

XII.

Ueber die Reduction des chromsauren Bleioxydes.

Von

R. F. MARCHAND.

Durch Richardson ist das chromsaure Bleioxyd bei der organischen Analyse öfter statt des Kupferoxydes angewendet worden. In manchen Fällen gewährt dasselbe entschiedenem Vortheil, besonders bei Substanzen, welche Chlor, Jod und vorzüglich welche Brom oder Schwefel enthalten. Erdmann und ich, wir haben es öfter in diesen Fällen benutzt, indem wir uns des Hess'schen Apparates bedienten, und dabei die Bemerkung gemacht, dass das reducirte chromsaure Bleioxyd nachher wieder Sauerstoff absorbire und nun von Neuem angewendet werden konnte. Dieser Umstand veranlasste mich, einige Versuche über die Reduction dieses Salzes anzustellen.

Das chromsaure Bleioxyd, welches zu diesen Versuchen diente, war durch Fällung von salpetersaurem Bleioxyd mit überschüssigem *sauren chromsauren Kali* und sehr sorgfältiges Auswaschen bereitet worden. Vor dem Versuche wurde das Salz erhitzt, so dass es vollkommen trocken angewendet wurde. Bei dem Erhitzen nimmt bekanntlich das Bleisalz eine dunkelrothe Farbe an, welche sich selbst dem Zinnoberroth nähern kann; nach dem Erkalten verschwindet sie völlig, und das Salz sieht dann eben so orangegelb aus wie vorher, wenn es nicht bis zum Schmelzen gekommen war. Ist diess geschehen, so ist es eine dunkelbraune Masse, welche ein gelbbraunes Pulver giebt. Kühlt man das schmelzende Salz sehr schnell ab, indem man kaltes Wasser darauf giesst, so nimmt es eine rothe Farbe an, welche sich nicht weiter verändert und auch im Pulver ähnlich erscheint.

66 Marchand, Reduction d. chroms Bleioxydes.

Manche Personen meinen, dass man bei der organischen Analyse, wenn man mit chromsaurem Bleioxyd verbrennt, eine sehr starke Hitze anwenden müsse, um die Verbrennung zu bewirken. Diess ist ein Irrthum, indem sowohl Kohle als Wasserstoff das chromsaure Salz sehr leicht reduciren; will man freilich zuletzt Sauerstoffgas entwickeln, so muss die Temperatur eine sehr hohe sein, weil zu diesem Ende das Salz schmelzen muss. Dass dieser Umstand indessen nothwendiger Weise andere Unbequemlichkeiten, wenn nicht Fehler herbeiführen muss, sieht man sehr leicht.

Erhitzt man chromsaures Bleioxyd in einem Wasserstoffstrome, so beginnt bei einer nicht sehr hohen Temperatur, welche noch lange nicht die Glühhitze erreicht hat, das Salz zu erglühen, während eine grosse Menge von Wasser gebildet wird. Die gelbe Farbe des Salzes verschwindet dabei gänzlich und geht in eine schwarze über, während man darin kleine Metallkügelchen zerstreut findet, welche oft so klein sind, dass man sie mit der Loupe aufsuchen muss.

3,049 Grm. verloren dabei 0,307 Grm. oder 10,07 % Sauerstoff. Dieser Verlust kann durch ein anhaltenderes und stärkeres Erhitzen gesteigert werden.

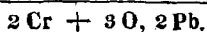
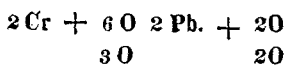
1,91 Grm. verloren in einem anderen Versuche 0,224 Grm. oder 11,8 % Sauerstoff. Bei der ersten Reduction dieser Probe wurde die Temperatur niedrig gehalten, dabei verlor sie 0,2045 Grm. oder 10,7. Sodann wurde über das reducirte Salz Sauerstoff geleitet, während es erhitzt wurde. Schon bei einer gelinden Einwirkung der Wärme verbrannte die Masse mit sehr lebhaftem Glanze und nahm dabei eine braune Farbe, wenigstens theilweise, an, welche nach dem Erkalten sehr deutlich hervortrat. Es fand dabei eine Gewichtszunahme von 0,133 Grm. Sauerstoff statt, welche von der angewandten Masse (1,91) 7,0 % beträgt. Zu hemerken ist, dass sich bei dieser Oxydation zugleich ein wenig Wasser bildet, obwohl nur immer einige Milligrammen. Es rührte diess davon her, dass Wasserstoff in den Poren des reducirten Rückstandes condensirt worden war, welches indessen nur eine höchst geringe Menge betragen konnte. Durch Glühen in einem Kohlensäurestrome wird es vollkommen ausgetrieben.

Die oxydirte Masse 1,839 Grm., welche jetzt also erst

Marchand, Reduction d. chroms. Bleioxydes. 67

3,7 % Sauerstoff verloren hatte, wurde wieder im Wasserstoff reducirt; sie verlor dabei 0,152 Grm. Diess sind von der ganzen Menge 8 %. Durch Glühen im Sauerstoffgase, welches dieselben Erscheinungen wie vorher veranlasste, nahm die Masse 0,128 Grm. auf; also weniger als zuvor. Eine abermalige Reduction bei sehr starker Hitze gab jetzt einen gleichen Verlust von 0,128 Grm., während indessen eine wiederholte Oxydation nur noch eine Gewichtszunahme von 0,119 Grammen herbeiführte. Diese wurden durch Wasserstoffgas wieder ausgetrieben, ohne dass mehr Sauerstoff daraus hätte entfernt werden können.

Betrachten wir diese Versuche, indem wir nur die Endpunkte derselben in's Auge fassen, so finden wir, dass, wie gesagt, 1,91 Grm. im Ganzen 0,224 Grm. = 11,8 % verloren haben, während die letzte Oxydation nur 0,119 Grm. oder 6,2 % (von 1,91) hinzufügen konnte. In dem chromsauren Bleioxyde sind enthalten 19,54 % Sauerstoff, gleich vier Atomen. Cr Pb . Es betragen davon 11,8 % also 2,4 Atome, oder fast $\frac{5}{8}$ des ganzen Sauerstoffgehaltes. Diese würden 12,2 % sein. Die Reduction, wenn sie vollständig ist, findet also so statt, dass alles Bleioxyd zu metallischem Blei, alle Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wird.



Bei der Oxydation durch Sauerstoffgas wird ungefähr die Hälfte des verlorenen Sauerstoffs wieder ersetzt, und zwar um so leichter geschieht diess, wenn das metallische Blei nicht durch zu starke Hitze zusammengeschmolzen ist und sich vielmehr in fein vertheiltem Zustande befindet. Aber nicht allein das Blei, sondern auch das Chromoxyd ist im Stande, Sauerstoff aufzunehmen. Wird Chromoxyd für sich im Sauerstoffgase erwärmt, so kann man es nicht in Chromsäure verwandeln. Sehr leicht geschieht diess bekanntlich bei Anwesenheit von Alkalien. Ich vermuthete daher, das Bleioxyd könne sich ähnlich den Alkalien in dieser Beziehung verhalten. Um ein recht inniges Gemenge von Chromoxyd und Bleioxyd zu erhalten, suchte ich das chromsaure Bleioxyd durch Hitze so zu zersetzen, dass alle Chromsäure in

68 Marchand, Reduction d. chroms. Bleioxydes.

Chromoxyd verwandelt würde. Die Temperatur muss zu diesem Versuche ungemein hoch sein, und es dauert sehr lange, ehe aus dem Salze eine beträchtliche Menge Sauerstoff ausgetrieben werden kann. Es wurden 1,409 Grm. in einem sehr dünnen Platintiegel bei der stärksten Hitze der Spirituslampe geschmolzen, bis kein Gewichtsverlust mehr zu bemerken war. Dabei wurden 0,057 Grm. Sauerstoff entwickelt. Diess beträgt 4 %. Es sind diess fast genau $\frac{3}{16}$ der im Salze enthaltenen Menge. Diess würde 3,9 % sein. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass zuerst das chromsaure Bleioxyd so zerlegt wird, dass sich basisch chromsaures Bleioxyd und ausserdem Chromoxyd bildet. $2 (\text{Cr O}_3, \text{Pb O}) = \text{Cr O}_3, \text{Pb}_2 \text{O}_2 + \text{Cr O } 1\frac{1}{2} + \text{O } 1\frac{1}{2}$.

Das auf diese Weise erhaltene Gemenge hielt ich für besonders fähig, die Umwandlung des Chromoxyds in Chromsäure zu begünstigen, und erhitzte es, fein gepulvert, in einem Strome von Sauerstoff. Indessen zu meiner grossen Ueberraschung wurde es nicht im Geringsten verändert und es fand durchaus keine Gewichtszunahme statt.

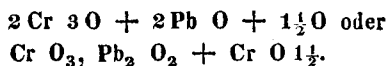
Dennoch musste bei der Oxydation des reducirten Salzes Sauerstoff von dem Chromoxyde aufgenommen worden sein, da im Ganzen 6,2 % absorbiert waren, während der ganze Sauerstoffgehalt des Bleioxyds in dem Salze nur 4,89 % beträgt, und es nicht einmal wahrscheinlich war, dass diese 4,89 % von dem reducirten Bleie waren aufgenommen worden, da sich der grösste Theil desselben in Kugeln zusammengeschmolzen befand, welche der Einwirkung des Sauerstoffs einigen Widerstand leisten mussten.

Ich schmolz daher von Neuem 2,057 Grm. chromsaures Bleioxyd in der durch Sauerstoff angeflachten Aetherflamme, welche nach dem anhaltendsten Glühen 0,091 Grm. verloren, oder 4,4 %. Die Reduction war also hier etwas weiter gegangen als bis zu der Bildung des basisch chromsauren Bleioxyds und des Chromoxydes. Wurde über das gepulverte Gemenge jetzt Sauerstoff geleitet, so nahm dasselbe sehr wenig davon auf.

Es wurde nun endlich ein inniges Gemenge von Chromoxyd und überschüssigem Bleioxyd bereitet und dieses bis zum Glühen erhitzt, während Sauerstoff hinüber geleitet wurde. In dem Gemenge befanden sich 0,445 Grm. Chromoxyd. Nachdem

Marchand, Reduction d. chroms. Bleioxydes. 69

die Gewichtszunahme aufgehört hatte, war dieselbe bis auf 0,066 Grm. gestiegen. Die Substanz hatte dabei ihre grüne Farbe in eine bräunliche umgeändert. In 0,445 Grm. Chromoxyd sind 0,132 Grm. Sauerstoff enthalten, also noch einmal so viel, als dasselbe aufgenommen hatte. Es nimmt also 1 At. Chromoxyd beim Glühen mit Bleioxyd $1\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff auf. Diess giebt:



Es ist also dasselbe Gemenge, welches sich bildet, wenn das chromsaure Bleioxyd für sich geschmolzen wird.

Es ergiebt sich also aus den vorstehenden Versuchen:

Chromsaures Bleioxyd wird durch Kohle und Wasserstoff sehr leicht in ein Gemenge von Chromoxyd und metallischem Blei reducirt.

Dieses Gemenge ist im Stande, Sauerstoff in der Hitze zu absorbiren, indem sich dabei nicht allein das metallische Blei, sondern auch das Chromoxyd wieder oxydirt.

Durch blosses Erhitzen ist es sehr schwer, dem chromsauren Bleioxyd Sauerstoff zu entziehen. Zuerst wird es in ein Gemenge von basisch chromsaurem Bleioxyd und Chromoxyd verwandelt; um alle Chromsäure zu Chromoxyd zu reduciren, ist eine ungemein hohe Hitze nothwendig.

Wird ein Gemenge von Chromoxyd und Bleioxyd erhitzt, so wird dasselbe gleichfalls in basisch chromsaures Bleioxyd und Chromoxyd verwandelt. Es wird daher das chromsaure Bleioxyd, welches man zu der organischen Analyse öfter angewendet hat, namentlich aus diesem letzteren Gemenge bestehen.
