

Über normale Kaliumdoppelchromate.

Von

MAX GRÖGER.

Bei der Fällung von Manganochloridlösung mit einem großen Überschuß sehr konzentrierter Kaliumchromatlösung wurde zuerst¹ die Beobachtung gemacht, daß ein zunächst ausfallendes basisches Chromat in Berührung mit der Mutterlauge in ein normales Kaliumdoppelchromat übergeht, später wurde dieselbe Erscheinung bei der Fällung der Salze von Kobalt² und Nickel³ beobachtet. Danach schien es lohnend, zu versuchen, ob auf gleiche Art auch von anderen Metallen normale Doppelchromate sich gewinnen lassen.

Für diese Versuche wurde eine bei Zimmertemperatur fast gesättigte Kaliumchromatlösung verwendet. Die Fällung erfolgte stets in der Art, daß 50 ccm dieser Lösung mit 10 ccm der Metallsalzlösung (von der im folgenden angegebenen Konzentration) in einem Stöpselfläschchen unter Umschwenken vermischt und gleich darauf nach Verschließen des Fläschchens durch den eingeschliffenen Glasstopfen auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt wurden. Niederschlag und Mutterlauge blieben dann bei Zimmertemperatur so lange miteinander in Berührung, bis bei der täglich wiederholten mikroskopischen Prüfung eine Änderung im Aussehen des Niederschlages nicht mehr zu bemerken war. Erschien der Niederschlag einheitlich, so wurde er vor der Pumpe auf gehärtetem Filter abgesaugt und dann, ohne ihn auszuwaschen, durch Aufstreichen auf eine Platte von porösem Ton von der anhaftenden Mutterlauge tunlichst befreit und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft trocknen gelassen. Der lufttrockene Niederschlag (im

¹ *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 459.

² *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 200.

³ *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 352.

folgendem als Rohniederschlag bezeichnet) sowohl, als auch die filtrierten Mutterlaugen wurden analysiert. Aus dem Gehalt des Rohniederschlages an Kaliumchlorid, bzw. -nitrat oder -acetat konnte die Zusammensetzung des von anhängender Mutterlauge frei gedachten Niederschlages (im folgenden als Reinniederschlag bezeichnet) berechnet werden.

1. Kaliumbariumchromat.

Wurde aus kaltgesättigter Bariumchloridlösung in der eben beschriebenen Art gefällt. Gleich nach dem Vermischen der Lösungen entstand ein dicker Brei, der aber bald gleichförmig und dünnflüssig wurde. Der Niederschlag bestand aus äußerst kleinen, im durchfallenden Licht des Mikroskopes blafsgelb erscheinenden losen Körnchen. Er erlitt auch bei längerer Berührung mit der Mutterlauge — eine rein gelbe Lösung, die nur K_2CrO_4 und KCl enthielt — keine Änderung. Nach einer Woche wurde er in der schon angeführten Art abgesondert und analysiert. Die Analyse ergab:

Prozente			Molekularverhältnis			
BaO	30.97		BaO : K_2O :	CrO_3 :	KCl	
K_2O	23.50	Im Rohniederschlag	1	1.234	2.236	0.020
CrO_3	45.19	In der Mutterlauge	0	0.061	0.061	0.020
KCl	0.30	Im Reinniederschlag	1	1.173	2.175	0

Die Zusammensetzung des Niederschlages entspricht also der Formel: $BaCrO_4 + 1.174 K_2CrO_4$. Es dürfte nicht unberechtigt sein anzunehmen, daß die Verbindung $BaK_2(CrO_4)_2$ die Hauptmenge des Niederschlages ausmacht und daß der gefundene Überschufs an Kaliumchromat (0.174 Mol.) von dieser durch Adsorption festgehalten wird.

Der lufttrockene Niederschlag hat eine hellgelbe Färbung. Durch Wasser wird er zersetzt, Kaliumchromat geht in Lösung, Bariumchromat bleibt als unlöslicher Rückstand. Beim Auswaschen des Niederschlages mit kaltem Wasser dauert es aber sehr lange bis die Filtrate farblos ablaufen, woraus ersichtlich ist, daß das Kaliumchromat dem Bariumchromat nicht etwa nur mechanisch beigemengt, sondern daran gebunden ist.

2. Kaliumstrontiumchromat.

Zur Fällung wurde eine vierfachäquivalentnormale Lösung von Strontiumchlorid benutzt. Der anfangs klumpige, bald aber

körnig gewordene, gelbe Niederschlag, erwies sich bei mikroskopischer Prüfung als homogen, er bestand aus hellgelben polygonalen Krystallkörnern von viel größeren Dimensionen als die der eben beschriebenen Bariumverbindung. Bei wochenlanger Berührung mit der Mutterlauge blieb sein Aussehen unverändert. Die Analyse ergab:

Prozente			Molekularverhältnis			
SrO	24.43		SrO	: K ₂ O	: CrO ₃	: KCl
K ₂ O	24.35	Im Rohniederschlag	1	1.096	2.095	0.051
CrO ₃	49.45	In der Mutterlauge	0	0.068	0.068	0.051
KCl	0.89	Im Reinniederschlag	1	1.028	2.027	0

Der Niederschlag besteht somit aus der Verbindung $\text{SrK}_2(\text{CrO}_4)_2$. Die kleine Menge Kaliumchromat (0.028 Mol.), welche die Analyse mehr ergibt, hält der Niederschlag vermutlich wieder durch Adsorption zurück. Die adsorbierte Menge ist, der verschiedenen Korngröße entsprechend, bei diesem Doppelchromat des Strontiums weit geringer als bei dem des Bariums.

Das Kaliumstrontiumchromat bildet in lufttrockenem Zustande ein gelbes Pulver. Bei wiederholter Behandlung mit Wasser geht zuerst vorwiegend Kaliumchromat, dann daneben auch Strontiumchromat und zum Schlufs nur dieses in Lösung.

3. Kaliumcalciumchromat.

Vierfachäquivalentnormale Calciumchloridlösung gab beim Vermischen mit der Kaliumchromatlösung keinen Niederschlag. Die klare Lösung auf dem Wasserbade bis zur eben beginnenden Krystallisation eingedampft, gab beim Erkalten hellgelbe dünne Krystallnadeln. Die Analyse ergab:

Prozente			Molekularverhältnis				
CaO	14.71		CaO	: K ₂ O	: CrO ₃	: KCl	: H ₂ O
K ₂ O	24.18	Im Rohniederschlag	1	0.978	1.977	0.005	1.930
CrO ₃	51.88	In der Mutterlauge	0.001	0.014	0.015	0.005	0
KCl	0.11	Im Reinniederschlag	0.999	0.964	1.962	0	1.930
H ₂ O (a. d. Diff.)	9.12						

Die gefundenen Zahlen entsprechen der Verbindung $\text{CaK}_2(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, man ersieht aus ihnen zugleich, dafs die Abtrennung der Mutterlauge durch die Tonplatte bei diesem grobkristallinischen Niederschlag viel vollständiger gelingt als bei den früher beschriebenen feinkörnigen, und dafs eine Adsorption von Kaliumchromat nicht stattfindet.

Dieses Doppelsalz ist schon bekannt, es wurde von SCHWEITZER¹ durch Einwirkung von Kalk auf Kaliumdichromat erhalten. Dafs die Formel, die SCHWEITZER dafür gibt, eine Molekel Krystallwasser zu wenig enthält, hat bereits RAMMELSBERG² nachgewiesen.

In kaltem Wasser ist die Verbindung ohne Zersetzung löslich, kaltgesättigte Kaliumchromatlösung löst nur wenig davon auf.

4. Kaliummagnesiumchromat.

Wurde aus vierfachnormaler Magnesiumchloridlösung in derselben Art dargestellt wie das Calciumsalz, es bildet hellgelbe prismatische Krystalle. Die Analyse ergab:

Prozente			Molekularverhältnis					
MgO	10.63		MgO : K ₂ O : CrO ₃ : KCl : H ₂ O					
K ₂ O	25.52	Im Rohniederschlag	1	1.028	2.027	0.026	2.084	
CrO ₃	53.45	In der Mutterlauge	0.002	0.057	0.058	0.026	0	
KCl	0.51	Im Reinniederschlag	0.998	0.971	1.969	0	2.084	
H ₂ O (a. d. Diff.)	9.89							

Auch dieses Salz $\text{MgK}_2(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist bereits bekannt, es wurde zuerst von ANTHON³ durch Einwirkung von Magnesiumcarbonat auf Kaliumdichromat gewonnen. In kaltem Wasser ist es leicht und unzersetzt löslich, auch kaltgesättigte Kaliumchromatlösung löst merkliche Mengen davon auf.

5. Kaliumzinkchromat.

Der in oben angegebener Art aus vierfachäquivalentnormaler Zinkchloridlösung erhaltene schöne gelbe Niederschlag zeigte bei der mikroskopischen Untersuchung gleich nach der Fällung neben vielen sehr kleinen Körnchen einzelne Krystalle von Kaliumbichromat (an ihrer charakteristischen Form und Farbe leicht erkenntlich). Einen Tag danach waren diese verschwunden, die Menge der Körnchen hatte stark abgenommen und an ihre Stelle waren große durchsichtige hellgelbe prismatische Krystalle getreten. Die Umwandlung der Körnchen in Prismen hielt noch einige Tage an, kam aber dann anscheinend zum Stillstand. Dafs dabei ein basisches Chromat in ein normales überging, war aus dem Farbumschlag der Mutterlauge von Orange in Gelb zu entnehmen. Zwei

¹ Journ. prakt. Chem. 39, 261.

² Pogg. Ann. 94, 517.

³ GRAHAM-OTTO, Lehrbuch, 5. Aufl., III, S. 756.

Wochen nach der Fällung wurde die Analyse vorgenommen, sie ergab:

Prozente			Molekularverhältnis				
ZnO	20.75		ZnO : K ₂ O : CrO ₃ : KCl : H ₂ O				
K ₂ O	22.51	Im Rohniederschlag	1	0.937	1.887	0.010	1.883
CrO ₃	48.13	In der Mutterlauge	0	0.021	0.023	0.010	0
KCl	0.19	Im Reinniederschlag	1	0.916	1.864	0	1.883
H ₂ O (a. d. Diff.)	8.42						

Die Analyse bestätigt den mikroskopischen Befund: es liegt ein Gemenge zweier Salze vor. Die in überwiegender Menge vorhandenen, hellgelben, großen, prismatischen Krystalle bestehen aller Wahrscheinlichkeit nach aus einer dem Kaliummagnesiumchromat analogen Zinkverbindung $\text{ZnK}_2(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die kleinen Körnchen aus basischem Kaliumzinkchromat.

Ein zweiter Versuch, bei welchem Niederschlag und Mutterlauge drei Monate miteinander in Berührung blieben, zeigte, daß auch nach dieser langen Zeit die Umwandlung des zuerst ausfallenden basischen Chromats in das normale Doppelsalz nicht vollständig war. Vermutlich ist hierzu eine höhere Chromsäurekonzentration der Mutterlauge erforderlich. Viel langsamer noch und viel unvollständiger erfolgte die Umwandlung bei Anwendung verdünnter Lösungen.

Das Kaliumzinkchromat ist, lufttrocken geworden, ein lebhaft gelbes Pulver. Beim Glühen hinterläßt es einen Rückstand, aus welchem durch Wasser das gesamte Kalium als Monochromat ausgezogen werden kann, violettbraunes Zinkchromit bleibt dabei ungelöst zurück. Durch Wasser wird es zersetzt. Wird es mit kochendem Wasser so lange ausgewaschen bis die Filtrate endlich farblos ablaufen, so bleibt das basische Zinkchromat $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{CrO}_4$ als unlöslicher Rückstand.

6. Kaliumcadmiumchromat.

Der kanariengelbe Niederschlag, der aus vierfachäquivalent-normaler Cadmiumchloridlösung gefällt worden war, erwies sich bei der mikroskopischen Prüfung als homogen, er bestand aus hellgelben durchsichtigen, ziemlich großen Krystallkörnern. Sein Aussehen blieb in zweiwöchentlicher Berührung mit der Mutterlauge unverändert. Die nach dieser Zeit vorgenommene Analyse ergab:

Prozente			Molekularverhältnis				
CdO	26.96		CdO : K ₂ O : CrO ₃ : KCl : H ₂ O				
K ₂ O	21.53	Im Rohniederschlag	1	1.087	2.060	0.050	1.966
CrO ₃	43.29	In der Mutterlauge	0	0.096	0.096	0.050	0
KCl	0.78	Im Reinniederschlag	1	0.991	1.964	0	1.966
H ₂ O (a. d. Diff.)	7.40						

Diese Zahlen entsprechen der Formel $\text{CdK}_2(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Durch Wasser wird auch dieses Salz unter Abscheidung basischer Cadmiumchromate zersetzt.

7. Kaliumsilberchromat.

Zur Fällung wurde eine vierfachäquivalentnormale Lösung von Silbernitrat verwendet. Gleich nach dem Vermischen mit der Kaliumchromatlösung entstand ein hellroter dicker Brei, bald aber sonderte sich dieser in einen schön roten Niederschlag und eine reingelbe Mutterlauge. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß der Niederschlag aus kleinen eckigen, im durchfallenden Lichte des Mikroskopes granatroten erscheinenden Körnchen, anscheinend unvollkommen entwickelten Kriställchen, bestand. Nach Verlauf einer Woche wurde, nachdem eine Änderung dieses Zustandes nicht festgestellt werden konnte, die Analyse ausgeführt. Diese ergab:

Prozente			Molekularverhältnis			
Ag ₂ O	54.09		Ag ₂ O : K ₂ O : CrO ₃ : KNO ₃			
K ₂ O	10.37	Im Rohniederschlag	1	0.471	1.477	0.036
CrO ₃	34.50	In der Mutterlauge	0	0.089	0.089	0.036
KNO ₃	0.84	Im Reinniederschlag	1	0.382	1.388	0

Die Zahlen entsprechen der Formel: $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 0.38 \text{K}_2\text{CrO}_4$.

Der Versuch wurde noch einmal wiederholt mit der Abänderung, daß der Niederschlag in einer Porzellanreischale mit dem Pistill unter der Mutterlauge zerrieben und dann im verschlossenen Fläschchen drei Wochen lang unter häufigem Durchschütteln mit dieser in Berührung gelassen wurde. Die Analyse ergab dann:

Prozente			Molekularverhältnis			
Ag ₂ O	52.97		Ag ₂ O : K ₂ O : CrO ₃ : KNO ₃			
K ₂ O	11.11	Im Rohniederschlag	1	0.516	1.512	0.040
CrO ₃	34.61	In der Mutterlauge	0	0.101	0.101	0.040
KNO ₃	0.93	Im Reinniederschlag	1	0.415	1.411	0

Dies Ergebnis entspricht der Formel: $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 0.41 \text{K}_2\text{CrO}_4$.

Es ist zweifelhaft, ob der so dargestellte Niederschlag als eine wahre chemische Verbindung betrachtet werden darf. Die unge-

wöhnliche Formel $5\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{K}_2\text{CrO}_4$, welche man dieser beilegen müßte, macht es vielmehr wahrscheinlich, daß er aus Mischkrystallen von Kalium- und Silberchromat besteht. Dafür spricht auch die Leichtigkeit, mit welcher ihm, im Gegensatz zu den früher beschriebenen Doppelsalzen, durch Wasser das Kaliumchromat vollständig entzogen werden kann. In Berührung mit Wasser geht die lebhaft rote Farbe des Niederschlages in die dunkelrotbraune des reinen Silberchromats über. Beobachtet man den Vorgang bei durchfallendem Lichte unter dem Mikroskop, so sieht man die ursprünglich granatroten durchsichtigen Körner, mit Wasser in Berührung kommend, augenblicklich schwarz und undurchsichtig werden.

8. Kaliummercurochromat.

Zur Fällung wurde Mercuronitrat verwendet. Um eine möglichst salpetersäurearme Lösung davon zu erhalten wurde das frisch-bereitete getrocknete Salz fein zerrieben und mit dem doppelten Gewicht Wasser im Stöpselfläschchen andauernd durchgeschüttelt. Die entstandene Lösung wurde von ungelöstem basischen Mercuronitrat abfiltriert und in die Kaliumchromatlösung fließen gelassen. Es entstand zunächst ein brauner flockiger Niederschlag. Schon nach kurzer Zeit aber bemerkte man die Bildung goldgelber glänzender Flitter und nach einigen Stunden war die ganze Menge des Niederschlages in diese übergegangen. Dem freien Auge erschienen sie wie blättrige Kryställchen, die mikroskopische Prüfung indessen liefs nur gelbe, von einer körnigen Trübung durchsetzte durchsichtige Häutchen erkennen. Nach zwei Wochen wurde der Niederschlag, da keine Veränderung mehr eintrat, von der Mutterlauge getrennt. Der noch feuchte Niederschlag auf dem Filter hatte ein Aussehen wie Musivgold, er trocknete auf der Tonplatte zu bräunlichgelben Häuten ein. Die Analyse ergab:

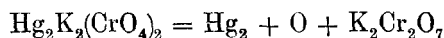
	Prozente		Molekularverhältnis			
			$\text{Hg}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} : \text{CrO}_3 : \text{KNO}_3$			
Hg_2O	51.91		1	1.439	2.402	0.074
K_2O	16.63	Im Rohniederschlag	0	0.293	0.300	0.074
CrO_3	30.00	In der Mutterlauge	1	1.146	2.102	0
KNO_3	0.93	Im Reinniederschlag				

Daraus ergibt sich für dieses Doppelsalz die Formel $\text{Hg}_2\text{K}_2(\text{CrO}_4)_2$, wieder unter der Annahme, daß ein kleiner Teil des Kaliumchromats (0.12 Mol.) durch Adsorption gebunden ist.

Durch Wasser wird das Salz unter allmählicher Abscheidung

eines rotbraunen Niederschlages von basischem Mercurchromat zersetzt.

Erhitzt man es bis zum Schmelzen, so zersetzt es sich unter Entwicklung von Quecksilberdampf und Sauerstoff, ein Gemenge von Kaliumbichromat und Kaliumchromat zurücklassend. Nach heftigem Glühen enthält der Rückstand auch Chromoxyd. Könnte man das reine Doppelsalz isolieren, so dürfte nach der Gleichung:



bei schwachem Glühen nur Kaliumdichromat als Rückstand bleiben.

9. Kaliumbleichromat.

Zur Fällung wurde eine kaltgesättigte Lösung von Bleiacetat verwendet. Beim Vermischen mit der Kaliumchromatlösung entstand ein reingelber voluminöser, wie die mikroskopische Prüfung zeigte, amorpher Niederschlag, der auch in langer Berührung mit der Mutterlauge unverändert blieb. Die Analyse ergab:

Prozente			Molekularverhältnis			
			PbO	K ₂ O	CrO ₃	KC ₂ H ₃ O ₂
PbO	35.26					
K ₂ O	23.23	Im Rohniederschlag	1	1.562	2.564	0.071
CrO ₃	40.49	In der Mutterlauge	0	0.285	0.285	0.071
KC ₂ H ₃ O ₂	1.10	Im Reinniederschlag	1	1.277	2.279	0

Macht man abermals die Annahme, daß ein Teil des Kaliumchromats (0.278 Mol.) nur durch Adsorption gebunden ist, so entspricht dies Ergebnis der Formel $\text{PbK}_2(\text{CrO}_4)_2$.

Lufttrocken hat der Niederschlag eine mattgelbe Färbung mit einem schwachen Stich ins Orange. Bei wiederholtem Ausziehen mit kaltem Wasser wird seine Farbe kaum verändert, es geht dabei Kaliumchromat, anfangs rasch, später langsamer, in Lösung.

Beim Erhitzen im Porzellantiegel über der Bunsenflamme schmilzt der Niederschlag. Die Schmelze erstarrt zu einer reingelben Masse. Wird diese gepulvert und mit Wasser ausgelaugt, so bleibt gelbes Bleichromat als Rückstand.

Ganz anders als Bleiacetat verhält sich Bleinitrat bei der Fällung mit Kaliumchromat. Eine kaltgesättigte Lösung von Bleinitrat gab dabei zunächst einen dicken gelben Brei, der sich aber bald in einen mattgelben voluminösen Niederschlag und eine orangegelbe Mutterlauge schied. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß der Niederschlag nicht einheitlich war, neben blafsbräunlich-

gelben amorphen Massen waren zahlreiche Krystalle von Kaliumbichromat wahrzunehmen. Die Zahl der Krystalle nahm im Laufe mehrerer Wochen allmählich ab. Als eine weitere Verminderung nicht mehr festgestellt werden konnte wurde dem Reaktionsgemisch unter beständigem Schütteln tropfenweise so lange Wasser zugesetzt, bis die Krystalle in Lösung gegangen waren. Der ungelöst gebliebene amorphe Niederschlag wurde dann von der Mutterlauge getrennt und der Analyse unterzogen. Diese ergab:

Prozente			Molekularverhältnis				
PbO	56.90		PbO : K ₂ O : CrO ₃ : N ₂ O ₅ : H ₂ O				
K ₂ O	11.98	Im Rohniederschlag	1	0.497	0.752	0.354	0.461
CrO ₃	19.23	In der Mutterlauge	0	5.232	5.154	0.354	0
N ₂ O ₅	9.77						
H ₂ O (a. d. Diff.)	2.12						

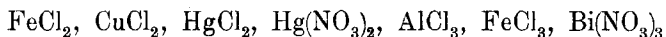
Daraus ist ersichtlich, daß nicht nur die Mutterlauge, sondern auch der Niederschlag selbst ein Nitrat enthält, eine Berechnung der Zusammensetzung des Reinniederschlages in der bisher geübten Weise also nicht möglich ist.

Wird der Niederschlag durch Dekantation mit kaltem Wasser ausgewaschen, so erhält man zuerst tief-, später blafsgelbe, zuletzt farblose Dekantate. Erstere enthalten neben Kaliumnitrat Kaliumchromat, letztere Bleinitrat. Der Niederschlag färbt sich bei dieser Behandlung immer dunkler orange, indem er in basisches Bleichromat übergeht.

Beim Glühen gibt der Niederschlag Stickstoffperoxyd ab. Erhitzt man ihn bis zu beginnender Schmelzung und laugt den erkalteten Rückstand mit Wasser aus, so bleibt Chromrot Pb₂O·CrO₄ zurück, während Kaliumchromat und -nitrat in Lösung gehen.

Der Niederschlag besteht also offenbar aus einem Gemenge der oben beschriebenen Verbindung PbK₂(CrO₄)₂ mit basischem Bleinitrat Pb₂(OH)₂(NO₃)₂.

Die bisjetzt mit Erfolg benutzte Methode zur Gewinnung normaler Doppelchromate: „Ausfällung der Metallsalzlösungen mit großen Überschüssen höchstkonzentrierter Kaliumchromatlösung“ hat bei Anwendung auf die Lösungen von:



versagt, es entstanden dabei neben Kaliumdichromat nur basische Chromate der betreffenden Metalle. Jedoch konnte die Tendenz, Kaliumchromat zu binden, auch bei diesen daran erkannt werden,

dafs sie, selbst aus verdünnteren Lösungen gefällt, wobei ein mechanischer Einschluss von Kaliumdichromatkryställchen ausgeschlossen ist, mehr Kalium enthalten als der ihnen anhaftenden Mutterlauge entspricht.

Die bei der Ausführung der Beleganalysen angewandten Bestimmungsmethoden waren in Kürze folgende:

Chromsäure. Bei allen Doppelsalzen mit Ausnahme der Bleiverbindung war die direkte jodometrische Bestimmung ausführbar. Die Probe wurde in sehr verdünnter Salzsäure gelöst (wobei natürlich Silber- und Mercurosalt die unlöslichen Chloride ausschieden), überschüssiges Jodkalium zugesetzt und das freigewordene Jod mit $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert.

Die Bleiverbindung wurde durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht, Blei durch Schwefelwasserstoff als Sulfid, im Filtrat davon Chrom durch Ammoniak als Hydroxyd gefällt und als Cr_2O_3 gewogen.

Barium. Das Chromat wurde durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol reduziert und aus der mit Wasser stark verdünnten Lösung BaSO_4 ausgefällt und zur Wägung gebracht.

Strontium. Die Lösung der Probe in verdünnter Salzsäure wurde mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat gefällt. Nach eintägigem Stehen wurde der Niederschlag mit ammoniumkarbonathaltigem Wasser durch Dekantation ausgewaschen, dann abfiltriert, getrocknet, vom Filter genommen, schwach gegläht und samt Filterasche gewogen. Er enthielt neben SrCO_3 (wie unvermeidlich) ein wenig SrCrO_4 , dessen Menge jodometrisch bestimmt wurde.

Calcium. Wurde aus der wässrigen Lösung der Probe in derselben Art als Karbonat gefällt und als CaO gewogen.

Magnesium. Wurde aus der wässrigen Lösung direkt als $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ gefällt und als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gewogen.

Zink und Cadmium. Wurden nach derselben Methode bestimmt, die schon früher bei der Untersuchung der basischen Chromate dieser Metalle zur Anwendung kam.¹

Silber. Das durch Zersetzung der feinzerriebenen Probe mit verdünnter Salzsäure erhaltene AgCl wurde gewogen.

Quecksilber. Das durch Digestion der Probe mit einem geringen Überschuß verdünnter Natriumchloridlösung erhaltene Hg_2Cl_2

¹ *Monatshefte f. Chemie* 25 (1904), 520.

wurde auf dem Goochtiiegel gesammelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen.

Blei. Die Probe wurde durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure und Alkohol in Lösung gebracht, durch einen grossen Überschuss von Schwefelsäure PbSO_4 ausgefällt, auf dem Goochtiiegel gesammelt, erst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit absolutem Alkohol ausgewaschen, getrocknet, schwach geglüht und gewogen.

Kalium. Wurde nach Reduktion der Chromate durch Salzsäure und Alkohol von Chrom und dem Begleitmetall nach den allgemein gebräuchlichen Methoden getrennt und als K_2SO_4 der Wägung zugeführt.

Das Verhältnis: $\text{KCl}:\text{K}_2\text{O}:\text{CrO}_3$ in den Mutterlaugen ergab sich aus dem Verbrauch an $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei der jodometrischen Bestimmung der Gesamtchromsäure, an $n/10\text{-NaOH}$ zur Neutralisation etwa vorhandenen Bichromats und an $n/10\text{-AgNO}_3$ bei der volumetrischen Chlorbestimmung nach der Mohrschen Methode. Zur Berechnung der Menge des KNO_3 musste ausserdem noch das Gewicht des Trockenrückstandes ermittelt werden. $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ endlich konnte aus dem Trockenrückstand durch absoluten Alkohol ausgezogen und als K_2SO_4 zur Wägung gebracht werden.

Genau so wurden in den durch Auslaugung der Niederschläge mit wenig Wasser erhaltenen Lösungen die an ihnen infolge der miteingetrockneten Mutterlauge haftenden kleinen Mengen von KCl , oder KNO_3 , oder $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ bestimmt.

Wien, Chem. Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1907.
