48) Ueber chromsaures Nickeloxydul und chromsaures Nickeloxydulammoniak;

von *E. A. Schmidt*, stud. pharmac.

Obschon bereits vor einigen Wochen durch die Untersuchungen von Freese *) festgestellt worden ist, daß die früher von Malaguti und Sarzeau **) angegebene Zusammensetzung des chromsauren Nickeloxyduls eine falsche ist, so halte ich es doch nicht für interesselos, den Analysen von Freese noch eine Bestätigung hinzuzufügen, um so mehr, als ich bereits geraume Zeit vor der Veröffentlichung jener neuen Angaben zu denselben Resultaten gelangt war, und im Stande bin, Freese's Angaben noch zu erweitern.

Durch nachstehende Analysen ergibt sich ebenfalls die Formel für das lufttrockene Salz als $3 \text{NiO} \cdot \text{CrO}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$, wogegen Malaguti und Sarzeau $4 \text{NiO} \cdot \text{CrO}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ angaben.

	gefunden		berechnet
	I.	II.	
3 NiO	50,89	50,49	51,88
CrO ³	23,06	22,76	23,20
6 H ² O	26,05	26,75	24,92
	100,00	100,00	100,00.

Dieses $\frac{1}{3}$ -chromsaure Nickeloxydul bildete sich jedoch nur rein und unvermischt, so lange Nickeloxydul im Ueberschusse vorhanden ist, indem im anderen Falle, wenn die Menge der Chromsäure überwiegt, je nach den Mengenverhältnissen basische Salze einer anderen Zusammensetzung, auf welche ich noch zurückkommen werde, entstehen. Dasselbe wurde dargestellt durch Vermischen kochender Lösun-

*) Zeitschrift für Chemie, Bd. VI, H. 1.

**) Ann. de chim. et phys. T. IX.

gen von 2 Moleculen schwefels. Nickeloxyduls und 1 Mol. neutralen chroms. Kali's, wobei es sich sofort als ein braun-rothes, vollständig amorphes Pulver abscheidet, unter gleichzeitiger Bildung von saurem chroms. Kali und in diesem Falle von schwefels. Nickeloxydul-Kali, entstanden durch Vereinigung des gleichzeitig mit entstehenden schwefels. Kali's mit dem im Ueberschusse angewandten schwefels. Nickeloxydul. Letzteres Salz schied sich aus dem Filtrate in wohlausgebildeten blaugrünen säulenförmigen Krystallen ab, und ergab sich für das mehrfach umkrystallisirte Salz die Formel $\text{NiOSO}^3, \text{K}^2\text{OSO}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$:

	berechnet	gefunden
NiO	17,14	17,06
K ² O	21,58	21,75
2 SO ³	36,58	36,61
6 H ² O	24,69	24,78
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,20.

Bei Anwendung von 2 Mol. neutralen chroms. Kali's und 1 Mol. schwefels. Nickeloxyduls entsteht unter den nämlichen Verhältnissen ein Salz, welches zwar in der Färbung dem $\frac{1}{3}$ -chroms. Nickeloxydul vollständig gleicht, dabei aber eine wesentlich verschiedene Zusammensetzung besitzt.

Nachstehende Analysen zweier jedesmal besonders dargestellten Salze führen zu der Formel : $5 \text{NiO} \cdot 2 \text{CrO}^3 + 12 \text{H}^2\text{O}$:

	gefunden		berechnet
	I.	II.	
5 NiO	46,06	46,89	47,00
2 CrO ³	25,18	25,09	25,56
12 H ² O	28,76	28,02	27,44
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Auch hierbei ist, wie in vorigen Analysen, der Wassergehalt etwas zu hoch gefunden worden; ein Umstand, der jedoch leicht darin seine Erklärung findet, dafs das Nickelchromat lufttrocken zur Analyse verwendet wurde und sel-

biges somit leicht noch geringe Menge hygroskopischen Wassers enthalten konnte. — Eine weitere Vermehrung der Menge des chroms. Kali's in dem Verhältnifs von 4 : 1 ergab ein Salz von der Zusammensetzung $2\text{NiO CrO}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$:

	gefunden		berechnet
	I.	II.	
2 NiO	41,76	41,92	41,50
CrO ³	29,09	28,91	28,27
6 H ² O	29,15	29,17	30,23
	100,00	100,00	100,00.

Es liegt nach diesen Resultaten wohl die Vermuthung nahe, dafs es zwei verschiedene basische Nickelchromate, nämlich $\frac{1}{3}$ - und $\frac{1}{2}$ -chromsaures Salz giebt, und dafs das bei Anwendung von 2 Mol. chromsauren Kali's und 1 Mol. schwefelsauren Nickeloxyduls resultirende $\frac{2}{5}$ -chromsaure Salz nur als eine Aneinanderlagerung jener beiden zu betrachten ist. — In der That scheint das $\frac{1}{2}$ -chromsaure Nickeloxydul der Endpunkt der Reaction, das an Chromsäure reichste Nickel-salz zu sein; denn bei Anwendung eines noch gröfseren Ueberschusses von chroms. Kali, in dem einen Falle von zehn und in dem anderen von zwölf Moleculen, entstand kein chromsäurereicheres Salz; allerdings zeigte sich der eigenthümliche Umstand, dessen Erklärung ich vorläufig noch dahingestellt sein lassen mufs, dafs hierbei in beiden Fällen nicht reines $\frac{1}{2}$ -chromsaures Nickeloxydul, sondern ein Gemisch, anscheinend aus $\frac{1}{2}$ - und $\frac{2}{5}$ -chromsaurem Salz entstand; immerhin bildete sich aber weder in dem einen noch in dem andern Falle ein weniger basisches, chromsäurereicheres Salz, als das $\frac{1}{2}$ -chromsaure Nickeloxydul.

	I.	II.	III.
	(12 Mol. K ² OCrO ³)		(10 Mol. K ² OCrO ³)
CrO ³	28,89	28,95	29,05
NiO	49,48	49,33	49,75

Wenn zwar somit die Umstände, unter denen sich das $\frac{1}{2}$ -chromsaure Nickeloxydul constant bildet, noch nicht voll-

kommen aufgeklärt sind; so steht es doch nach jenen beiden übereinstimmenden Analysen getrennt dargestellter Salze fest, daß dasselbe existirt, und kann daher das $\frac{2}{5}$ -chromsaure Salz als durch moleculare Aneinanderlagerung des $\frac{1}{3}$ - und $\frac{1}{2}$ -chromsauren Nickeloxyduls entstanden betrachtet werden, wogegen die übrigen Nickelchromate, welche je nach der Menge des Ueberschusses von chromsaurem Kali sich bilden, nur als Gemische jener beiden Salze in wechselnden Verhältnissen anzusehen sind.

Malaguti und Sarzeau stellten mittelst des basischen Nickelchromats noch eine Ammoniakverbindung dar, indem sie einfach den noch feuchten Niederschlag der mehrstündigen Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit überliefen, wobei in dem Maße, als dieselbe fortschreitet, das basisch-chromsaure Nickeloxydul verschwinden und sich an dessen Stelle ein krystallinisches Pulver abscheiden soll. Es beruht diese Methode nach Angabe von Malaguti und Sarzeau auf der Schwerlöslichkeit der Ammoniakverbindung des Nickelchromats in Ammoniak; jedoch ist dieß nicht in dem Maße der Fall, wie Malaguti und Sarzeau angeben, indem schon verhältnißmäßig kleine Quantitäten von Ammoniakflüssigkeit (0,960 spec. G.) hinreichen, um den Niederschlag nach einiger Zeit vollständig aufzulösen, ohne daß sich Krystallrudimente abscheiden, und wenn wirklich eine Ausscheidung stattfindet, so ist dieselbe im Verhältniß zu dem unbenutzt in ammoniakalische Lösung gehenden Salze außerordentlich gering. Wendet man andererseits zu wenig Ammoniak an, so findet wohl eine theilweise Lösung, aber keine Krystallabsonderung, selbst nach mehrwöchentlichem Stehen statt.

Diese Schwierigkeiten lassen sich jedoch in höchst einfacher Weise umgehen, wenn man das noch feuchte, auf die eine oder die andere Weise dargestellte Nickelchromat mit Ammoniak zu einem dünnen Brei anrührt und so lange

Ammoniakgas einleitet, bis die braune Farbe vollständig verschwunden ist. Auf diese Weise scheiden sich reichliche Mengen von chromsaurem Nickeloxydul-Ammoniak als ein gelbgrünes krystallinisches Pulver ab, und ist nur erforderlich, dasselbe von der blaugrünen Flüssigkeit zu trennen, mit wenig ammoniakhaltigem Wasser nachzuspülen und es möglichst schnell durch Pressen zwischen Fließpapier, unter Vermeidung jeglicher Erwärmung, zu trocknen. Da das so gebildete chroms. Nickeloxydul-Ammoniak, wie sich aus untenstehenden Analysen ergibt, Nickeloxydul und Chromsäure in dem Verhältniss wie im neutralen chromsauren Nickeloxydul enthält, so ist es natürlich, daß ein Theil des Nickeloxyduls des basischen Nickelchromats bei der Bildung jenes Salzes abgeschieden und als Nickeloxydul-Ammoniak in Lösung gehen mußte; auch aus dieser Lösung lassen sich leicht noch Krystalle von chromsaurem Nickeloxydul-Ammoniak darstellen, indem man nur nöthig hat einige Krystalle von neutralem chromsaurem Ammoniak in die gesättigte Lösung hineinzustellen, wodurch eine sofortige Ausscheidung kleiner Kryställchen jener Ammoniakverbindung beginnt.

Das so auf die eine oder die andere Weise dargestellte Salz bildet nur sehr kleine undeutliche Krystalle; größer und besser ausgebildet lassen sich dieselben erhalten, wenn man die ammoniakalische Lösung des basischen Nickelchromats mit Alkohol schichtet, wobei in dem Maße, als derselbe diffundirt, sich wohlausgebildete prismatische Krystalle ausscheiden. — Dieselben sind von gelbgrüner Farbe, zeigen jedoch in dem durchfallenden Lichte Dichroismus. Bei dem Liegen an der Luft und noch schneller durch Erwärmen erleiden sie eine Farbenveränderung und gleichzeitige Zersetzung, indem Ammoniak entweicht und ein Theil des Salzes wieder in chromsaures Nickeloxydul übergeht.

Malaguti und Sarzeau geben dieser Ammoniakverbindung die Formel: $\text{NiOCrO}^3, 6\text{NH}^3 + 4\text{H}^2\text{O}$, jedoch stimmt diese Zusammensetzung nicht mit meinen Analysen überein, nach welchen sich ein wasserfreies Salz, zusammengesetzt $\text{NiOCrO}^3, 6\text{NH}^3$ ergibt. — Die verschiedene Darstellungsweise hat auf die Zusammensetzung des Salzes keinen Einfluss, denn die zur Analyse I verwendeten Krystalle wurden aus wässriger, die von Analyse II aus verdünnter alkoholischer Lösung erhalten, und beide ergaben dieselbe procentische Zusammensetzung :

gefunden			
I.	II.		berechnet
36,41	36,11	CrO^3	36,24
27,13	26,99	NiO	27,01
36,50	36,72	6NH^3	36,75
100,04	99,82		100,00

Das Chrom wurde in den verschiedenen Analysen vom Nickel durch Schmelzen des betreffenden Salzes mit kohlensaurem Natron und etwas Salpeter getrennt und hierauf nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser in dem Filtrate die Chromsäure als Chromoxyd, dagegen das Nickel durch nochmaliges Auflösen des auf dem Filter restirenden Nickeloxyduls und Fällen mit Natronhydrat als Oxydul bestimmt. Auf einfachere Weise läßt sich die Trennung auch bewirken, wenn man das basische Nickelchromat in wenig verdünnter Schwefelsäure löst, und hierzu sofort nach vollzogener Lösung, ohne vorher mit Wasser zu verdünnen, ein genügendes Quantum möglichst concentrirter Natronlauge bringt; so wird das Nickel als Oxydulhydrat gefällt, wogegen die Chromsäure vollständig in Lösung bleibt. Es ist jedoch erforderlich, die betreffenden Lösungen möglichst concentrirt anzuwenden, da bei verdünnten Lösungen leicht Spuren von Chrom mitgefällt werden können; beobachtet man indessen diese Vorsichtsmafsregel, so erhält man sichere und genaue Resultate.