliessung desselben, indem durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft Chromsäure gebildet wird und ist auf diese Weise eigentlich die Hauptursache des sich stets ergebenden Uebergewichts. In der That, behandelt man ein so gefälltes und geglühtes Chromoxyd nach dem Wägen mit kochendem Wasser, so entzieht ihm dasselbe ein gelbes Salz, welches sich in allen Fällen als chromsaurer Kalk erweist, in so fern in der stark gelben Lösung einerseits nach Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von essigsaurem Blei ein gelber Niederschlag von chromsaurem Blei, andererseits durch oxalsaures Ammon eine Fällung von oxalsaurem Kalk erhalten wird.

Eine genaue Untersuchung des zu jeder Analyse verwandten Materials erwies, dass weder das Kaliumbichromat noch der Chromalaun die geringsten Spuren von Kalk enthielten. Auch lehrten besondere Versuche, dass der in jeder Analyse mitgeglühte und mitgewogene, aus der Filterasche stammende Kalk allein die Oxydation des Chromoxyds zu Chromsäure nicht vermitteln könne, in so fern frisch gefälltes, absolut ausgewaschenes Chromoxydhydrat ohne Filter im Porcellantiegel für sich geglüht und nachher mit Wasser ausgelaugt, dasselbe stark gelb gefärbte Filtrat und ebenso eine starke Reaction mit Bleisalz, wie mit oxalsaurem Ammon gab. Bemerkenswerth ist hierbei die ausserordentliche Flächenattraction des Chromoxydhydrates, womit es wahrscheinlich, ähnlich wie die Thonerde, in Flüssigkeiten suspendirte oder gelöste Körper mit sich reisst und auf das Hartnäckigste zurückhält; so gelingt es nicht, wie mir zahlreiche Versuche bewiesen, die kleine Menge von Kalk, welche ein Mal geglühtem Chromoxyd beigemischt ist, durch Auswaschen vollständig zu entfernen; nur der in der Form von chromsaurem Kalk vorhandene Kalk wird leicht durch wenig heisses Wasser ausgewaschen; ein anderer Theil aber — wahrscheinlich in der Form von kieselsaurem Kalk — bleibt zurück und bewirkt bei wiederholtem Glühen, wie sämtliche Analysen zeigen, eine neue Bildung von chromsaurem Kalk, welcher sich in dem wässerigen Auszug jeder Zeit deutlich nachweisen lässt. Dabei scheint, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht, die Bildung des chromsauren Kalks in verhältnissmässig niedriger Temperatur vor sich zu gehen und bleibt das Gewicht nachher trotz wiederholten, starken Glühens nahezu constant.

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1869, 820 ff.

Frisch gefälltes, auf das Sorgfältigste ausgewaschenes Chromoxydhydrat wurde noch feucht vom Filter mit einem reinem Platinspatel in ein vorher gewogenes Porcellantiegelchen gebracht, worin es allmählig über einer ganz kleinen Flamme getrocknet und dann so lange ganz gelinde geglüht wurde, bis sich die ganze Masse aus dem bläulichgrünen Hydrat unter Verlust des Hydratwassers in ein homogenes, dunkel braungrünes Oxyd umgewandelt hatte, ein Uebergang, welcher Dank der Farbenveränderung sehr leicht wahrzunehmen ist. Das Gewicht betrug dann 0.3251 g, nach dem zweiten stärkeren Glühen 0.3249 g und nochmals stark geglüht 0.3245 g; mithin blieb dasselbe fast constant und hatte die Bildung des chromsauren Kalks gleich zu Anfang bei niedriger Temperatur stattgefunden. Nach dem Auswaschen mit heissem Wasser wo dieselbe Menge Chromoxyd 0.3180 g, nach abermaligem Ausglühen 0.3178 g; auch daraus konnten, wie zuerst, wiederum sehr beträchtliche Mengen von chromsaurem Kalk extrahirt werden.

Es gelingt ferner nicht, den im geglühten Chromoxyd enthaltenen Kalk resp. die Glasbestandtheile weder durch wiederholtes Auskochen mit Salzsäure noch sogar mit Königswasser zu entfernen. Wäscht man ein so behandeltes Chromoxyd mit heissem Wasser aus und glüht es, so giebt dasselbe an Wasser stets neue Mengen von chromsaurem Kalk ab. Ebenso verhielten sich, wie ich mich durch Versuche überzeugt, auch verschiedene, im Handel käufliche, unter der Benennung „chemisch rein“ gehende Chromoxyde; nach dem Glühen liess sich fast ohne Ausnahme im wässerigen Auszug chromsaurer Kalk nachweisen.

Zum Schluss sei noch eines Versuches Erwähnung gethan, dessen Ergebniss endgültig zeigt, dass die Ursache jenes constanten Fehlers in den Chrombestimmungen durch Fällung vermittelt Ammoniak oder Schwefelammonium und darauf folgendem, längeren Auswaschen mit kochendem Wasser wirklich nur eine Folge der Beimengung aus dem Glase stammender Bestandtheile ist, von diesen letzteren aber hauptsächlich die Einwirkung des Kalks beim Glühen und die damit verbundene Oxydation des Chromoxyds. Reines, durch Sublimation gewonnenes Chromchlorid, welches also keine Spur irgend einer fremden Beimengung enthalten konnte, wurde durch starkes Glühen in Chromoxyd verwandelt und dann mit kochendem Wasser behandelt. Wie zu erwarten stand, war im wässerigen Auszug nicht die geringste Menge chromsaurer Verbindung nachzuweisen.

St. Petersburg, den 7./19. November 1879.