

Ueber Chromdioxyd; von *E. Hintz*, Stud. der Chemie.

(Eingelaufen den 26. Juli 1873.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

Als Preisaufgabe des polytechnischen Vereins zu Karlsruhe wurde auf Vorschlag des Herrn Prof. Dr. Lothar Meyer folgende Aufgabe gestellt :

„Es sollen die verschiedenen zum Theil sich widersprechenden Angaben über Darstellung und Eigenschaften des braunen Chromoxydes (CrO_2) geprüft und das Verhalten dieses Stoffes gegen trockenes Chlor und trockene Salzsäure (eventuell auch gegen andere Verbindungen) experimentell untersucht werden.“

Es lag die Vermuthung zu Grunde, daſs das Chromdioxyd bei Einwirkung von Chlor sich dem Molybdändioxyde (Gmelin, Handbuch der Chemie 1853, II, 501) analog verhalten würde, wie überhaupt zwischen Chrom und Molybdän zahlreiche Analogieen stattfinden.

Die Durchführung der Arbeit geschah unter Leitung des Herrn Prof. Dr. L. Meyer und bin ich demselben für seine gütige Anweisung zu großem Danke verpflichtet.

Der Aufgabe gemäß wurden zuerst die verschiedenen Darstellungsarten des braunen Chromoxyds (CrO_2) einer Prüfung unterzogen, und erhielt man dabei folgende Resultate :

1. Dargestellt aus salpetersaurem Chromoxyd nach den Angaben von Vauquelin und Brandenburg (Gmelin, Handbuch der Chemie 1853, II, 546).

Salpetersaures Chromoxyd erhitzt man bis zur gänzlichen Zersetzung der Salpetersäure, feuchtet die Masse mit Salpeter-

säure an und verjagt diese wieder durch Erhitzen, jedoch nie bis ganz zum Glühen.

Das so erhaltene Product wurde durch Glühen im Platintiegel in Cr_2O_3 übergeführt.

0,5077 Grm. gaben 0,4735 Cr_2O_3 .

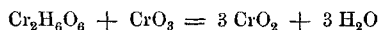
Die gröfsere oder geringere Reinheit des Productes läfst sich am leichtesten und übersichtlichsten beurtheilen, wenn man berechnet, wie viel von demselben erforderlich ist, um die durch die Formel Cr_2O_3 dargestellte Menge grünen Oxydes durch Erhitzen zu erzeugen, und diese Menge mit der durch die Formel CrO_2 ausgedrückten vergleicht.

Für $\text{Cr} = 52,4$ und $\text{O} = 15,96$ ist $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 152,68$; man hat daher die Proportion $152,68 : 0,4735 = x : 0,5077$, woraus $x = 163,7$, während $\text{Cr}_2\text{O}_4 = 168,64$ ist.

Die Gewichtsabnahme war also zu gering für CrO_2 , das erhaltene Oxyd also zu arm an Sauerstoff. Es scheint mindestens sehr schwierig, auf diesem Wege ein reines CrO_2 zu erhalten.

2. Aus grünem Chromoxydhydrat und wässriger Chromsäure.

Die beiden Substanzen in dem Verhältnifs, welches die Gleichung :



anzeigt, abgewogen, mit Wasser versetzt, wurden vorsichtig zur Trockene verdampft und gaben braunes Chromoxydhydrat, das nach E. Kopp (Chem. News **11**, 16) lufttrocken die Zusammensetzung $\text{CrO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ oder CrO_4H_4 hat und nach A. Vogel (Journal für praktische Chemie **77**, 482) bei 100° getrocknet $\text{CrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ oder CrO_3H_2 ist.

3. Durch Erhitzen der Chromsäure.

Nach Döbereiner (Gmelin, Handb. der Chemie 1853, **3**, 546) geht Chromsäure durch Erhitzen zunächst in Dioxyd über, das, weiter erhitzt, sich ein grünes Sesquioxyd ver-

wandelt. Es wurde daher versucht, jenes durch Erhitzen der Chromsäure darzustellen.

Aus den hierbei erhaltenen Verbindungen sublimirte bei höherer Temperatur stets etwas Chromsäure.

0,7790 Grm. verwandelten sich in $0,6085 \text{ Cr}_2\text{O}_3$; hieraus berechnet sich 195,4 in der Art wie oben angegeben.

Bei Einwirkung gesteigerter Hitze ergab sich ein Product, von dem

1,0340 Grm. in $0,8418 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ übergingen: es resultirt dann 187,5.

Die zur Analyse angewandten Substanzen enthielten somit wahrscheinlich noch Chromsäure.

4) Durch Erhitzen des grünen Chromoxydhydrats CrO_3H_3 an der Luft.

Es wurde in einer Röhre ausgebreitet und mittelst eines Aspirators Luft darüber gezogen, während das Oxyd erhitzt wurde. Die erhaltene Masse war noch wasserhaltig.

0,5855 Grm. gaben $0,5190 \text{ Cr}_2\text{O}_3$; danach berechnet sich die Zahl 172,2.

Dieselbe wurde unter gleichen Umständen noch länger erhitzt, dann verwandelten sich

0,4790 Grm. in $0,4497 \text{ Cr}_2\text{O}_3$, entsprechend der Verhältnisszahl 162,6.

Grünes Chromoxydhydrat längere Zeit bei 200° getrocknet gab folgende Resultate:

Aus 0,6235 Grm. bekam man $0,5415 \text{ Cr}_2\text{O}_3$, woraus sich 175,8 berechnet. Diese Zahl stimmt ungefähr auf die Formel $\text{Cr}_4\text{O}_3\text{H}_2$.

5) Durch Einleiten von Stickoxyd in eine mäßig verdünnte Lösung von saurem chromsaurem Kali. (Schweitzer, Journal für praktische Chemie **39**, 269.)

Erwärmen befördert die Bildung des Niederschlages. Durch längeres Erwärmen der nach dem Einleiten abfiltrirten Flüssigkeit erhält man noch weitere Ausbeute. Das Product, das diese Darstellungsmethode liefert, ist aber kein Anhydrid, sondern braunes Chromoxydhydrat. Dasselbe wurde mit Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser nur

noch freie Chromsäure enthielt (aus dem sich etwas zersetzenden braunen Hydrat herrührend); dann verdrängte man das Wasser durch Alkohol. Dieses braune Chromoxydhydrat wurde nun bei bestimmten Temperaturen getrocknet. Es giebt außerordentlich langsam sein Wasser ab, und ist bei einer Portion von wenig Grammten wochenlanges Trocknen nöthig, um constantes Gewicht zu bekommen.

a. Bei 200° getrocknet.

0,5445 Grm. gingen in 0,4710 Cr_2O_3 über; hieraus resultirt 176,5, was auch annähernd auf die Formel $\text{Cr}_4\text{O}_9\text{H}_2$ stimmt, gerade wie die durch Trocknen des grünen Chromoxydhydrats bei 200° erhaltene Verbindung.

b. Bei 300° getrocknet.

0,9760 Grm. gaben 0,9150 Cr_2O_3 ; man findet dann 162,8, also ein zu wenig Sauerstoff enthaltendes Product.

c. Bei 250° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0,355 Grm. verwandelten sich durch Glühen in 0,320 Cr_2O_3 , woraus sich die Zahl 169,3 berechnet, statt 168,6. Diese Substanz hatte also sehr annähernd die Zusammensetzung CrO_2 .

Braunes Chromoxydhydrat wurde ferner nach den Angaben von E. Kopp (Chem. News **11**, 16) durch Einwirkung von unterschwefligsaurem Natron auf saures chromsaures Kali in der Wärme dargestellt und wie oben angegeben ausgewaschen. Es scheint jedoch je nach der bei der Darstellung angewandten Temperatur und Concentration der Lösungen auch bisweilen Chromoxyd mit niederzufallen, da nicht immer gleich gute Resultate erzielt wurden.

Bei 200° getrocknet gaben

0,3765 Grm. 0,3260 Cr_2O_3 , wofür man die Verhältnißzahl 176,3 bekommt, auf die Formel $\text{Cr}_4\text{O}_9\text{H}_2$ nahezu stimmend, gerade wie Chromoxydhydrat und das Schweizer'sche braune Hydrat bei 200° getrocknet.

6) Nach den Angaben von Schiff durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf Chromoxydhydrat oder violettes Chromchlorid, sowie durch Erhitzen eines Gemenges von Oxalsäure,

saurem chromsaurem Kali und Salpetersäure (diese Annalen **120**, 207) gelang es nicht, die Verbindung darzustellen.

Es scheint hiernach, dafs, man nach den bisher bekannten Darstellungsarten das reinste braune Chromoxyd bekommt, wenn man das dazu gehörige Hydrat nach der Schweitzer'schen Methode darstellt und dieses bei 250° bis zum constanten Gewicht trocknet. Man erhielt bei der Analyse eine etwas zu grofse Verhältnifszahl; es mag diefs jedoch wohl daher kommen, dafs sich beim Auswaschen ein kleiner Theil des braunen Chromoxydhydrats in grünes umsetzte und beim Glühen stets, wenn auch in nur sehr geringer Menge, flüchtige Zersetzungsproducte, die Chrom enthielten, wegsublimierten.

Das Anhydrid ist ein schön tiefschwarzes, sehr hygroscopisches Pulver, das Hydrat dunkelrothbraun, welche Farbe Vauquelin dem Anhydrid zuschreibt.

Bei der Einwirkung von Chlor und von Salzsäuregas auf das schwarze Chromoxyd (CrO_2) wurde die Temperatur bis 250° langsam gesteigert.

Beide Versuche wurden in derselben Art folgendermafsen ausgeführt :

Durch den Tubulus einer Retorte, in der sich schwarzes Chromoxyd befand, ging das Zuleitungsrohr bis in die Nähe des Bodens; in dem Zuleitungsrohr steckte, so dafs es unten herausragte, ein Thermometer. Die flüchtigen Zersetzungsproducte gingen zuerst durch eine Vorlage, dann durch ein gut gekühltes U-förmiges Rohr.

Chlor wirkte nur spurweise ein im Vergleich zu der angewandten Substanz. Es bildete sich in der Retorte und Vorlage eine geringe Menge Chrom-Chlorochromat (Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1870, 339) $\text{Cr}_3\text{O}_6\text{Cl}_2$, wahrscheinlich aus zuerst entstandenem Chromoxychlorid CrO_2Cl_2 , das sich

bei der angewandten Temperatur in ersteres umsetzte. Da verschiedene der zum Versuche benutzten Substanzen grünes Chromoxyd enthielten, so liefs man direct Chlor auf grünes Chromoxydhydrat einwirken. Das Chromoxydhydrat färbte sich beim Erwärmen dunkel, jedoch Chromoxychlorid bildete sich dabei nur sehr spurweise.

Bei der Einwirkung von gasförmiger trockener Salzsäure auf das schwarze Oxyd entstand zuerst Wasser, Chlor und grünes Chromoxyd, dann durch Zersetzung des grünen Chromoxyds etwas violettes Chromchlorid.

Phosphorperchlorid wirkt auch kaum auf das schwarze Chromoxyd ein.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs das schwarze Chromdioxyd ein auferordentlich indifferenter Körper ist und sich dadurch von dem entsprechenden Molybdänoxyd sehr wesentlich unterscheidet. Ob es als ein einfaches Superoxyd CrO_2 oder als ein basisches Chromat der Chromsäure $\text{Cr}_2\text{O}_2\text{CrO}_4 = \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CrO}_3$ angesehen werden mufs, läfst sich aus den angestellten Versuchen nicht entscheiden.

Carlsruhe, Laboratorium des Polytechnikums. Juli 1873.
