

# Ueber die Darstellung und die Krystallform einiger Calciumchromate.

Von H. B. v. Foullon.

(Mit 8 Zinkographien.)

Eine Reihe von Versuchen, welche den Zweck hatten, ärmere Chromerze ökonomisch verwertbar zu machen, lehrten mich nebenbei ein hervorragendes Krystallisationsvermögen verschiedener Calciumchromate kennen. Da ich in der Literatur über einen Theil der erhaltenen Producte überhaupt, über die Krystallformen aller gar keine Angaben fand, schien es wünschenswerth, dieselben in letzterer Beziehung weiter zu untersuchen.

Es war nicht der Zweck meiner Arbeit, bestimmte Verbindungsstufen von Calcium und Chromsäure darzustellen, sondern handelte es sich lediglich um eine billige Ueberführung des Chromoxydes in Chromsäure und eine endliche Gewinnung der letzteren in einer für den Handel zweckmässigen Form oder Verbindung. Die Calciumchromate bildeten demnach nur ein Stadium der Arbeit. Da es sich um die Lösung einer praktischen Frage handelte, wurden auch die Reagentien nur in einer solchen Qualität verwendet, wie sie bei der Manipulation im Grossen in Anwendung kommen, und konnte namentlich vorerst nicht darauf hingearbeitet werden, die Chromsäure vollständig schwefelsäurefrei zu machen. Die erhaltenen, und weiter zu Krystallisationen verwendeten Calciumchromatlösungen enthielten daher vom Hause aus eine kleine Menge Calciumsulfat beigemengt, ebenso eine Spur von Magnesium, wohl an Chromsäure gebunden, waren aber frei von Alkalien.

Um die allfällige Wiederdarstellung der erhaltenen Verbindungen in Krystallen leicht zu ermöglichen, möchte ich von den von mir ursprünglich eingeschlagenen Wegen hier völlig absehen und einfache, directe Verfahren angeben.

Stellt man sich von der gewöhnlichen, käuflichen Chromsäure (sie enthält immer etwas Schwefelsäure) eine verdünnte Lösung dar und trägt nach und nach gepulvertes Calciumcarbonat ein, so wird dieses eine Zeit lang rasch zersetzt, das gebildete Calciumchromat bleibt in Lösung. Hat man nun so viel Calcium zugeführt, als zur Bildung von  $CaCrO_4$  für die vorhandene Menge von Chromsäure nöthig

war, so wird bei fortgesetztem Eintragen von Kalkspath dieser noch immer zersetzt, es entstehen basischere Salze, welche sich in Form eines citronengelben Pulvers ausscheiden.<sup>1)</sup> Bei der Ausführung dieser Operationen in normaler Zimmertemperatur bleibt viel Kohlensäure in der Lösung absorbiert und man gewahrt dann manchmal eine ziemlich energische Rückbildung, indem Calciumcarbonat ausfällt, während ein Theil der basischen Salze in Lösung geht. Diese tritt namentlich dann ein, wenn die, durch die Umsetzung von Kohlensäure und Chromsäure warm gewordene Lösung wieder erkaltet.

Führt man die Operation mit auf 50—60° erwärmter Chromsäurelösung aus und hört mit dem Eintragen von Kalkspathpulver auf, sobald sich basische Salze abzuschneiden beginnen, so vermehren sich diese etwas bei der Abkühlung, die überstehende Lösung wird vollständig klar und besitzt eine citronengelbe Farbe.

Diese Lösung liefert nun in Krystallisirschalen an freier Luft, bei einer Temperatur von ungefähr 15° aufgestellt, nach längerer Zeit citronengelbe Kryställchen, die fast ausnahmslos am Boden der Schale anschliessen und an diesem sehr fest angewachsen sind. Nur sehr wenige Individuen schiessen an der Oberfläche an, schwimmen längere Zeit, sinken endlich unter und wachsen ebenfalls am Boden fest.

Der grösste Theil dieser Krystalle wurde gewonnen. einige wenige blieben in der Mutterlauge, um ihr fortschreitendes Wachstum zu beobachten. Dieses geht sowohl an der Luft, als über Schwefelsäure im Exsiccator nur langsam vor sich, lässt sich aber leicht mit Sicherheit wahrnehmen. Bei allmählicher Verdunstung wird die Lösung etwas dunkler gelb und es erscheinen namentlich an der Berührungsfläche von Mutterlaugeoberfläche und den Gefässwänden nach abwärts wachsende tafelige Kryställchen, die sofort ihren gypsähnlichen Habitus verrathen.

In diesem Stadium bleiben die citronengelben, zuerst entstandenen Krystalle eine Zeit lang unverändert, bis sie plötzlich verschwinden. Es führte dies zur Vermuthung, dass sie nur eine Modification der später anschliessenden seien, dem ist aber nicht so, und kann ihr Verschwinden nicht auf eine einfache Auflösung zurückgeführt werden, sondern muss eine Folge von Zersetzung sein.

Die zuerst entstandenen Krystalle sind recht unansehnlich, die meisten trüb und viele sind parallele Verwachsungen mehrerer Individuen.

<sup>1)</sup> Auf gleiche Weise hat schon M. Siewert chromsauren Kalk dargestellt. Siehe: Ueber eine neue Darstellungsweise der Chromsäure und einige chromsaure Salze. Zeitschr. f. d. gesammten Naturwissensch. 1862, Bd. XIX, S. 11—33. Chromsaurer Kalk S. 29. Siewert bemerkt, dass er trotz Digestion einer Chromsäurelösung mit überschüssigem Marmor eine saure Lösung erhielt. Wie hier gezeigt werden wird, hat er die Bildung basischer Salze wahrscheinlich übersehen.

Es sei auch erwähnt, dass sich Chromeisensteine im trockenen Chlorstrom, namentlich wenn sie mit Kohlenpulver gemischt werden, rasch vollkommen aufschliessen lassen. Das Chrom scheidet sich als Chromchlorid in sechsseitigen, einaxigen, violetten Blättchen ab, die bei einiger Vorsicht wohl in messbaren Krystallen zu erhalten sein dürften. Wo es sich um die blosser Bestimmung des Chromgehaltes in Chromeisensteinen handelt, wird man heute nur die überaus bequeme Aufschliessung mit Natronkalk anwenden. Für vollständige Analysen ist aber diese Aufschliessung nicht geeignet und liesse sich für letztere vielleicht durch eine solche im Chlorstrom eine zweckdienliche Methode ausarbeiten.

Letztere entstanden in einer Schale ausschliesslich, während eine dritte Portion nur einfache Individuen lieferte. Die Substanz ist luftbeständig, wenigstens zeigte sie nach wochenlangem Liegen an der Luft keine wahrnehmbare Veränderung.

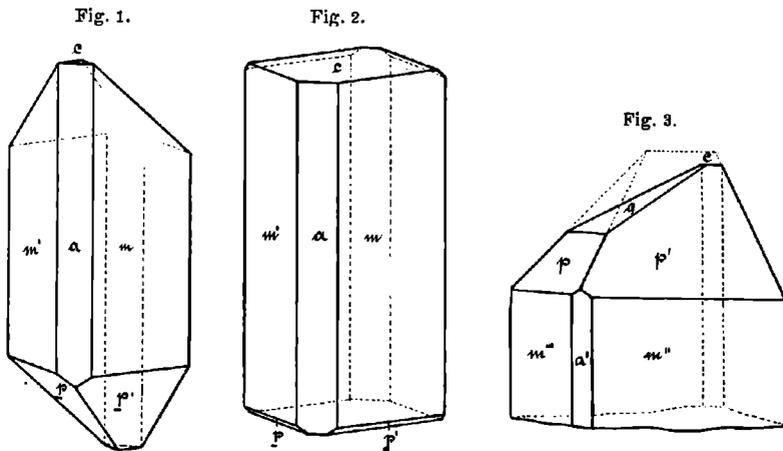
Beim Glühen werden die Krystalle undurchsichtig, licht citronengelb, an der Oberfläche tritt hierbei rasch Reduction der Chromsäure ein.

Der chemischen Zusammensetzung nach entspricht die Substanz der Formel  $Ca_2CrO_5 + 3H_2O$ , die Krystalle enthalten aber Verunreinigungen, ihre ermittelte Zusammensetzung ist unter I., die theoretische obiger Verbindung unter II. angegeben.

	$Ca_2CrO_5 + 3H_2O$	
	I. gefunden	II. berechnet
Chromsäure	37·57 Procent	37·71 Procent
Schwefelsäure.	0·26    "	—       "
Kohlensäure	0·36    "	—       "
Calciumoxyd	42·36   "	42·03   "
Wasser	19·34   "	20·26   "
	99·89	100·00

Aus den Analysenresultaten lässt sich nicht erkennen, ob das vorhandene Calciumsulfat eine gleiche Zusammensetzung wie das vorliegende Calciumchromat habe, oder aber auf beigemengtem Gyps zurückzuführen ist. Die Kohlensäure gehört wohl mechanisch eingeschlossenem Calciumcarbonat an. Wahrscheinlich sind diese Verunreinigungen die Ursache, dass die licht citronen- oder strohgelben Krystalle schlecht durchsichtig und daher zu optischen Untersuchungen ungeeignet sind.

In den Figuren 1—3 sind die beobachteten Formen der monoklinen Krystalle möglichst naturgetreu dargestellt. Fig. 1 und 2 zeigen den verschiedenen Habitus von zwei Anschüssen. Es wurden je drei Individuen gemessen, welche dieselben Formen aufwiesen. Von mehreren



hundert Individuen besitzen nur fünf oder sechs noch eine Fläche mehr, auf die noch zurückzukommen ist.

Beobachtete Formen:  $a$  (100),  $c$  (001),  $m$  (110),  $p$  ( $\bar{1}11$ ) und  $q$  ( $\bar{1}12$ ).

Axenverhältniss:  $a : b : c = 1.03113 : 1 : 0.65004$ ,  $\eta = 98^\circ 13'$ .

Winkelwerthe:

Flächen	Berechnet	Gemessen	Anzahl der Kanten	Grenzwerte
$a$ (100) : $c$ (001)		81° 47'	4	81° 40' — 81° 55'
$a$ (100) : $m$ (110)	45° 35'	45° 45'	10	45° 34' — 46° 42'
$c$ (001) : $m$ (110)	84° 15.6'	84° 23'	8	84° 10' — 84° 36'
$c$ (001) : $p$ ( $\bar{1}11$ )	—	44° 35'	7	44° 15' — 44° 56'
$a^1$ (100) : $p$ ( $\bar{1}11$ )	67° 33'	67° 32'	4	67° 18' — 67° 39'
$m^2$ (110) : $p^1$ ( $\bar{1}11$ )	51° 9.4'	51° 2'	11	50° 30' — 51° 40'
$p$ ( $\bar{1}11$ ) : $p^1$ ( $\bar{1}11$ )	—	60° 31'	8	60° 10' — 60° 55'
$c$ (001) : $q$ ( $\bar{1}12$ )	23° 30.8'	24° 9'	4	23° 24' — 24° 20'

$q$  ( $\bar{1}12$ ) erscheint nur bei jenen Krystallen, welche nach einer rückwärtigen Prismenfläche tafelig verzerrt sind. Es herrscht aber auch hier die Tendenz zur Ausbildung von  $c$  (001), welche Fläche niemals fehlt. Wie aus Fig. 3 ersichtlich (der Krystall ist um  $180^\circ$  gedreht gezeichnet), wäre ein directer Anschluss von  $c$  und  $p$  nicht möglich, und  $q$  wird gewissermassen als „Nothfläche“ eingeschaltet, weshalb sie auch nur einseitig auftritt.

Bei der weiteren Verdunstung der Lösung erscheinen, wie bereits erwähnt, die schwefelgelben Krystalle am oberen Rande des Flüssigkeitsspiegels und des Krystallisirgefässes, bald fallen sie in grosser Menge aus und lagern lose auf dem Boden. Weitans die Mehrzahl sind Zwillinge, deren grosse Aehnlichkeit mit den Gypszwillingen nach  $a$  (100) sofort ersichtlich ist.

Die Krystalle verlieren an der Luft ziemlich bald einen Theil ihres Wassergehaltes, sie werden undurchsichtig, behalten aber Wachs-glanz, so dass sie selbst noch zu Messungen verwendet werden können. Beim Glühen werden die Krystalle tief orange- bis zinnoberroth, nach dem Erkalten wieder citronengelb, was schon Siewert (a. a. O.) bemerkte. Die chemische Zusammensetzung derselben war die unter I. angeführte, unter II. ist für die gefundene Menge Chromsäure das Erforderniss an Kalk und Wasser in  $Ca Cr O_4 + 2 H_2 O$ , unter III. dasselbe für die gefundene Schwefelsäure in Gyps und unter IV. die Summe der berechneten Mengen in II. und III. gegeben:

	I.	II.	III.	IV.
	P r o c e n t			
Chromsäure	51.52	51.52	—	51.52
Schwefelsäure	0.62	—	0.62	0.62
Calciumoxyd	29.14	28.70	0.43	29.13
Wasser	18.84	18.45	0.28	18.73
	100.12	98.67	1.33	100.00

Die Krystalle enthielten demnach 98.67 Procent  $Ca Cr O_4 + 2 H_2 O$  und 1.33 Procent  $Ca SO_4 + 2 H_2 O$ . Bei der augenscheinlichen Isomorphie der beiden Salze ist die Anreicherung der Schwefelsäure in dem

erhaltenen Producte, gegenüber dem oben beschriebenen, wohl selbstverständlich.

Weder die kleinen Einzelkrystalle, noch die Zwillinge haben eine Flächenbeschaffenheit, welche genaue Messungen zuliesse. So wie beim Gyps sind die Flächen vielfach gekrümmt und, durch das Bestreben, (001), (101), (111) und steilere Pyramiden auszubilden, welche Formen in einander übergehen, entstehen gerundete Begrenzungen, die von (010) zu (0 $\bar{1}$ 0) fast fortlaufende Bilder im Reflexionsgoniometer geben. Unter diesen Umständen musste auf die Ableitung eines Axensystems verzichtet werden, unsomehr, als sich viele der scheinbar einfachen Individuen unter dem Mikroskop als parallele Verwachsungen mindestens zweier solcher nach (010) erwiesen, wodurch verschiedene Abweichungen in den gefundenen Winkelwerthen eine Erklärung finden. Nichtsdestoweniger mögen einige gefundene Werthe angeführt werden, wobei allerdings nur Einzelmessungen herausgegriffen sind, welche einfachen Verhältnissen entsprechen, d. h. je einfachen Bildern auf den zur Messung gelangten Flächen, die einem und demselben Individuum angehören dürften. Zur Vergleichung sind nebenstehend die dem Gyps entsprechenden Winkelwerthe nach Hessenberg<sup>1)</sup>, für gewisse Prismen nach Brezina<sup>2)</sup> angeführt. Die Einzelkrystalle sind nach der Axe *a* säulenförmig und von (010), (110) ebenflächig begrenzt, von (010) zu (0 $\bar{1}$ 0) über (101) sind sie mehr weniger flach gewölbt. Die Zwillinge sind tafelförmig nach (010) mit vorwaltender Entwicklung nach der Axe *c*. In der Prismenzone herrscht grösserer Flächenreichtum, jedoch treten von den verschiedenen Formen nicht alle Flächen auf, z. B. finden sich an einem Zwillinge folgende Flächen: (010), (230), (3 $\bar{1}$ 0), (1 $\bar{1}$ 0), (0 $\bar{1}$ 0), ( $\bar{1}$ 20), ( $\bar{2}$ 10) und (120).

Die gefundenen Werthe sind folgende:

	$Ca Cr O_4 + 2H_2 O$	Gyps
(010) (110)	55° 35'	55° 45'
(010) ( $\bar{2}$ 10)	71° 15'	72° 12'
( $\bar{2}$ 10) ( $\bar{1}$ 20)	35° 23'	34° 54'
(1 $\bar{1}$ 0) (3 $\bar{1}$ 0)	22° —	21° 28'
(010) (230)	45° —	44° 24' <sup>3)</sup>
(010) (111)	71° 15'	71° 45'

Ausserdem ist (101) vorhanden. Bei vielen Zwillingen tritt in der Zone von (010) zu (101) eine steilere Pyramide als (131) auf, die Messungen weisen innerhalb weiter Grenzen (36° 9' — 37° 30' — 38° 12', im Mittel 37° 17') auf (141) mit 37° 10' für (010) : (141). Die optischen Verhältnisse lassen sich in den Zwillingen nicht genau feststellen, doch schliesst die Auslöschungsrichtung auf (010) mit der Axe *c* einen weit

<sup>1)</sup> Mineralogische Notizen, Nr. 10. Abhandl. d. Senckenbergischen naturf. Gesellsch. 1871, Bd. VIII, S. 36.

<sup>2)</sup> Mineralogische Mittheilungen. Jahrg. 1872, S. 19. Die Winkel sind hier auf Minuten abgerundet.

<sup>3)</sup> Berechnet nach den Hessenberg'schen Constanten.

grösseren Winkel ein, als dies beim Gyps der Fall ist, wo er circa  $50^\circ$  beträgt (nach M. Bauer's Lehrbuch der Mineralogie, S. 518).

Krystalle von chromsauren Kalk mit 2 Molekel Wasser kann man auch aus der mit Wasser aufgenommenen Aufschliessungsmasse des Chromeisensteins und Natronkalks erhalten. Sehr leicht dann, wenn man Natriumbichromat mit soviel Aetzkalk versetzt, dass die normalen Salze das Natrium und Calcium resultiren. Sonderbarer Weise entstehen hier zuerst nur die gypsähnlichen Zwillinge des  $CaCrO_4 + 2H_2O$ , während später erst, wo die Lösung bereits einen erheblichen Ueberschuss von Natriumchromat enthält, ja manchmal schon etwas dickflüssig wird, einfache Krystalle sich bilden. Allerdings sind letztere meist nur scheinbar einfach, denn die mikroskopische Untersuchung lässt die Mehrzahl als parallele Verwachsungen nach (010) mindestens zweier Individuen erkennen. Immerhin verdient diese Thatsache eine besondere Beachtung, weil ja schon von P. Klien<sup>1)</sup> für den Gyps der Nachweis geliefert wurde, dass Umstände, welche seine Krystallisation erschweren, regelmässig zur Zwillingbildung führen, und O. Lehmann<sup>2)</sup> in seiner trefflichen Arbeit über das Wachstum der Krystalle auf Grund seiner Beobachtungen diese Erscheinung als eine wahrscheinlich gesetzmässige für alle Substanzen anzunehmen geneigt ist. Hier läge also eine Ausnahme vor.

Siewert (a. a. O.) konnte seine erhaltenen Krystalle nicht messen, doch schienen sie ihm „dem schwefelsauren Kalk nicht isomorph, sondern quadratische Säulen mit quadratoctaedrischer Endigung zu sein“. Die hier beschriebenen Krystalle lassen bezüglich ihrer Isomorphie mit dem Gyps keinen Zweifel übrig, doch wurden auch Krystallgruppen erhalten, die das Vorhandensein einer zweiten Modification der Verbindung  $CaCrO_4 + 2H_2O$  vermuthen lassen. Als nämlich die Temperatur im Krystallisationsraume über  $22^\circ$  C. gestiegen war, erschienen an der Oberfläche der Lösung schwimmende Rosetten, welche sich deutlich durch die Farbe von dem Gypstypus unterschieden, indem sie nicht mehr schwefelgelb, sondern licht orange gelb gefärbt waren. Es lag die Vermuthung nahe, ein wasserärmeres Salz erhalten zu haben, der aber die Analyse widersprach, deren Ergebniss folgendes war:

Chromsäure	= 52.26 Procent
Calciumoxyd	= 29.12 „
Wasser (Glühverlust)	= 18.72 „
	100.10

Schwefelsäure war nicht eine Spur nachzuweisen, wobei zu bemerken ist, dass allerdings nicht einmal ein ganzes Gramm Substanz zu diesem Versuch verwendet werden konnte. Entgegen unten zu beschreibender Krystalle mit geringerem Wassergehalt sei bemerkt, dass die hier erwähnten Rosetten an der Luft sehr bald matt strohgelb werden, also offenbar Wasser abgeben.

<sup>1)</sup> Beiträge zur Kenntniss des Gypses. Pogg. Annl. 1876, Bd. 157, S. 611—621, darinnen S. 619—620.

<sup>2)</sup> Groth's Zeitschr. f. Krystallogr. 1877, Bd. I, S. 486.

Die aus den Rosetten herausragenden Individuen zeigen stets nur eine geradlinig verlaufende Kante zweier sehr schmaler Flächen, die übrige Begrenzung geschieht durch stark gewölbte Formen. Die gemessenen Winkelwerthe an sechs Individuen schwanken zwischen  $69^{\circ} 25'$  und  $70^{\circ} 18'$  und gaben im Mittel  $69^{\circ} 45'$ , welcher Werth dem Winkel von (110) ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) beim Gyps mit  $68^{\circ} 30'$  nahe kommt. Obwohl es den Anschein hatte, dass die Bedingungen, unter welchen diese Modification des  $CaCrO_4 + 2H_2O$  sich bildet, einfach in dem Fehlen von Schwefelsäure in der Mutterlauge und einer Krystallisationstemperatur von mehr als  $22^{\circ} C.$  gegeben seien, so gelang es doch nicht mehr, trotz sorgfältigster Einhaltung derselben, diese Krystalle wieder zu erhalten, deren Entstehungsbedingungen, wie weitere Versuche lehrten, andere, nicht erkannte sein müssen. Ob diese Krystalle jenen gleich waren, welche Siewert erhielt, entzieht sich der Beurtheilung und muss es wohl dem Zufalle anheimgestellt bleiben, sie wieder darzustellen.

Schon neben den mehr orangegelben Rosetten zeigten sich bald noch tiefer gefärbte Individuen in scharfer Ausbildung, die in der Mutterlauge langsam weiterwachsen, wobei allmählig eine gewisse Missbildung eintritt, welche weiter unten beschrieben werden wird.

Die Analysen von zwei verschiedenen Anschüssen dieser orangerothen Krystalle ergaben die unten angeführten Resultate, neben welche die berechnete Zusammensetzung von  $CaCrO_4 + H_2O$  gestellt ist.

	G e f u n d e n		Berechnet
	I	II	
Chromsäure	56.80 Procent	57.49 Procent	57.60 Procent
Schwefelsäure	0.11	0.11	—
Calciumoxyd . .	32.28	32.08	32.09 "
Wasser (Glühverlust)	10.60	10.46	10.31 "
	99.79	100.14	100.0

Demnach entsprechen diese Krystalle thatsächlich der Verbindung  $CaCrO_4 + H_2O$ , der eine kleine Menge Calciumsulphat beigemischt ist. Hier lässt sich nicht erkennen, ob dieses als Gyps mechanisch eingeschlossen oder in analoger Form  $CaSO_4 + H_2O$  isomorph verwachsen ist. Eine weiter unten stehende Analyse macht letzteres wahrscheinlich. Diese Substanz wechselt sehr leicht den Habitus ihrer Krystalle und scheinbar recht unbedeutende äussere Einflüsse führen zur Bildung von Individuen, die beim ersten Anblick kaum als gleiche Combinationen erkannt werden können, obwohl sie oft nur durch stark wechselnde Ausdehnung je einzelner Formen so verschieden aussuchen. Aber auch während des Wachstums ändert sich der Habitus sozusagen fortwährend, und zwar nicht nur durch den Wechsel in der Ausdehnung einzelner Formen, sondern es verschwinden einzelne, solche andere treten hinzu. Beispielsweise nahmen Krystalle aus einem Anschuss, wie einer in Fig. 4 dargestellt ist, nach wenigen Tagen weiteren Wachstums in der gleichen Mutterlauge die Form an, wie sie Fig. 5 zeigt.

Erreichen letztere 5–6 Millimeter Länge, so runden sich die Prismen  $n$  zu. Die abgerundeten Flächen werden schuppig, über-

Fig. 4.

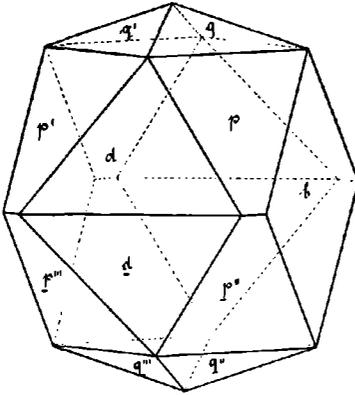
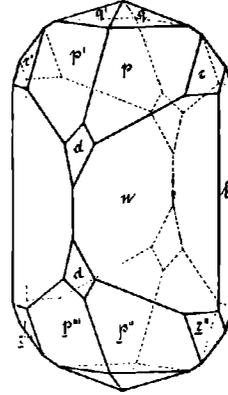


Fig. 5.



wuchern  $b$  und so weiter bis nur mehr die stumpfsten Pyramiden als glänzende kleine Flächen aus der unförmlich gewordenen Masse hervorragen. Es wurde bereits oben erwähnt, dass bei zunehmender Wärme der Mutterlauge Krystalle mit kleinerem Wassergehalt resultiren und liegt die Grenze für die Aufnahme von 2 Molekel Wasser bei 22° bis 25° C., wie neuerliche Versuche bestimmt erwiesen (die meisten stammen aus den Jahren 1887 und 1888). Ueber diese Temperatur tritt nur ein Molekel Wasser in die Verbindung ein, die Krystalle mit zweien lösen sich auf. Es war daher die Vermuthung naheliegend, dass bei gesteigerter Temperatur noch wasserärmere Krystalle resultiren würden. Einerseits schien diese Annahme eine Bestätigung zu finden, brachte aber auch eine Ueberraschung, indem bei 60–65° C., bei welcher Temperatur die Krystallisation begann, wieder die gypsähnlichen Zwillinge erschienen. Die Bildung des Salzes  $CaCrO_4 + H_2O$  hängt also nicht allein von der Temperatur ab, sondern ist wahrscheinlich der Gehalt an Schwefelsäure in der Mutterlauge für seine Entstehung mit massgebend. Nach Abscheidung der gypsähnlichen Zwillinge, die fast sofort nach ihrer Entstehung, bei dieser Temperatur einen Theil ihres Wassers verlieren, schießen dicke, scheinbar quadratische Blättchen an, die wohl auch dunkelorange-roth sind, ihrer Form nach aber keinem der bisher erhaltenen Salze ähnlich sehen, dennoch sind sie ebenfalls  $CaCrO_4 + H_2O$ , wie nachstehende Analyse zeigt:

Chromsäure	56.48	Procent
Schwefelsäure	1.04	"
Calciumoxyd	32.20	"
Wasser (Glühverlust)	10.32	"
	100.04	

Beim Glühen werden die Krystalle jedesmal zinnberroth, nach dem Erkalten sind sie strohgelb. Beim wiederholten stärkeren Glühen scheint mit dem Wasser etwas Schwefelsäure abzugehen, die Bestimmung

der letzteren erfolgte in 1·5 Gramm ungeglühter Substanz. Die erhaltenen Mengen von Chrom- und Schwefelsäure erfordern in  $Ca Cr O_4 + H_2 O$  und in  $Ca SO_4 + H_2 O$  die nachstehenden Quantitäten an Calciumoxyd und an Wasser:

	$Ca Cr O_4 + H_2 O$	$Ca SO_4 + H_2 O$	Zusammen	Gefunden
	P r o c e n t			
Chromsäure	56·48	—	56·48	56·48
Schwefelsäure	—	1·04	1·04	1·04
Calciumoxyd	31·47	0·73	32·20	32·20
Wasser	10·11	0·23	10·34	10·32
	98·06	2·00	100·06	100·04

Aus diesen Verhältnissen geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass das Calciumsulphat hier nur ein Molekel Wasser enthält, da in dem Falle, als es als Gyps beigemengt wäre, ein um 0·23 Procent höherer Wassergehalt hätte gefunden werden müssen, während wiederholte Versuche mit reinem Material nie mehr als 10·17 Procent ergaben, wobei schon so stark geglüht worden war, dass wahrscheinlich etwas Schwefelsäure abging.

Fig. 6.

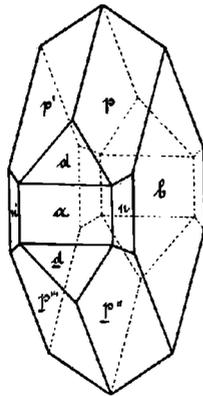
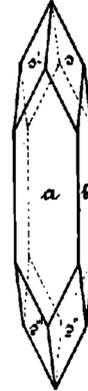


Fig. 7.



In Fig. 6 ist ein derartiger plattenförmiger Krystall gezeichnet; Fig. 7 zeigt einen Krystall, wie er sich aus dem in Fig. 6 dargestellten entwickelt, wenn er bei 25—27° in derselben Mutterlange fortwächst. Hierbei werden die Individuen noch dunkler, fast braun, zeigen aber chemisch dieselbe Zusammensetzung. Beim fortgesetzten Wachstum wird auch hier die Zone des aufrechten Prismas, obwohl dasselbe an den Krystallen gar nicht zu beobachten ist und nur (100) und (010) ausgebildet sind, rauh bis warzig, die Pyramidenflächen krümmen sich, der Krystall sieht wie ein Wetzstein aus. Da bei den verschiedenen Pyramiden der Scheitelwinkel ihrer Trace zu  $b$  (010) sich stark ändert, so ist die Messung des ebenen Winkels derselben auf  $b$  für die Constatirung der Parameterverhältnisse derselben ausreichend, wobei sich denn auch thatsächlich die Uebergänge von (112) zu (111) und (331) gut beobachten lassen. Einzelne Individuen zeigen die steile Pyramide sehr scharf ausgebildet.



Die Axenebene liegt parallel  $a$  (100) und sieht man auf  $b$  (010) den Austritt der spitzen Mittellinie mit den inneren Ringsystemen.

Leitet man in die orangegelbe Lösung, aus der das Calciumchromat  $Ca Cr O_4 + H_2 O$  auskrystallisirte, bei Zimmertemperatur Kohlensäure ein, so scheidet sich Calciumcarbonat aus, das stets etwas Chromsäure enthält, welche letztere selbst durch anhaltendes Waschen mit Wasser nicht vollständig zu beseitigen ist. Die Abscheidung des Calciumcarbonates erreicht bald seine Grenze, weiteres Einleiten von Kohlensäure bewirkt keine Fällung mehr.

In einer kleinen Portion der Lösung wurde die enthaltene Chromsäure mit 0.6056 Gramm, das enthaltene Calciumoxyd mit 0.2400 Gramm bestimmt. Dem anderthalbfachchromsauren Calcium  $Ca_2 Cr_3 O_{11}$  entsprechen 72.91 Procent Chromsäure und 27.09 Procent Calciumoxyd, ein Verhältniss, dem der obige Befund genähert entspricht, es sollten für 0.6056 Gramm Chromsäure 0.2263 Gramm Calciumoxyd enthalten sein. Der gefundene Ueberschuss an letzterem dürfte durch hier bereits stärker angereicherte Schwefelsäure gebunden sein. Es hat somit allen Anschein, als ob aus einer Lösung des normalen Salzes, bei gewöhnlicher Temperatur und dem Drucke einer Atmosphäre, durch Kohlensäure nur so viel Calcium ausgefällt werden könnte, als für die Entstehung von  $Ca_2 Cr_3 O_{11}$  zulässig ist. Es dürfte nicht schwer sein, letzteres Salz in Form wasserhaltiger Krystalle zu erhalten.

Wie lückenhaft vorstehende Untersuchungen noch sind, dessen bin ich mir wohl bewusst. Die Versuche wurden schon im Jahre 1886 begonnen und mit Unterbrechungen weitergeführt. Da ich für längere Zeit keine Aussicht habe, sie wieder aufnehmen zu können, so schien es mir doch der Mühe werth, wenigstens das sicher Festgestellte hier mitzutheilen, es kann als bequemer Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen dienen, namentlich bezüglich des Zusammenkrystallisirens der Chromate mit den analogen Sulphaten. Da die Chromsäure und der Wassergehalt sicher und schnell bestimmbar sind, eignen sich diese Mischungen vielleicht zur Darstellung von Reihen nach dem schönen Beispiele J. W. Retgers'.

Wenn wir den Inhalt vorstehender Mittheilung kurz recapituliren, so ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Bei dem Eintragen von Calciumcarbonat in eine Chromsäurelösung löst letztere mehr Carbonat auf, als zur Bildung des normalen Salzes nöthig wäre, es entsteht halbschromsaures Calcium, welches mit 3 Molekel Wasser  $Ca_2 Cr O_6 + 3 H_2 O$  in monokliner Form krystallisirt. Calciumsulphat wird mit aufgenommen.

2. Bei langsamer Verdunstung der Lösung bilden sich nach dem Auskrystallisiren obiger Verbindung gypsähnliche Zwillinge und monokline einfache Krystalle des normalen Salzes  $Ca Cr O_4 + 2 H_2 O$ . Bei Gegenwart von Calciumsulphat wird dieses aufgenommen. Bei Gegenwart von Schwefelsäure und durch Abdampfen beschleunigter Concentration erfolgt die Bildung dieses Salzes bis zu Temperaturen von mindestens 65° C.

3. Wenn die Lösung des Calciumchromates schwefelsäurefrei ist, scheint eine andere Modification des  $Ca Cr O_4 + 2 H_2 O$  zu entstehen.

4. Bei freiwilliger Verdunstung und einer Temperatur von über  $22-25^{\circ} C.$ , auch bei Gegenwart kleiner Mengen von Calciumsulphat, entsteht das normale Chromat mit 1 Molekel Wasser  $Ca Cr O_4 + H_2 O$  und bildet rhombische Krystalle, die sehr leicht ihren Habitus ändern. Calciumsulphat wird mitaufgenommen, aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls mit 1 Molekel Krystallwasser.

5. Durch Einleiten von Kohlensäure bei normaler Zimmertemperatur in die Lösung des normalen Salzes wird wieder so viel Calciumcarbonat abgeschieden, bis anderthalbfach chromsaures Calcium  $Ca_2 Cr_3 O_{11}$  entsteht. Bei der angegebenen Temperatur und dem Druck einer Atmosphäre erfolgt keine weitere Bildung von Calciumcarbonat.

