

einer wirklichen Salzbildung würde das kaum zu verstehen sein, während uns die Analogie mit Hydrosolen, die nach Zsigmondy, Heinz u. a. bisweilen beim Eintrocknen die Peptisierbarkeit verlieren, das Verständnis erleichtert. Übrigens gelang es mir zuweilen, auch ohne Anwendung von Alkali rein wässrige Schellacklösungen herzustellen, indem ich eine alkoholische Schellacklösung in Wasser goß und dann im Vakuum verdampfte⁷⁾. Dabei schied sich oft der Schellack aus; einigemal erhielt ich aber (tiefer als der ursprüngliche Schellack) gefärbte Rückstände, die vereinzelt sogar wieder löslich waren, mit purpurroter Färbung, die der alkalischen Schellacklösung nicht unähnlich war. Hier ist nun die kolloide Löslichkeit zweifellos erwiesen. Daß die einzelnen Versuche so voneinander abwichen, kann nicht wundernehmen. Wissen wir doch, wie schwer es ist, die Bedingungen einzuhalten, die bei Kolloiden z. B. zur Erzielung bestimmter Teilchenzahlen erforderlich sind, und wie kleine Mengen von „Verunreinigungen“ schon bestimmte Dispersitätsgrade unmöglich machen.

Ich möchte meine Ausführungen hiermit schließen und nur noch einmal zum Ausdruck bringen, daß auch die technischen Probleme, die die Lackchemie noch birgt, nur gelöst werden können, wenn die Arbeit eine Basis findet auf rein wissenschaftlicher und theoretischer Forschung, die unbeeinflusst von der Möglichkeit technischer Auswertbarkeit nur auf die Mehrung unserer Kenntnisse gerichtet ist. Technische Erfolge können durch Glückszufälle wohl hier und da durch Probieren erreicht werden, aber ein stetiger Fortschritt erblüht nur auf wissenschaftlich vorbereitetem Boden. [A. 160.]

Über chrom(3)saures Natrium¹⁾.

Von ERICH MÜLLER, Dresden.

Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung zu Hamburg in der Fachgruppe für anorganische Chemie am 9. Juni 1922.

(Eingeg. 6/7. 1922.)

Auf den beiden letzten Hauptversammlungen machte ich Mitteilung über die Löslichkeit von Kupferhydroxyd und -oxyd in starker Natronlauge²⁾. Die Ergebnisse zeigten unzweideutig, daß das Kupfer in solchen Lösungen als komplexes Ion einer Kupfer(2)säure enthalten ist, ganz besonders aus dem Grunde, weil sich aus ihnen beim Überschreiten einer bestimmten Laugenkonzentration ein Natriumsalz dieser Säure in Kristallen ausschied.

Die beim Kupfer befolgte Untersuchungsmethode habe ich nun auch auf andere in Laugen lösliche Metallhydroxyde angewendet, und ich möchte heute über die beim Chrom bisher erzielten Ergebnisse berichten.

Die Löslichkeit des Chromhydroxydes in Lauge wurde bereits mehrfach von anderer Seite bestimmt. Man verfuhr dabei meist so, daß zu einer Chromsalzlösung ein Überschuß von Lauge gesetzt wurde, wobei eine klare Lösung entstand, die mit der Zeit oder in der Wärme Hydroxyd fallen ließ. Es konnte so, wie auch behauptet wird, das Hydroxyd in sehr fein verteilter, kolloider Form entstehen und sich gewisse Zeit in Lösung halten, bis es koagulierte.

Ich verfuhr dagegen so, daß ich das durch Ammoniak aus Chromsalzlösung gefällte Hydroxyd isolierte, über Schwefelsäure trocknete, mit Natronlauge verschiedener Konzentration schüttelte und von Zeit zu Zeit die Konzentration an Chrom bestimmte. Will man hier nicht gerade an eine peptisierende Wirkung der Natronlauge denken, so ist von vornherein unwahrscheinlich, daß das dabei in Lösung gehende Hydroxyd als Kolloid vorhanden ist. Da die hierbei in Lösung gehende Menge Chrom erst oberhalb einer Konzentration von fünffach normal beträchtlicher wird, wurde von der Verwendung geringer konzentrierter Laugen abgesehen.

Das verwendete Hydroxyd enthielt laut Analyse nahezu sechs Mole Wasser auf ein Mol Chromtrioxyd über Schwefelsäure getrocknet.

Bei diesen Versuchen zeigte sich zunächst bei gegebener Laugenkonzentration ein eigentümlicher Zusammenhang zwischen Schütteldauer und Löslichkeit. Letztere stieg zunächst mit der Zeit stetig an, um danach wieder zu fallen auf einen fast konstant bleibenden Wert. Die Löslichkeit wies also ein Maximum auf und ein Minimum. In Fig. 1 sind beide für verschiedene Laugen zusammengefaßt.

Nach diesen Resultaten schien es, als ob die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen Bodenkörper und Lösung sehr lange Zeit in Anspruch nähme. Denn die als Minimum der Löslichkeit bezeichneten Werte beziehen sich durchschnittlich auf eine Schütteldauer von 10 bis 14 Tagen und änderten sich immer noch, wenn auch sehr wenig. Um die Gleichgewichtseinstellung zu beschleunigen, wurde nun so verfahren, daß das Hydroxyd bei 70° mit der Lauge 40 Stunden unter häufigem Schütteln von Hand in Berührung gelassen und danach bei 18° weitere 40 Stunden an der Maschine geschüttelt wurde. Hierbei gelangte man schneller zu konstanten Werten für die Löslichkeit, die indessen wesentlich niedriger lagen (siehe Fig. 1).

Die Tatsache, daß bei gewöhnlicher Temperatur die Löslichkeit bis zu einem Maximum ansteigt, um dann wieder abzufallen, legte die

Vermutung nahe, daß das Hydroxyd sich zunächst unverändert löst, um dann unter Wasserabgabe in das schwerer lösliche Oxyd überzugehen, ein Vorgang, der durch die Wärme beschleunigt würde. Indessen lehrte die Untersuchung der Bodenkörper in den Laugen bis zu 14 facher Normalität, daß eine Entwässerung nicht stattgefunden hatte. Vorbehaltlich weiterer Untersuchungen bleibt also zurzeit nichts anderes übrig, als anzunehmen, daß mit der Zeit und mit der Temperaturerhöhung eine Alterung des Hydroxydes eintritt. Die Bestimmung der Löslichkeit des aus dem Hydroxyd durch vorsichtiges Erhitzen hergestellten Oxydes zeigte denn auch eine tiefer liegende

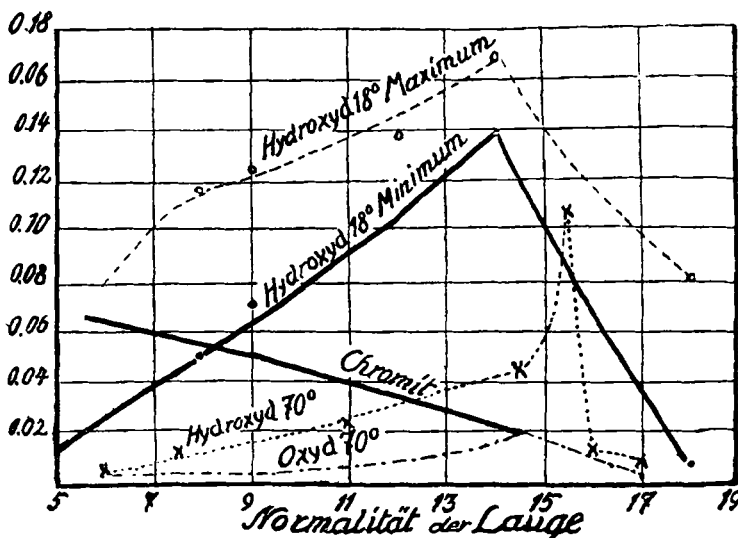


Fig. 1.

Kurve (siehe Fig. 1). Was nun die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Laugenkonzentration anlangt, so zeigt sich in allen Fällen dasselbe Bild: bis zu einer bestimmten Normalität ein Ansteigen, danach ein Abfallen.

Betrachten wir zuvörderst die beiden Löslichkeitskurven für das Hydroxyd und Oxyd (70°) in ihren ansteigenden Ästen, so zeigt ihr Verlauf, daß es sich um eine gesetzmäßige Abhängigkeit der gelösten Chrommenge von der OH'-Konzentration handelt. Dieses ist zu erwarten beim Vorliegen eines der folgenden Gleichgewichte:

- (1) $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{OH}' \rightleftharpoons \text{CrO}_3''' + 3\text{H}_2\text{O}$
- (2) $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 2\text{OH}' \rightleftharpoons \text{HCrO}_4'' + 2\text{H}_2\text{O}$
- (3) $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{OH}' \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CrO}_4' + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrO}_4' + 2\text{H}_2\text{O}$

und entsprechend für das Oxyd. Für diese drei Gleichgewichte gilt ja

$$K_1 = \frac{C_{\text{Cr}}}{C_{\text{OH}}^3}; \quad K_2 = \frac{C_{\text{Cr}}}{C_{\text{OH}}^2}; \quad K_3 = \frac{C_{\text{Cr}}}{C_{\text{OH}}}$$

wenn man unter C_{Cr} die Gesamtkonzentration des Chroms versteht, die gleich der Konzentration der betreffenden Cr(3) Sauerstoffanionen gesetzt werden kann, da die Konzentration des Chromhydroxydes sehr klein dagegen ist. Die Berechnung der K-Werte aus den Versuchen unter Einsetzen von C_{NaOH} für C_{OH} führte nach keiner der Gleichungen zu befriedigend übereinstimmenden Zahlen, was nicht Wunder nehmen darf, da erstens die Hydroxylionenkonzentration so starker Laugen nicht bekannt ist, und zweitens vorauszusetzen ist, daß von den möglichen komplexen Ionenarten nicht nur eine am Gleichgewicht beteiligt sein wird.

Jedenfalls aber kann man dem gesetzmäßigen Verlauf der Kurven entnehmen, daß sich das Chrom als komplexes Ion und nicht Kolloid in Lösung befindet. Dafür spricht nun aber noch ganz besonders der weitere Verlauf der Löslichkeitskurven bei höchsten Laugenkonzentrationen, die absteigenden Äste, die beim Hydroxyd und Oxyd nahe zusammenfallen. Da hier die Löslichkeit mit steigender OH'-Konzentration abnimmt, so folgt der Zusammenhang einem anderen Gesetz.

Und in der Tat, wenn man hier die Bodenkörper untersucht, so zeigen sie ein ganz besonderes Verhalten. Während die Bodenkörper in Laugen < 14 n nach Entfernung der überstehenden Lösung in Wasser unlöslich sind, geben die aus Laugen < 14 n mit Wasser eine klare tiefgrüne Flüssigkeit.

Nach den beim Kupferhydroxyd gemachten Erfahrungen stand es außer Zweifel, daß es sich hier um die Bildung eines chrom(3)sauren Natriums handelte, und daß den absteigenden Kurvenästen Gleichgewichte folgender Art entsprechen:

- (4) $\text{Na}_3\text{CrO}_3 \rightleftharpoons 3\text{Na}' + \text{CrO}_3'''$ oder
- (5) $\text{Na}_2\text{HCrO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Na}' + \text{HCrO}_4''$ usw.

Für diese muß ja gelten z. B. für 4:

$$C_{\text{Na}} \times C_{\text{CrO}_3'''} = K_4$$

⁷⁾ Chem. Umschau 92 [1916].

¹⁾ Nach der Dissertation von Gellendien, Dresden [1922].

²⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 33, 303 [1920] u. 34, 371 [1921].

wenn wieder die Konzentration des Chromites gleich der Gesamtkonzentration des Chroms gesetzt wird, und da $\text{COH} = \text{CNa}$ ist, gilt

$$C_{\text{Cr}} = \frac{K_4}{C_{\text{OH}}^3},$$

so daß mit steigender Laugenkonzentration die Chromkonzentration sinken muß.

Die Sachlage wäre demnach die, daß zunächst mit dem Anwachsen der OH' -Ionen die Chromitkonzentration zunimmt; da man aber jene nicht vergrößern kann, ohne auch die der Natriumionen zu vermehren, so kommt man bei Anwendung immer stärkerer Laugen zu einem Punkte, wo das Löslichkeitsprodukt von Na- und Chromit überschritten wird.

Es wurden nun größere Mengen dieses vermeintlichen Chromites hergestellt, durch Schleudern von der zähflüssigen Lauge möglichst getrennt und auf Tonteller von der Mutterlauge in kohlenstoffreier Atmosphäre weitgehend befreit. Unter dem Mikroskop erwies es sich als aus schön ausgebildeten, tiefgrünen, prismatischen Kristallen bestehend.

Die Bestimmung der Abhängigkeit der Löslichkeit dieses Körpers von der Laugenkonzentration ergab einen Zusammenhang, wie er durch die Chromitkurve in Fig. 1 zum Ausdruck kommt.

Danach lassen sich die obwaltenden Verhältnisse durch die folgende idealisierte Fig. 2. zur Darstellung bringen. In ihr haben wir

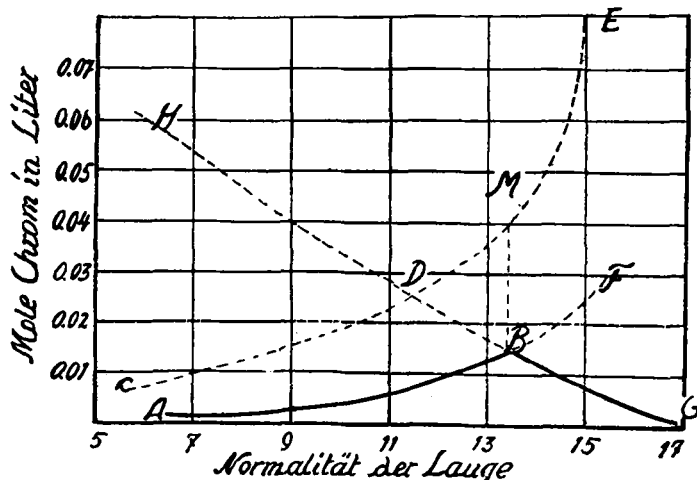


Fig. 2.

Kurven, welche entsprechen

AF : Gleichgewicht Oxyd/Lösung,
CE : " Hydroxyd/Lösung,
GH : " Chromit/Lösung.

Sie schneiden sich in den Punkten

D : Gleichgewicht Hydroxyd/Chromit/Lösung,
B : " Oxyd/Chromit/Lösung.

D und B stellen mithin die Umwandlungspunkte Hydroxyd—Chromit und Oxyd—Chromit vor. Stablen Gleichgewichte entsprechen nur die Kurvenstücke AB und BG und deren Schnittpunkt B.

Da sich das Hydroxyd unter Wasserabgabe in das Oxyd verwandeln kann und letzteres schwerer löslich ist, so erscheinen die der Kurve CE zukommenden Gleichgewichte metastabil. Trotzdem konnte nie eine Entwässerung des Hydroxydes beobachtet werden wie beim Kupfer, wo die entsprechenden Löslichkeitskurven des Hydroxydes und Oxydes eine ganz analoge Lage zueinander haben. Soviel ich bis jetzt sehe, liegt das daran, daß wie beim Kupfer so auch beim Chrom der Übergang Hydroxyd—Oxyd nur über eine fortlaufende Reihe fester Lösungen erfolgen kann. Nur besteht augenscheinlich ein Unterschied in der Abhängigkeit der Löslichkeit der festen Lösungen von deren Zusammensetzung beim $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{CuO}$ einer- und $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ anderseits. Stellen wir uns dieses graphisch dar, so würde beim Kupfer die Lage I, beim Chrom die Lage II anzunehmen sein. (Fig. 3.)

Nimmt man also an, daß die Entwässerung über feste Lösungen führen muß, so kann sie beim Kupfer erfolgen, weil die zuerst entstehenden eine geringere Löslichkeit besitzen, beim Chrom aber nicht, da sie hier leichter löslich, daher metastabil gegen das Hydroxyd sind.

Die Kurve CE (Fig. 2) ist nun von C bis M metastabil bezüglich Oxyd, rechts von M dagegen bezüglich Chromit. Daher erniedrigen denn auch Lösungen, die dem Stück ME entsprechen, mit der Zeit unter Ausscheidung von Chromit ihren Chromgehalt ganz beträchtlich, und man kann durch Impfen mit Chromit diese Entchromung beschleunigen.

Auch das Stück BH der Chromitkurve ist metastabil. Experimentell läßt sich diese sehr weit nach links verwirklichen. Aus den ihr entsprechenden Lösungen sollte nach Fig. 2 Hydroxyd oder Oxyd fallen. In Wirklichkeit sind sie aber sehr beständig, und das erklärt sich wohl folgendermaßen. Die Kurve CE gilt offenbar nur für ein Hydroxyd, welches durch Erwärmen unter der Lauge gealtert ist. Aus dem ersten Bild ersehen wir aber, daß das jüngere Hydroxyd, von dem ausgegangen wurde, eine beträchtlich größere Löslichkeit besitzt. Nun kann aber doch als sicher gelten, daß wenn sich aus der Chromit-

lösung Hydroxyd ausscheidet, dieses eine junge Form sein muß, da der Alterungsprozeß sich nur an der festen Phase vollziehen kann. Ist nun aber die Löslichkeit dieser primär fallenden jungen Form größer als die des Chromits, so bleibt die Ausscheidung eben aus. Über die Löslichkeit dieser primären Form sind wir aber nicht orientiert. Sie ist jedenfalls nicht kleiner als die des von mir verwendeten Hydroxydes. Und wenn man die mit dieser bei 18° erhaltenen Löslichkeitswerte (Fig. 1) betrachtet, so sieht man, daß sie wenigstens oberhalb 5 n größer ist als die des Chromites. In Laugen geringerer Konzentration beobachtet man denn auch leicht eine Umwandlung von Chromit in Hydroxyd. Die früher erwähnte Löslichkeit des isolierten Chromites in Wasser beruht auch nur darauf, daß dasselbe noch Alkali einschließt. Stumpft man dieses vorsichtig mit Säure ab, so scheidet sich Hydroxyd aus.

Wegen der Alterung des Hydroxydes liegen die Verhältnisse für die Deutung aller hierher gehörigen Erscheinungen einigermassen kompliziert, und es erscheinen zur völligen Klärung weitere Untersuchungen am Platze.

Eines aber steht fest: Da aus den Lösungen des Hydroxydes oder Oxydes in einer Lauge durch deren Verstärkung kristallisiertes Chromit ausfällt, so ist es zweifellos, daß das Chrom als komplexes Chromit in Lösung sein muß. Damit ist freilich nicht gesagt, daß nicht außerdem unter gewissen Bedingungen ein Teil kolloid sein kann, so z. B. wenn man eine Chromion haltende Lösung mit einem Überschuß von

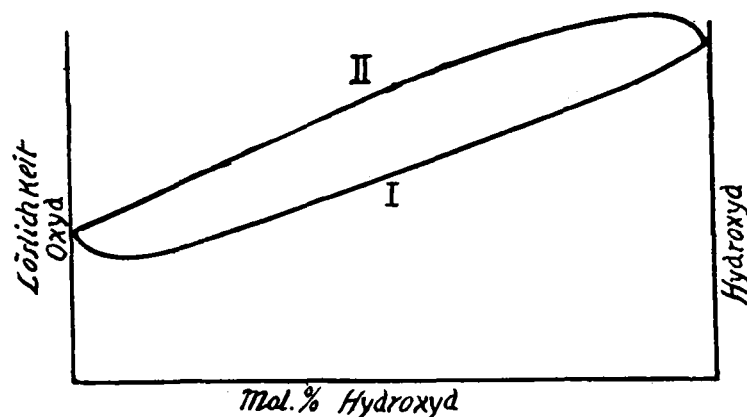


Fig. 3.

Lauge versetzt, weil es sonst nicht recht verständlich wäre, warum diese beim Erhitzen Hydroxyd fallen läßt.

Über die nähere Zusammensetzung des chrom(3)säuren Natriums kann ich bestimmte Angaben nach der Richtung, ob es ein neutrales oder saures Salz ist, noch nicht machen. Die Verbindung entsteht nur in sehr stark alkalischen Lösungen. Eine vollständige Befreiung von der Mutterlauge durch Waschen mit Wasser führt zur Zersetzung. Auch sorgfältigst von Wasser befreiter Alkohol, der zum Entfernen des Alkalis verwendet wurde, konnte diese Zersetzung nicht hintanhaltend.

[A. 179.]

Ein internationaler wissenschaftlicher Kongreß in Utrecht.

Von R. SCHENCK, Münster i. W.

(Eingeg. 28./8. 1922.)

Der Plan zur Zusammenführung von Gelehrten des chemischen Fachgebietes aus den früheren Kriegsländern und den neutralen Staaten ist in England erdacht worden, und zwar bei Gelegenheit eines Besuches, den der Direktor des Van 't Hoff-Laboratoriums an der Reichsuniversität Utrecht Prof. Ernst Cohen dem Nachfolger Sir William Ramsays auf dem Londoner Lehrstuhl der Chemie Professor T. C. Donnan abstattete. Bei der freundschaftlichen Aussprache über die Wege, welche zur Wiederherstellung der internationalen wissenschaftlichen Fühlung dienen könnten, wurden sie sich darüber klar, daß eine Wiederanknüpfung nur von Mensch zu Mensch, möglichst unter Benutzung alter Beziehungen, niemals aber durch offizielle Stellen erfolgen könne, und daß man zunächst Einzelpersonen in jedem Lande für den Gedanken gewinnen müsse. Als zweiten Schritt sah man die Einberufung eines kleinen internationalen Kongresses auf neutralem Boden vor mit der Aufgabe, in der Teilnehmerzahl beschränkte Gruppen von Fachgenossen aus den einzelnen Ländern in möglichst enge persönliche Fühlung zu bringen. Nach Gelingen dieses Experimentes waren für eine spätere Erweiterung der Kreise keine wesentlichen Schwierigkeiten mehr zu befürchten.

In der Durchführung des Planes, dessen sich die Utrechter Professoren E. Cohen, U. R. Kruyt und P. van Romburgh mit Wärme annahmen, wurden für den 23. und 24. Juni des vergangenen Jahres zunächst je ein Chemieprofessor aus jedem Lande zu einer Aussprache nach Utrecht eingeladen, um die grundsätzlichen Fragen zu klären und die erste Annäherung herbeizuführen. Dem Rufe folgten außer Herrn Donnan, London und dem seinerzeit zum