40) Einfach - chromsaures Zinkoxyd - Ammoniak ;
von *L. Bieler*, stud. pharm.

Eine krystallinische Verbindung der Chromsäure mit Zinkoxyd und Ammoniak scheint noch nicht dargestellt worden zu sein, und versuchte ich, auf Veranlassung des Herrn Prof. Heintz, eine Methode zur Gewinnung dieses Salzes aufzufinden. Zu diesem Zwecke ging ich von der Darstellung des basisch - chromsauren Zinkoxyds aus, welches ich nach der schon von Thomson veröffentlichten *) und von Prüssen und Philippona **) ebenfalls befolgten Methode, durch Fällung von 3 Aequivalenten schwefelsauren Zinkoxyds mit einem Aequivalente neutralen chromsauren Kali's, darstellte. Das so erhaltene basisch - chromsaure Zinkoxyd wurde so lange ausgewaschen, bis Chlorbaryumlösung in der mit Salzsäure angesäuerten Waschflüssigkeit keine Trübung mehr hervorbrachte, und dann unter gelindem Erwärmen in möglichst wenig Ammoniak gelöst und filtrirt. Da sich jedoch aus dieser Lösung nach dem Erkalten und längeren Stehenlassen in der Kälte keine Krystalle abschieden, wurde sie vorsichtig mit dem doppelten bis dreifachen Volumen wasserfreien Alkohols übergossen, um durch allmälige Diffusion beider Flüssigkeiten, die durch öfteres gelindes Hin- und Herbewegen befördert wurde, die Abscheidung von Krystallen zu ermöglichen. Nachdem so eine vollständige Mischung beider Flüssigkeiten erreicht war, hatte sich eine bedeutende Menge eines gelben krystallinischen Pulvers abgeschieden, welches sich deutlich als ein Gemisch verschiedener Substanzen erwies. Ich hielt dasselbe für ein Gemisch

*) Phil. Mag. 1828, Vol. III, 81.

**) Diese Annalen CXLIX, 92.

von einem überbasisch-chromsauren Zinkoxyd mit chromsaurem Zinkoxyd-Ammoniak. Um daraus letztere Verbindung im reinen Zustande abzuscheiden, benutzte ich die Eigenschaft der Chlorzinklösung, in Ammoniak durch Alkohol nur schwierig gefällt zu werden.

Die Krystalle wurden in Ammoniak gelöst und etwa ihr halbes Volumen Chlorammonium zugefügt. Durch Zusatz von Salmiak suchte ich den Zweck, einen Theil des Zinkoxyds in Chlorzink umzuwandeln, zu erreichen, was auch in der That gelang.

Diese Flüssigkeit mischte ich mit Alkohol, wodurch sofort ein Niederschlag entstand, den ich wiederum in möglichst wenig Ammoniak in der Wärme löste. Diese Lösung überliefs ich der Erkaltung. Am folgenden Tage hatten sich Krystalle gebildet; die von ihnen getrennte Mutterlauge wurde gelinde erwärmt und mit so viel Alkohol versetzt, daß die sofort entstehende Trübung beim Umschütteln noch verschwand. Anderen Tages hatten sich undeutliche Krystalle abgeschieden, die aber, in wenig Ammoniak gelöst, beim erneuerten Krystallisirenlassen in ihren Eigenschaften und Formen mit den bereits erhaltenen übereinstimmten. Ihre qualitative Untersuchung ergab als Bestandtheile: Zink, Chromsäure, Ammoniak und Wasser. Behufs quantitativer Untersuchung wurden drei Analysen ausgeführt, von denen die zweite Ammoniakbestimmung jedoch mißlang. Die Analysen selbst ergaben folgendes Resultat:

- I. a. 1,678 Grm. lieferten 0,412 Chromoxyd.
- b. 1,678 Grm. lieferten 0,457 Zinkoxyd.
- c. 0,486 Grm. lieferten 0,621 Platin.
- II. a. 0,714 Grm. lieferten 0,177 Chromoxyd.
- b. 0,714 Grm. lieferten 0,194 Zinkoxyd.
- III. a. 0,758 Grm. lieferten 0,186 Chromoxyd.
- b. 0,758 Grm. lieferten 0,212 Zinkoxyd.

c. 0,758 Grm. lieferten 0,981 Platin.

Der Wassergehalt wurde aus dem Verluste berechnet.

Aus diesen Analysen ergibt sich folgende Zusammensetzung für das analysirte Salz :

	I.	II.	III.	Mittel	berechnet	
Chromsäure	32,31	32,62	32,30	32,41	33,01	1 CrO_3
Zinkoxyd	27,23	27,17	27,97	27,46	26,73	1 ZnO
Ammoniak	22,02	—	22,30	22,16	22,44	4 NH_3
Wasser	18,44	—	17,43	17,94	17,82	3 H_2O
	100,00		100,00	99,97	100,00.	

Die Menge des Zinkoxyds ist nach diesen Analysen etwas zu groß, die der Chromsäure etwas zu gering ausgefallen. Es beruht dies darauf, daß die Trennung des Zinkoxyds von der Chromsäure durch Fällung der salpetersauren Lösung mittelst einer Lösung von kohlensaurem Natron geschah und dadurch eine ganz vollkommene Trennung desselben von der Chromsäure nicht erreicht wird. Die Fällung des Zinks mußte deshalb stets zweimal geschehen, und dennoch gab die Lösung des gewogenen Zinkoxyds in Salzsäure mit Ammoniak keine ganz klare Lösung.

Darum habe ich noch eine Bestimmung des Zinkoxyds und der Chromsäure in einer anderen Weise ausgeführt. Ich löste das zu analysirende Salz in verdünnter Essigsäure unter gelindem Erwärmen auf und leitete dann Schwefelwasserstoffgas hindurch. Das Zink wird aus dieser Lösung als Schwefelzink gefällt, während die dadurch freiwerdende Chromsäure gleichzeitig zu Chromoxyd reducirt wird, welches in Lösung bleibt. Das Schwefelzink kann also durch Filtration davon getrennt und nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrome als solches bestimmt werden. Die Abscheidung des Chromoxyds aus dem Filtrate durch Ammoniak ist schwierig, weil das gebildete essigsäure Ammoniak die Fällung desselben gänzlich verhindert. Die mit Ammoniak im Ueber-

schusse versetzte Flüssigkeit muß daher unter öfterem erneuertem Zusatze von Ammoniak im Dampfbade bis zur Trockne eingedampft werden, um das essigsäure Ammoniak zu verjagen. Versetzt man den Rückstand mit Wasser und Ammoniak, so kann immer noch etwas Chromoxyd in Lösung bleiben. In diesem Falle wiederholt man diese Operation so oft, bis endlich die von dem Chromoxyd abfiltrirte Flüssigkeit ganz farblos ist. Die Analyse gab folgendes Resultat :

IV. a. 1,112 Grm. lieferten 0,3555 Schwefelzink.

b. 1,112 Grm. lieferten 0,281 Chromoxyd,

und entspricht demnach folgender Zusammensetzung für das analysirte Salz :

	gefunden	berechnet
Chromsäure	33,25	33,01 1 CrO ³
Zinkoxyd	26,66	26,73 1 ZnO
Ammoniak	—	22,44 4 NH ³
Wasser	—	17,82 3 H ² O.

Die daraus ersichtliche Formel ist also :

Die Krystalle dieser Verbindung gehören dem quadratischen Krystallsystem an, und zwar bilden sie quadratische Tafeln, an denen auch Octaëderflächen sichtbar sind, welche die Ecken der quadratischen Tafeln abstumpfen und als gleichseitige Dreiecke erscheinen. Genauere Angabe über die Krystallform ist nicht möglich, da die Krystalle sehr schnell verwittern. Sie lösen sich leicht in Ammoniak, verdünnter Salz- und Salpetersäure, sowie Essigsäure, werden aber durch Wasser unter Abscheidung eines voluminösen Niederschlags zersetzt. An der Luft geben sie fortwährend Ammoniak ab, verwittern sehr schnell und verlieren ihre Krystallform, indem sie in ein gelbes Pulver zerfallen.

Halle, den 6. März 1869.