Ein krystallinisches wolframsaures Chromoxyd.

Von

EDGAR F. SMITH und HERMAN L. DIECK.

Zweifach chromsaures Kali wurde zu einem äquivalenten Gewicht von Wolframsäure gegeben und die Mischung erhitzt; die Masse schmolz zusammen und wurde so lange in diesem Zustande erhalten, bis die Gasentwicklung aufhörte. Der eingehaltene Wärmegrad war niemals höher, als zum Flüssighalten der Mischung nötig war. Nach dem Abkühlen wurde die Schmelze so lange mit Wasser behandelt, bis letzteres nichts mehr aufnahm. Zum Auswaschen wurden sodann Natronlauge und Ammoniakwasser verwendet und diese zuletzt durch reines destilliertes Wasser ersetzt. Die gründlich ausgewaschene Substanz wurde sorgfältig bei 100° getrocknet. Dieselbe hatte eine dunkelbraune Farbe und ergab bei der Prüfung unter dem Mikroskop die Gegenwart von nadelförmigen, braungefärbten Krystallen von orthorhombischer Form; neben ihnen traten grüngefärbte Krystalle auf, welche allem Anschein nach demselben Krystallsystem angehörten.

Das Krystallgemenge wurde der Einwirkung von Königswasser eine Stunde lang ausgesetzt, hierauf filtriert, ausgewaschen und getrocknet. Eine Untersuchung des braunen Rückstandes ergab, daß die grünen Krystalle aufgelöst und die braungefärbten allein zurückgeblieben waren. Demnach hatte die Säure die letzteren nicht angegriffen.

Zwei abgewogene Portionen der gemischten Krystalle wurden mit Königswasser behandelt, die sauren Lösungen verdampft, die Rückstände in Wasser aufgelöst und die wässerigen Lösungen mit Ammoniak behandelt. Es schlug sich dabei Chromoxyd nieder. Beim ersten Versuche betrug die erhitzte Oxydmenge 2,89% und beim zweiten 2,92% der ursprünglichen Mischung.

Eine genügende Menge reiner brauner Krystalle wurde zum Zweck der Analyse dargestellt und ihre Zersetzung durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel herbeizuführen gesucht. Mehrere Versuche dieser Art ergaben jedoch, daß dieses Verfahren nur wenig Aussicht auf eine zufriedenstellende Analyse verhieß. Digerieren mit Flußsäure gab ebenfalls ein unbefriedigendes Resultat, da die Säure das Material nicht vollständig zu zersetzen im stande war.

Wir erhitzen daher Teile der Substanz im Wasserstoffstrome, oxydierten den Rückstand mittelst Königswasser, verdampften

zur Trockne und behandelten den Rückstand mit Ammoniakwasser. Dabei wurden bedeutende Mengen von Wolfram entfernt; ein großer Teil blieb jedoch mit Chrom vereinigt, so daß eine Trennung von letzterem fast unmöglich erschien. Die Mischung von Wolfram- und Chromoxyden wurde daher zum zweiten Male im Wasserstoffstrom erhitzt und wiederum mit Königswasser behandelt. Dieses Verfahren wurde so lange wiederholt, bis kein Wolfram mehr ausgezogen werden konnte. Als Summe der verschiedenen Teile von Wolframsäure ergab sich 88.37% WO_3 . Das vordem mit dieser Quantität Wolframsäure gemengte Chromoxyd ergab nach sorgfältiger Reinigung 11.75%. Da sich diese Methode als langwierig und zeitraubend erwies, entschlossen wir uns, das Zusammenschmelzen des braungefärbten Materials mit einer Mischung von reinem kohlensauren Natron und salpetersaurem Kali zu versuchen, zumal wir uns vorher überzeugt hatten, daß das Produkt keines der Alkalimetalle enthielt.

Die Schmelze wurde mit Wasser behandelt, mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne verdampft. Wolframsäure schied sich aus. Der Rückstand wurde mit Säure befeuchtet, wiederum eingedampft und mit Säure digeriert. Derselbe hinterließ reine Wolframsäure, welche abfiltriert, gewaschen und gewogen wurde. Sie betrug 88.08%. Das in dem Filtrate vorhandene Chromoxyd betrug nach der Fällung und Reinigung 12.10%. Beim Wiederholen dieses Verfahrens mit frischen Teilen der Substanz erhielten wir Resultate, welche mit den eben angeführten übereinstimmten, so daß wir überzeugt sind, daß dieselben die wahre Zusammensetzung der braunen Krystalle angeben. Indem wir das Mittel der Prozentzahlen beider, obiger Analysen für unsere Berechnung annehmen, ergibt sich als wahrscheinlichste Formel: $1\text{Cr}_2\text{O}_3; 5\text{WO}_3$ oder $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{WO}_3$.

	Berechnete %	Gefundene %
WO_3	88.40	88.37—88.08
Cr_2O_3	11.59	11.75—12.10

Die bis jetzt dargestellten Salze von Wolframsäure und Chromoxyd¹ sind sämtlich wasserhaltig und durch doppelte Zersetzung auf feuchtem Wege erhalten worden. Das Salz, welches wir beschrieben haben, ist, soweit uns bekannt, das erste seiner Art.

Universität von Pennsylvanien, den 15. Juni 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juli 1893.

---

¹ *Fremys Encyclopédie chimique*, Tome III. 166.