ARCHIV DER PHARMACIE.

CXXXXIX. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Beobachtungen über das Chrom;

von
F. Wöhler.

Metallisches Chrom. Das Chrom kann aus dem violetten Chlorid ganz leicht durch schmelzendes Zink reducirt werden. Man verfährt auf folgende Weise:

1 Theil Chromchlorid wird mit 2 Th. Chlorkalium-Natrium (aus 7 Th. NaCl und 9 Th. KCl) vermischt, das Gemenge in einen gewöhnlichen Tiegel geschüttet, fest gedrückt, 2 Th. granulirtes Zink darauf gelegt und dieses wieder mit einer Lage jenes Flusses bedeckt. Der Tiegel wird alsdann allmählig bis zum Glühen und Schmelzen der Masse erhitzt. Sobald man ein brodelndes Geräusch vom Sieden des Zinks hört und beim momentanen Abnehmen des Deckels eine Zinkflamme bemerkt, vermindert man die Hitze durch Schliessung des Zugs und erhält die Masse noch etwa 10 Minuten im Fluss. Man nimmt dann den Tiegel heraus, stösst ihn, zur Ansammlung des Metalls, gelinde auf und lässt ihn erkalten. Ihn mit dem Ofen langsam erkalten zu lassen, scheint keinen Einfluss auf die Krystallisation des Chroms zu haben.

Beim Zerschlagen des Tiegels findet man einen wohl geflossenen Zinkregulus unter einer grünen Schlacke.

Nachdem er in Wasser gut gereinigt ist, erscheint seine Oberfläche in der Regel schimmernd von kleinen ausgeschiedenen Chromkrystallen. Man legt ihn in verdünnte Salpetersäure, die man so oft erneuert, bis alles Zink aufgelöst ist. Das Chrom bleibt dabei als ein graues krystallinisches Pulver zurück, das zuletzt, zur sicheren Entfernung von allem Blei, das im gewöhnlichen Zink enthalten ist, noch einmal mit Salpetersäure erhitzt und dann gut gewaschen wird.

Von 30 Grm. Chlorid wurden bei einem Versuche 6, bei einem anderen 7 Grm. Chrom erhalten. Nach der Rechnung müssen 10 Grm. erhalten werden. Der Verlust mag theils von einer unvermeidlichen partiellen Oxydation des Chromchlorids durch den Luftzutritt herrühren, wie die grüne Farbe der Schlacke andeutet, theils davon, dass ein kleiner Theil des Chroms mit dem Zink in wirkliche Verbindung zu treten scheint und dieser von der Säure mit aufgelöst wird, wie die blaugrüne Farbe der Zinklösung zeigt.

Das so dargestellte Chrom ist ein hellgraues, krystallinisch schimmerndes Pulver. Schon bei 50facher Vergrösserung erkennt man darin tannenbaumförmige Krystall-Aggregate mit einzelnen sehr scharfen Rhomboëdern von grossem Glanz und fast zinnweisser Farbe. Bei Ausführung der Reduction in grösserem Maassstabe wird es gewiss gelingen, die Krystalle so gross zu erhalten, dass sie sich zu genauen Formbestimmungen eignen.

Sein specifisches Gewicht fand ich = 6,81 bei 20° C. Es wurden zu dieser Bestimmung 4,742 Grm. angewendet.

An der Luft zum Glühen erhitzt, läuft es gelb und blau an, wie Stahl, ohne zu verbrennen. Nach und nach bedeckt es sich mit einer dünnen Lage von grünem Oxyd. Allein es war nicht möglich nur 0,5 Grm. durch einstündiges Glühen an der Luft vollständig zu oxydiren. In die durch Sauerstoffgas geblasene Alkoholflamme

gestreut, verbrennt es mit Funkensprühen, jedoch weniger glänzend als Eisen. Dagegen verbrennt es auf chlor-saurem Kali, wenn dieses kaum zum Schmelzen erhitzt ist, mit blendend weissem Feuer zu chromsaurem Kali. Von schmelzendem Salpeter wird es ohne Feuererscheinung, aber sehr leicht oxydirt. In schmelzendem kohlen-saurem Natron bleibt es unverändert.

Von Salzsäure wird es unter Wasserstoff-Entwicklung leicht aufgelöst zu blauem Chlorür. Verdünnte Schwefelsäure, die Eisen leicht auflöst, ist ohne Wirkung darauf; erwärmt man aber gelinde, so tritt plötzlich eine sehr heftige Einwirkung ein, und wäscht man das rück-ständige Metall wieder ab, so hat es nun die Eigenschaft erlangt, auch von der verdünntesten Schwefelsäure ohne Hülfe von Wärme aufgelöst zu werden. Selbst von concentrirter und siedender Salpetersäure wird es nicht im Geringsten angegriffen.

In Chlorgas erhitzt, verglimmt es lebhaft zu violettem Chlorid.

In einem böhmischen Glasrohr auf einem Platinschiffchen eine Stunde lang in einem durch Kohlensäuregas aus heissem Wasser zugeführten Strom von luft-freiem Wasserdampf zum starken Glühen erhitzt, zeigte es sich nachher nur oberflächlich in grünes Oxyd verwandelt.

Dieses Chrom konnte möglicherweise eine Zinkverbindung sein. Es wurden daher 0,5 Grm. in Salzsäure mit Zusatz von etwas Salpetersäure aufgelöst und das Chromoxyd durch kohlen-sauren Baryt ausgefällt. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit war aber keine Spur von Zink zu entdecken.

Bei einem Versuch, aus dem Chlorid auf obige Weise das Chrom durch Cadmium zu reduciren, in der Hoffnung vielleicht bessere Krystalle zu erhalten, explodirte die Masse, sobald sie zum Schmelzen kam, mit solcher Heftigkeit, dass nichts im Tiegel zurückblieb, in Folge entweder der viel heftigeren momentanen Einwirkung des

Cadmiums, oder dessen plötzlicher Verwandlung in Dampf. Mit Magnesium dagegen ging die Reduction ruhig vor sich, ohne aber vor der mit Zink einen Vorzug zu haben.

Die Bereitung grösserer Mengen von Chromchlorid ist bekanntlich wegen der Gefässe mit allerlei Schwierigkeiten verknüpft. Auf folgende Art kann man sich diesen schönen Körper leicht in jeder Menge darstellen. Man formt aus dem Gemenge von Chromoxyd und Kohle mit Stärkekleister kleine Kugeln, glüht diese in einem bedeckten Tiegel aus und füllt sie in einen Tiegel, dessen Boden mit einer Oeffnung durchbohrt ist, in welche man ein etwa 6 Zoll langes Stück eines schmalen Porcellanrohrs eingekittet hat. Die nur wenig aus dem Boden ragende Mündung dieses Rohrs wird mit einem ganz kleinen Tiegel überdeckt, um das Hineinfallen der Kugeln zu verhindern. In die Mündung des grösseren Tiegels wird dann ein zweiter umgekehrt eingekittet, dessen Boden zur Abführung des Kohlenoxydgases mit einer kleinen Oeffnung ebenfalls durchbohrt ist. Dieser Apparat wird nun so auf den Rost eines gewöhnlichen Windofens gestellt, dass das Porcellanrohr unter den Rost zu stehen kommt und hier mit dem Leitungsrohr eines Chlorentwickelungs-Apparats in Verbindung gesetzt werden kann. Nachdem der Apparat mit getrocknetem Chlorgas angefüllt ist, bringt man den unteren Tiegel zum starken Glühen und regiert das Feuer so, dass das entstehende Chlorid sich in dem oberen, höchstens nur schwach glühenden Tiegel als Sublimat condensirt. Da das Chromchlorid beim Erhitzen an der Luft in Oxyd verwandelt wird, so ist es wichtig nach beendigter Operation während des Erkaltens noch Chlorgas durch den Apparat zu leiten. Es versteht sich, dass man sie im Freien oder unter einem gut ziehenden Schornstein vorzunehmen hat. Das Chlorid muss nachher mit Wasser ausgewaschen werden, weil es, vom Tiegel herrührend, Chloraluminium enthält. Hat man nicht für einen gehörig starken Chlorstrom gesorgt, so enthält es Chlorür, welches bei der

Behandlung mit Wasser die Auflösung auch von viel Chlorid veranlasst, das man verliert.

Magnetisches Chromoxyd. Bei einer Darstellung von krystallisirtem Chromoxyd nach dem von mir angegebenen Verfahren*) durch Erhitzen des Dampfes von Chromacichlorid, die ich von Herrn Neger vornehmen liess, bemerkte derselbe, indem er sich zur Ablösung der Oxydrinden vom Glase zufällig eines magnetischen Messers bediente, dass einzelne Theile dieses Oxyds stark magnetisch waren, eine Eigenschaft, die mir merkwürdig genug schien, näher untersucht zu werden. Dass sie nicht von einem zufälligen Eisengehalt herrühren konnte, war schon im Voraus aus der Beschaffenheit der zur Darstellung des Acichlorids angewandten Materialien anzunehmen. Indessen wurde zur Sicherheit ungefähr 1 Grm. des magnetischen Oxyds durch Schmelzen mit Salpeter und kohlensaurem Natron zu Chromsäure oxydirt; es war aber keine Spur von Eisen zu entdecken.

Es war also sehr wahrscheinlich, dass das magnetische Oxyd ein dem Magneteisenerz analoges Chromoxyd-oxydul sei. Aehnliche Verbindungen sind wirklich schon aus dem Chromchlorür von Bunsen**) durch den elektrischen Strom und von Peligot***) als leicht veränderliches Hydrat dargestellt worden. Aber keiner erwähnt der magnetischen Eigenschaft dieses Körpers.

Es war zunächst zu untersuchen, ob das magnetische Oxyd bei sehr hoher oder bei mässig hoher Temperatur aus dem Acichlorid entsteht. Als die Zersetzung des Dampfes in einem Porcellanrohr bei Weissglühhitze vorgenommen wurde, bildete sich nur ganz unmagnetisches, schön krystallisirtes Oxyd. Es wurde daher die Zersetzung in einem Glasrohr versucht, in der Art, dass es mit glühenden Kohlen umgeben, aber nicht bis zum Glühen erhitzt wurde. Es zeigte sich hierbei, dass die

*) Poggendorff's Annal. XXXIII. 341.

**) a. a. O. XCI. 619.

***) Journ. für prakt. Chemie. XXXV. 27.

Zersetzung des Acichlorids noch weit unter der Glüh-hitze erfolgt und dass das so gebildete Oxyd stark vom Magnet angezogen wird; nur einzelne, offenbar zu stark erhitzte Stücke folgten ihm nicht.

Das magnetische Oxyd bildet unkrystallinische, schwarze, auf der Innenseite matte, auf der Glasfläche glänzende, leicht ablösbare Rinden, im Bruche ganz ähnlich dem Eisen-Glühspan. Es giebt beim Zerreiben ein schwarzes Pulver und ist in sehr dünnen Lagen auf dem Glase mit brauner Farbe durchscheinend, während das krystallisirte unmagnetische Oxyd bekanntlich ein grünes Pulver giebt und in sehr dünnen Lagen grün durchscheinend ist. Es wird lebhaft vom Magnet gezogen und ganze Rinden zeigen selbst schwache Polarität. Beim Glühen an der Luft wird es ohne Feuererscheinung grünlich und verliert die magnetische Eigenschaft. Beim Glühen in luftfreiem trockenem Chlorgas giebt es ein wenig Acichlorid und wird ebenfalls unmagnetisch.

Wenn dieses Oxyd $\text{CrO} + \text{Cr}^2\text{O}_3$ ist, so müssen 100 Gewichtstheile beim Glühen an der Luft 103,5 Th. Chromoxyd geben, also um 3,5 an Gewicht zunehmen. Die Versuche aber zeigten sogleich, dass es im Gegentheil dabei ungefähr eben so viel oder mehr an Gewicht verliert. Bei einem Versuch verlor es 5,4 Proc. an Gew. Aber dieses Oxyd enthielt noch eine kleine Menge durch Wasser ausziehbare Chromsäure eingemengt. Es wurde daher eine andere Portion zerrieben, mit Ammoniak behandelt und gewaschen. 1,357 Grm. von diesem Oxyd wurden über der grossen Spirituslampe in einer Glaskugel in einem Strom von luftfreiem, gut getrocknetem Wasserstoffgas erhitzt. So wie es nahe zum Glühen kam, fing es an zu erglühen und Wasser zu bilden. Nachdem dieses ganz aufgehört hatte und das Oxyd im Gasstrom erkaltet war, wog es 1,308. Es hatte also 3,5 Procent Sauerstoff verloren. Es war grünlich und ganz unmagnetisch geworden. Beim nachherigen Glühen an der

Luft änderte es sein Gewicht nicht. Das gebildete Wasser zeigte keine Spur von saurer Reaction.

Hieraus folgt, dass das magnetische Oxyd nicht reines Oxydoxydul sein kann; aber aus seiner magnetischen Eigenschaft lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass es diese Verbindung als wesentlichen Bestandtheil enthält, gemengt oder verbunden mit einem höheren Oxyd. Dieses höhere Oxyd ist wahrscheinlich das schwarzbraune Chrombioxyd, CrO_2 , welches bekanntlich auch als chromsaures Chromoxyd betrachtet werden kann. Nimmt man an, dass das magnetische Oxyd eine Verbindung sei von $(\text{CrO} + \text{Cr}_2\text{O}_3) + 3 \text{CrO}_2$, so müsste es beim Glühen 1 Atom Sauerstoff oder 3,33 Proc. an Gewicht verlieren, was mit dem Versuch im Wasserstoffgas nahe übereinstimmt. Indessen ist es wahrscheinlicher zu vermuthen, dass es das braune Oxyd nur beigemengt enthält, und zwar, je nach der Temperatur, bei der es entstand, in variirenden Quantitäten. Auch wird es kaum zu vermeiden sein, dass es nicht freies Oxyd, Cr_2O_3 , beigemengt enthalte von den Stellen der Röhre, wo die Temperatur zu hoch wurde. Ein Versuch, dasselbe dadurch rein zu erhalten, dass Acichloriddampf durch ein Glasrohr geleitet wurde, welches im Oelbad bis gegen 3000° erhitzt war, zeigte, dass bei dieser Temperatur noch keine Zersetzung statt findet. Viele andere Versuche, aus dem Acichlorid das magnetische Oxyd auf andern Wegen darzustellen, entsprachen nicht der Erwartung. Auch entstand es nicht, als, wie erwähnt, metallisches Chrom in Wasserdampf geglüht wurde.

Da in dem magnetischen Eisenoxydoxydul das Metall das magnetischste unter allen Elementen ist, so könnte man hieraus rückwärts schliessen, dass auch das Metall in dem magnetischen Chromoxydoxydul zu den stärker magnetischen Körpern gehören werde. Allein dies ist nicht der Fall; das metallische Chrom ist, im gewöhnlichen Sinn genommen und auf gewöhnliche Weise geprüft,

nicht magnetisch, es lenkt nicht im Geringsten die Magnetenadel ab, gleichviel ob es, wie oben angegeben, aus dem Chlorid durch Zink, oder im Gebläsefeuer aus dem Oxyd durch Kohle oder aus Chromsäure oder Chromchlorid durch den elektrischen Strom reducirt worden ist. Bei dem geringsten Eisengehalt in der Lösung des letzteren bekam aber das reducirte Chrom die Eigenschaft, die Nadel abzulenken. Es verdient in der That alle Beachtung, dass weder das Eisenoxyd noch das Eisenoxydul für sich magnetisch sind, aber die magnetische Eigenschaft des in ihnen enthaltenen Metalls erlangen, sobald sie zu gleichen Aequivalenten mit einander in Verbindung treten. Noch auffallender muss dies bei dem Chrom erscheinen, da dieses für sich nicht magnetisch ist.

Analyse des Guano;

von

Dr. E. Reichardt in Jena.

Häufiger Nachfrage, gerade von Apothekern, zu entsprechen, mag hier in diesen Blättern kurz die Methode Erwähnung finden, welche ich seit geraumer Zeit in Ausführung bringen lasse und welche für die wissenswerthen Anhaltspunkte der Beurtheilung der Güte eines Guano hinreichende Merkmale bietet.

Bei der jetzt mehr und mehr ausgedehnten Anwendung des Guano als Düngmittel ist die öfters wiederholte Untersuchung desselben unbedingt nöthig und jedem Käufer nicht angelegentlich genug zu empfehlen, vorher eine Analyse des fraglichen Stoffes anzustellen oder anstellen zu lassen. Den Landwirthen selbst solche Proben zuzumuthen, wie es Stöckhardt in seinen Feldpredigten beabsichtigt, durch Mittheilung sehr leicht ausführbarer Versuche — einfaches Glühen im Blechlöffel, Lösen in Wasser oder Säuren — kann icht nicht bei-