Über violette Chromisulfate.

Von

R. F. WEINLAND und REINHOLD KREBS.

Es wurde früher von uns¹ über zwei isomere Chromchloridsulfate, ein grünes und ein violettes, berichtet. Während das grüne sich unzersetzt aus Wasser umkristallisieren liefs, erhielten wir aus der wässrigen Lösung des violetten ein Chromisulfathydrat in langen Tafeln, bezw. bei Zusatz von Alkohol in flachen Nadeln. Wir schrieben dem Salz 18 Mol. Wasser zu, unsere weitere Untersuchung ergab jedoch, dafs es nur 17 Mol. Wasser enthält.

Von violetten Chromisulfathydraten war bis jetzt nur das von SCHROETTER² zuerst erhaltene, in Oktaedern kristallisierende mit 18 Mol. Wasser bekannt. Wir suchten dieses Salz, um es mit dem unsrigen zu vergleichen, nach den von den verschiedenen Autoren (SCHROETTER³, LOEWEL⁴, TRAUBE⁵, HIGLEY⁶) angegebenen Verfahren darzustellen. Bei diesen Versuchen konnten wir bis jetzt weder ein in Oktaedern kristallisierendes Salz, noch eines mit 18 Mol. Wasser erhalten, sondern stets nur das obenerwähnte langtafelige mit 17 Mol. Wasser. Und ausserdem beobachteten wir, als wir das Salz nach den Angaben von HIGLEY (Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Lösungen von Chromalaun in verdünnter Schwefelsäure) darzustellen versuchten, die Bildung mehrerer saurer Sulfate, nämlich:

¹ *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 251.

² *Pogg. Ann.* **53** (1841), 513.

³ l. c.

⁴ *Journ. Pharm. Chim.* [3] **4**, 321.

⁵ *Ann. Chem. u. Pharm.* **66** (1848), 168.

⁶ *Journ. Am. Chem. Soc.* **26** (1904), 622.

1. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, Dichromtetrasulfat,
2. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, Dichromtetrasulfat,
3. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, Dichrompentasulfat.

Die vorliegende Abhandlung enthält die Beschreibung des Chromisulfathydrats mit 17 Mol. Wasser, sowie diejenige der sauren Sulfate und außerdem unsere (vergeblichen) Versuche zur Darstellung des oktaedrischen Salzes mit $18\text{H}_2\text{O}$.

Nachdem wir, wie erwähnt, bei unseren Versuchen, Chromisulfat nach dem Verfahren von HIGLEY darzustellen, beobachtet hatten, daß hierbei saure Sulfate entstehen, untersuchten wir die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kaliumchromalaunlösungen systematisch.

Wir fügten zu einer Lösung von Chromalaun in der stets gleichen Menge Wasser gesteigerte Mengen Schwefelsäure, und beobachteten, welche Salze sich aus diesen Lösungen bei Kellertemperatur über Schwefelsäure ausschieden. Wir fanden, daß aus Lösungen, welche auf 1 Mol. Chromalaun bis zu 40 Mol. Schwefelsäure enthielten, Chromalaun unverändert wieder auskristallisiert. Bei Zusatz von 60—80 Mol. erhält man das neutrale, tafelige Sulfat mit 17 Mol. Wasser, bei 100 Mol. das saure Sulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ in vierseitigen Säulen. Bei 140 Mol. scheidet sich sofort das saure Pentasulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ in beinahe rechtwinkligen, gleichseitigen Täfelchen aus. Es sei hier bemerkt, daß wir für die Darstellung dieser Salze weiter unten bequemere und ausgiebigere Verfahren angeben werden. Das obenangeführte Tetrasulfat mit 24 Mol. Wasser, welches rechtwinklige, gestreckte Tafeln bildet, erhält man nicht auf die angegebene Weise. Hierzu muß eine wässrige Lösung bestimmten Gehaltes an Chromalaun und Schwefelsäure auf -15° abgekühlt werden.

Sämtliche so erhaltenen Sulfate sind violett. Ihnen stehen die von RECOURA¹ dargestellten, den unsrigen bis auf den Wassergehalt gleich zusammengesetzten grünen Sulfate gegenüber. Da RECOURA nur Verdampfungsrückstände untersuchte, ist der Wassergehalt der grünen kristallisierten Sulfate bis jetzt noch nicht bekannt. Es gelang uns, aus einer wässrigen Lösung des durch Erwärmen grün gemachten Tetrasulfats ein Hydrat desselben mit 16 Mol. Wasser in feinen, büschelförmig aggregierten Nadelchen zu

¹ *Ann. Chim. Phys.* [7] 4 (1895), 494.

erhalten. Dieses ist somit ein Isomeres des violetten Tetrasulfats mit 16 Mol. Wasser.

Bekanntlich ist die Schwefelsäure in den Lösungen aller grünen Sulfate mittels Baryumchlorid nicht sogleich fällbar; in den violetten sauren Sulfaten und im neutralen Sulfat mit 17 Mol. H_2O dagegen wird sie durch Baryumsalze sogleich quantitativ gefällt.

Beim violetten Chloridsulfat¹ hatten wir gefunden, daß aus seiner neutralen Lösung Baryumsalze die Schwefelsäure sogleich fast vollständig fällen, daß jedoch bei Gegenwart von Salpetersäure die Fällbarkeit durch Baryumnitrat so sehr zurückgedrängt wird, daß bei einem Zusatz von 40 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Chloridsulfat Baryumnitrat erst nach einigen Sekunden eine Trübung erzeugt, die langsam fortschreitet. Diese fällungshemmende Wirkung hat die Salpetersäure in den angegebenen Mengen bei den violetten Sulfaten nicht. Nur wenn sehr große Mengen Salpetersäure zugesetzt werden (auf 1 Mol. Sulfat etwa 300 Mol. Säure), erzeugt Baryumnitrat nicht sogleich eine Fällung. Dies ist indes nicht nur bei den Chromisulfaten der Fall, sondern, wie wir uns überzeugten, auch bei anderen Sulfaten. Fügt man z. B. zu einer wässrigen Lösung von 1 Mol. Kaliumsulfat 200 Mol. 18 % ige Salpetersäure hinzu, so tritt auf Zusatz von Baryumnitrat erst ganz allmählich eine Abscheidung von Baryumsulfat ein. Diese Mengen Salpetersäure braucht man bei Zusatz von etwa der anderthalb bis doppelten Menge des berechneten Baryumnitrats. Fügt man weniger hinzu, so genügt eine viel kleinere Menge von Salpetersäure zur Verhinderung der sofortigen Fällung. Andererseits muß bei Zusatz von mehr Baryumnitrat auch mehr Salpetersäure vorhanden sein, damit keine Fällung eintritt. Diese Nichtfällbarkeit der Schwefelsäure unter diesen Umständen ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Salpetersäure die Ionisation der schwächeren Schwefelsäure und somit die Konzentration der SO_4 -Ionen so sehr zurückdrängt, daß das Löslichkeitsprodukt $SO_4 \cdot Ba$ nicht mehr überschritten wird.

Als wir den Ionisationsgrad der neuen Sulfate durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung der Salze in wässriger Lösung bestimmen wollten, fanden wir, daß die Depression bei allen, mit Ausnahme des Pentasulfats und des Tetrasulfats mit 24 Mol. Wasser mit der Zeit beträchtlich zunahm. Hiernach wäre zu erwarten ge-

¹ Z. anorg. Chem. 48 (1906), 258.

wesen, daß auch die elektrische Leitfähigkeit mit der Zeit anstiege. Als wir sie jedoch beim violetten neutralen Sulfat und Tetrasulfat bei 0° bestimmten, fanden wir bei beiden Salzen, daß sie mit der Zeit nicht zunimmt.

Wir möchten an dieser Stelle auf die von uns in der letzten Abhandlung¹ über die Konstitution der Chloridsulfate gemachte Annahme zurückkommen. Wir hatten nämlich beim violetten Chloridsulfat, ähnlich wie bei den Chromisulfaten, beobachtet, daß die Gefrierpunktserniedrigung mit der Zeit zunahm. Dies hatte uns im Verein mit der Nichtfällbarkeit der Schwefelsäure in angesäuerter wässriger Lösung veranlaßt, den Sulfatrest in die Koordinationssphäre zu schreiben: $\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{SO}_4 \\ 6\text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} + 2\text{H}_2\text{O} \right] \text{Cl}$.

Nachdem wir jedoch bei den Chromisulfaten gefunden hatten, daß bei einer Zunahme der Gefrierpunktserniedrigung nicht auch eine solche der Leitfähigkeit stattzufinden braucht, ermittelten wir nachträglich die Leitfähigkeit des violetten Chromchloridsulfats. Um eine eventuelle Ionisierung des Schwefelsäurerestes durch Hydratation nachzuweisen, bestimmten wir nach dem Vorgange WERNERS² die Leitfähigkeit bei +1° und $\nu = 125$. Unter diesen Umständen zeigt nach den Versuchen WERNERS ein in zwei Ionen gespaltenes Salz etwa den Wert 77, ein in drei Ionen zerfallenes etwa 131 und ein in vier Ionen gespaltenes etwa 212.

Wir fanden bei dem violetten Chloridsulfat unter diesen Umständen den Wert 116, was hiernach einem nicht ganz in drei Ionen zerfallenen Salz entspräche. Auch bei diesem Salz nahm die Leitfähigkeit mit der Zeit nur ganz unbedeutend zu. Hieraus würde zu schließen sein, daß auch der Schwefelsäurerest sich nicht in der Koordinationssphäre befände, daß man daher das Salz bezeichnen müßte als Hexaquo-chromisulfatchlorid $[\text{Cr}6\text{H}_2\text{O}] \begin{smallmatrix} \text{SO}_4 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} + 2\text{H}_2\text{O}$.

In einer privaten Mitteilung an den einen von uns spricht sich A. WERNER für diese Auffassung des Salzes aus. Wir waren durch die Nichtfällbarkeit der Schwefelsäure in salpetersaurer Lösung und durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, welche zunächst Werte ergab, die einem in zwei Ionen zerfallenen Salze entsprachen und allmählich zu einem in drei Ionen zerfallenen an-

¹ Z. anorg. Chem. 48 (1906), 251.

² Z. anorg. Chem. 8 (1895), 167; Ber. deutsch. chem. Ges. 34 (1901), 1579.

wuchsen, zu der Annahme gekommen, daß der Schwefelsäurerest innerhalb der Koordinationssphäre sich befinde. WERNER glaubt, daß die Nichtfällbarkeit der Schwefelsäure bei Gegenwart von Salpetersäure auf einer Veränderung der Salze eben durch die Salpetersäure beruhe. Indessen wird die violette Farbe der Lösung durch die hinzugefügte Säure nicht verändert und außerdem ist ihre Menge keineswegs so groß, daß hierdurch allein die Nichtfällbarkeit der Schwefelsäure wie oben beim Kaliumsulfat bedingt sein könnte. Andererseits fanden wir, daß die Salpetersäure in der Tat hier eine Sonderstellung einnimmt, denn man braucht z. B. viel mehr Salzsäure, um die Fällbarkeit der Schwefelsäure beim violetten Chromsulfathydrat zu verhindern, als Salpetersäure.

Für das grüne Chlorsulfat hatten wir auf Grund der Nichtfällbarkeit des Chlors und der Schwefelsäure in schwach salpetersaurer Lösung und der beobachteten Gefrierpunktserniedrigung, die mit der Zeit zunahm, die Formel eines Chlorsulfatopentaquochroms

molekularen Leitfähigkeit Werte, die mit dieser Auffassung nicht im Einklange stehen. Wir fanden bei $+1^\circ$ und $v = 125$ den Wert 76.5, welcher langsam auf 100 anstieg. Dies entspricht nach den WERNERSchen Zahlen (s. o.) einem zunächst in zwei, dann in drei Ionen zerfallenen Salze und es wäre hiernach auch im grünen Chlorsulfat der Schwefelsäurerest extraradikal zu schreiben:

Dem steht jedoch die Nichtfällbarkeit der Schwefelsäure schon bei Zusatz von 10 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Salz entgegen. Auch bei diesem Salze konstatierten wir, daß man bedeutend mehr Salzsäure zur Verhinderung der Fällung braucht, als Salpetersäure. Wir beabsichtigen, um die Wirkung der Salpetersäure in diesen Fällen zu verfolgen, die Chromnitrate näher zu untersuchen.

Das Verhalten der sauren Sulfate im Vakuum über Schwefelsäure ist folgendes:¹

Das Tetrasulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ verliert bemerkenswerterweise unter diesen Umständen kein Wasser, das Tetrasulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

¹ Beim normalen Sulfat sind unsere diesbezüglichen Versuche noch im Gange.

$\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ gibt 8 Mol. ab, unter Übergang in das vorige Salz. Das Pentasulfat wird in Vakuum über Schwefelsäure unter Wasserverlust allmählich graugrün, woraus geschlossen werden muß, daß es unter diesen Umständen eine Konstitutionsänderung erleidet. Gewichtskonstanz war bis jetzt im Laufe von zwei Monaten nicht zu erreichen.

Auf Grund der im vorhergehenden mitgeteilten Eigenschaften der violetten Sulfate wird man wohl annehmen müssen, daß bei allen die Schwefelsäurereste ionisiert sind, d. h. nach der WERNERschen Hydrattheorie extraradikal stehen, während nach den Untersuchungen von RECOURA¹ und WHITNEY² in den grünen Sulfaten die Schwefelsäurereste innerhalb der Koordinationssphäre sich befinden. Die violetten sauren Sulfate sind hiernach folgendermaßen zu formulieren:

Das Tetrasulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ als $[\text{Cr}_2 16\text{H}_2\text{O}] \begin{smallmatrix} (\text{SO}_4)_3 \\ \text{SO}_4\text{H}_2 \end{smallmatrix}$
oder als $[\text{Cr} 8\text{H}_2\text{O}] \begin{smallmatrix} \text{SO}_4 \\ \text{SO}_4\text{H} \end{smallmatrix}$.

Das Tetrasulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ als $[\text{Cr}_2 16\text{H}_2\text{O}] \begin{smallmatrix} (\text{SO}_4)_3 \\ \text{SO}_4\text{H}_2 \end{smallmatrix} + 8\text{H}_2\text{O}$ oder als $[\text{Cr} 8\text{H}_2\text{O}] \begin{smallmatrix} \text{SO}_4 \\ \text{SO}_4\text{H} \end{smallmatrix} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Beim Pentasulfat wird man wohl sämtliche Wassermoleküle intraradikal schreiben müssen, da es im Vakuum über Schwefelsäure nur unter Änderung der Farbe Wasser verliert:

Wie bei vielen Sulfaten wird auch bei diesen sauren Sulfaten die Koordinationszahl sechs vom Wasser überschritten, was WERNER den Schwefelsäureresten zuschreibt. Damit stimmt überein, daß mit Zunahme der Schwefelsäure in den sauren Salzen auch die Zahl der im Vakuum nicht entweichenden Wassermoleküle wächst.

Das violette Tetrasulfat mit $24\text{H}_2\text{O}$ könnte man als die dem gewöhnlichen Chromalaun zugrunde liegende Säure betrachten, da beide gleichviel Moleküle Wasser enthalten und in beiden die Schwefelsäure durch Baryumsalze sogleich vollständig niedergeschlagen wird.³

¹ l. c.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 20 (1896), 40.

³ MILLER u. VENABLE, *Journ. Am. Chem. Soc.* 20 (1898), 484, fanden zwar, daß Chlorbaryum aus der wässrigen Lösung des Chromalauns in der Kälte

Indessen verliert der Chromalaun im Vakuum über Schwefelsäure 6 Mol. Wasser, das Tetrasulfat aber nur 4.

Erhitzt man die sauren Salze einige Zeit auf 100°, so werden sie unter Wasserverlust grün und in der wässrigen Lösung dieser grünen Salze wird die Schwefelsäure durch Baryumchlorid nicht mehr gefällt. Aus der wässrigen Lösung des grünen Tetrasulfats erhielten wir, wie oben erwähnt, ein nadeliges Salz mit 16 H₂O, also isomer mit dem violetten Cr₂(SO₄)₃ · SO₄H₂ · 16 H₂O. Es ist wahrscheinlich, daß dieses mit dem von RECOURA durch Zusatz von 1 Mol. Schwefelsäure zur wässrigen Lösung von 1 Mol. des grünen Chromisulfats und Verdampfen zur Trockne erhaltenen, nichtkristallisierten Salze identisch ist, insofern unser grünes Salz und das von RECOURA in der Nichtfällbarkeit der Schwefelsäure miteinander übereinstimmen. Indes bedarf dies noch der Untersuchung.

Für dieses Salz, sowie für das violette normale Sulfat können Konstitutionsformeln erst aufgestellt werden, wenn das Verhalten des Wassers untersucht sein wird.

Experimenteller Teil.

1. Violettes neutrales Chromisulfat, Cr₂(SO₄)₃ · 17 H₂O.

Läßt man eine wässrige Lösung des violetten Chromchloridhydrats, CrClSO₄ · 8 H₂O, über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so scheidet sich ein tafeliges violettes Salz aus, dessen Analyse ergibt, daß es neutrales Chromisulfat mit 17 Mol. Wasser ist. Fügt man zu der wässrigen Lösung des Chloridsulfats Alkohol, so scheidet sich sofort ein flachnadeliges violettes Salz aus, das ebenfalls neutrales Salz mit 17 H₂O ist. Was den Wassergehalt dieses Sulfats, sei es auf die angegebene Weise oder auf eine der folgenden dargestellt, betrifft, so zeigen aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur umkristallisierte, mit Alkohol gewaschene und luft-

die Schwefelsäure nicht vollständig fällt. Wir konstatierten jedoch, daß dies nicht der Fall ist: die Schwefelsäure des Alauns wird durch Baryumchlorid sogleich quantitativ gefällt. Der gegenteilige Befund von MILLER und VENABLE ist wohl darauf zurückzuführen, daß es ihnen nicht gelang, das kalt gefällte Baryumsulfat ohne Trübung abzufiltrieren. Man erreicht dies, indem man ein quantitatives Filter benützt, dessen Poren durch kalt gefälltes Baryumsulfat bereits verstopft sind.

trockene unverwitterte Präparate stets einen Gehalt von 17 Mol. Analysiert man jedoch die mit Alkohol gefällten, feinnadeligen Salze, so findet man zwischen 16 und 18 Mol. Wasser, da man an den feinen Salzen schwer unterscheiden kann, ob sie trocken oder schon etwas verwittert sind.

Bei dieser und den folgenden Darstellungsmethoden beobachtet man nicht selten das Auftreten von Oktaedern. Diese erwiesen sich bei der Untersuchung stets als Kalium- oder Ammoniumchromalaun. Das Alkali bzw. das Ammonium stammt aus den Ausgangsmaterialien, und da der Alaun groÙe Kristallisationskraft besitzt, genügen schon sehr geringe Mengen Alkali zur Bildung einiger Kristalle.

a) Analyse von $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, aus Chlorsulfat durch Umkristallisation erhalten:

0.0750 g Substanz gaben 0.0165 Cr_2O_3 und 0.0755 BaSO_4 .

b) durch Füllen mit Alkohol dargestellt:

0.1811 g Substanz gaben 0.0397 Cr_2O_3 und 0.1834 CaSO_4 .

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	Ber.: Cr 14.92	SO_4 41.24
	Gef.: 15.06 15.01	41.41 41.6

Wir suchten nun das gewöhnliche, nach SCHROETTER oktaedrische Sulfat mit $18\text{H}_2\text{O}$ nach den Angaben von HIGLEY¹ darzustellen. Hierzu löst man 100 g Kaliumchromalaun in einem abgekühlten Gemisch von 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 330 ccm Wasser und fügt bei + 15—20° allmählich 250 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu dieser Lösung. Die sich bald abscheidende Kristallmasse wird mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Bei der Analyse dieses Salzes fand HIGLEY, daß es normales Salz mit 18 Mol. Wasser sei.

Analysiert man das sorgfältig auf Ton von der Mutterlauge befreite Salz, ohne es mit Alkohol zu waschen, so findet man Chrom und Schwefelsäure in Mengen, wie sie sauren Sulfaten entsprechen. Wie wir später feststellten, ist das so erhaltene Salz entweder reines Pentasulfat, oder ein Gemenge von Penta- und Tetrasulfat mit $24\text{H}_2\text{O}$. Diese Salze gehen durch Waschen mit Alkohol in normales Sulfat über und daher der Befund HIGLEYS.

Auch das nach dem Verfahren von HIGLEY dargestellte Salz bildet beim Umkristallisieren aus Wasser lange Tafeln mit $17\text{H}_2\text{O}$. Bei den mit Alkohol gewaschenen Salzen findet man wiederum einen schwankenden Wassergehalt.

¹ l. c.

- a) Analyse eines nicht mit Alkohol gewaschenen Salzes:
 0.2906 g Substanz gaben 0.0474 Cr_2O_3 und 0.3450 BaSO_4 . Hiernach verhält sich $\text{Cr}:\text{SO}_4$ wie 1:1.887.
- b) Analyse eines mäßig mit Alkohol gewaschenen Salzes:
 0.2863 g Substanz verbrauchten 21.9 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung¹
 0.2169 g Substanz gaben 0.2574 BaSO_4 . Hiernach verhält sich $\text{Cr}:\text{SO}_4$ wie 1:1.99.
- c) Analyse eines wiederholt mit Alkohol gewaschenen Salzes:
 0.2746 g Substanz verbrauchten 23.3 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung.
 0.1844 g Substanz gaben 0.1810 g BaSO_4 . Hiernach verhält sich $\text{Cr}:\text{SO}_4$ wie 1:1.481.

Man kann das neutrale Sulfat direkt aus Chromalaun und Schwefelsäure darstellen, wenn man auf 1 Mol. Alaun in wässriger Lösung 60—80 Mol. Schwefelsäure hinzusetzt. Hierzu löst man 6 g Alaun in 45 g Wasser, fügt unter Kühlung 45 g konzentrierte Schwefelsäure von 95 % hinzu und läßt im evakuierten Exsikkator bei ca. $+10^\circ$ verdunsten. Auf diese Weise erhält man das Salz am schönsten kristallisiert. Es bildet teils langgestreckte, annähernd rechtwinklig abgeschnittene Platten mit zuweilen abgestumpften Ecken, teils durch kräftigere Ausbildung der Abstumpfungsfächen, kürzere, spitzwinkelige Tafeln von bis $\frac{1}{2}$ cm Länge. Aus wässriger Lösung kristallisiertes Salz ist meistens schlecht begrenzt.

- a) Salz, aus einer 60 Mol. SO_4H_2 enthaltenden Lösung auskristallisiert:
 0.2464 g Substanz brauchten 20.8 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung; 0.2194 g Substanz gaben 0.2207 BaSO_4 .
- b) Salz, aus einer 70 Mol. SO_4H_2 enthaltenden Lösung auskristallisiert:
 0.5837 g Substanz brauchten 50.0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung; 0.1614 g Substanz gaben 0.0359 g Cr_2O_3 ; 0.1838 g Substanz gaben 0.1851 g BaSO_4 .
- c) Salz, aus einer 80 Mol. SO_4H_2 enthaltenden Lösung auskristallisiert:
 0.4316 g Substanz gaben 0.0931 Cr_2O_3 und 0.4329 BaSO_4 .

$\text{Cr}_3(\text{SO}_4)_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	Ber.: Cr	14.92			
	Gef.:	14.70	14.89	15.23	14.77
	Ber.: SO_4	41.24			
	Gef.:	41.38	41.43	41.27	

¹ Zur Bestimmung des Chroms lösten wir die Substanz in wenig Wasser, fügten ca. 10 ccm 20 % Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd in mäßigem Überschuß hinzu, zersetzten das nicht verbrauchte Wasserstoffsuperoxyd durch Erwärmen, verdünnten die Lösung auf ca. 200 ccm, säuerten mit Salzsäure an, fügten Kaliumjodid hinzu und titrierten das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung. Eine solche Chrombestimmung läßt sich leicht in 1 Stunde ausführen.

Fügt man weniger als 60 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Chromalaun hinzu, so scheidet sich dieser als solcher wieder aus.

Wir versuchten sodann, das oktaedrische Salz nach dem Verfahren von LOEWEL¹ darzustellen. Nach diesem Autor erhält man das Sulfat, wenn man Chromhydroxyd mit verdünnter Salpetersäure kocht, nach dem Erkalten Schwefelsäure in der berechneten Menge hinzufügt und mit Alkohol fällt. Das abgeschiedene und mit Alkohol gewaschene Kristallpulver, bei welchem wir etwa $16\frac{1}{2}$ Mol. Wasser fanden, besteht unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln und enthält aus Wasser umkristallisiert 17 Mol. H_2O . Analyse des nach LOEWEL dargestellten Sulfats:

0.1996 g Substanz gaben 0.0446 g Cr_2O_3 und 0.2019 g $BaSO_4$.
 $Cr = 15.30\%$, $SO_4 = 41.61\%$.

Auch die beiden von TRAUBE² angegebenen Verfahren lieferten uns nur das flachnadelige Salz mit $17H_2O$. Nach dem ersten läßt man in eine Lösung von Chromsäure in der berechneten Menge Schwefelsäure unter Kühlung Alkohol tropfen und fällt nach beendigter Reduktion mit absolutem Alkohol. Nach dem zweiten stellt man eine Lösung von Chromsäure in der berechneten Menge Schwefelsäure und etwas Wasser unter eine Glasglocke und daneben ein Gefäß mit Äther; in einigen Stunden ist die Reduktion beendet und das Ganze zu einer Salzmasse erstarrt. Dieses letztere Verfahren liefert das Salz schnell und in vorzüglicher Ausbeute.

a) Salz, nach der ersten Methode von TRAUBE mit Alkohol gefällt:
 0.3679 g Substanz verbrauchten 30.2 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung; 0.1340 g Substanz gaben 0.1278 g $BaSO_4$.

$Cr_3(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Ber.:	Cr 14.54	SO_4 40.21
	Gef.:	14.30	39.51

b) Salz, nach der zweiten Methode von TRAUBE dargestellt:
 0.1606 g Substanz gaben 0.0356 g Cr_2O_3 und 0.1608 g $BaSO_4$.

$Cr_3(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$	Ber.:	Cr 14.92	SO_4 41.24
	Gef.:	15.18	41.20

Der verschiedene Wassergehalt dieser beiden Sulfate erklärt sich, wie wir schon oben erwähnten, dadurch, daß es schwer ist, zu entscheiden, ob das Salz bereits trocken oder noch feucht ist.

Nach SCHROETTER³, von dem, wie bemerkt, erstmals die Angabe stammt, daß das normale Sulfat oktaedrisch sei und mit

¹ l. c.

² l. c.

³ l. c.

18 Mol. Wasser kristallisiere, wird es so dargestellt, daß man Chromoxydhydrat in der genau berechneten Menge mäßig verdünnter Schwefelsäure löst; diese Lösung erstarrt in einigen Wochen zu einer grünblauen Kristallmasse, aus deren wässriger Lösung Alkohol ein blaufiolettes Kristallpulver fällt. Löst man dieses Salz in Wasser und versetzt mit soviel Alkohol, daß nicht sogleich ein Niederschlag entsteht, so soll es nach SCHROETTER in schönen Oktaedern auskristallisieren. Auch nach diesem Verfahren erhielten wir bei einem ersten Versuche nur langtafeliges Salz mit $17\text{H}_2\text{O}$, das Ergebnis eines zweiten steht noch aus.

Analyse des mit Alkohol gefällten Salzes:

0.8031 g Substanz gaben 0.0663 Cr_2O_3 und 0.3001 BaSO_4 .

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ Ber.: Cr 14.92 SO_4 41.24
Gef.: 14.97 40.73

In der wässrigen Lösung des tafelligen Chromisulfats wird durch Baryumchlorid sogleich die gesamte Schwefelsäure gefällt und dies ist auch in sauren Lösungen der Fall. Erst bei Zusatz von sehr viel Salpetersäure (300 Mol. auf 1 Mol. Sulfat) wird, wie wir oben ausgeführt haben, die Schwefelsäure nicht mehr durch Baryumnitrat gefällt.

Fügt man z. B. bei 0° zu einer Lösung von 0.1 g Sulfat in 5 g Wasser und 15 ccm 18 % Salpetersäure 3 ccm 5 % Baryumnitratlösung, so tritt nicht sogleich eine Fällung auf und die Lösung trübt sich nur ganz allmählich. Dies ist aber auch bei anderen Sulfaten der Fall, wenn so große Mengen Salpetersäure hinzugesetzt werden, denn auch eine Lösung von 0.05 g Kaliumsulfat in 30 ccm 18 % Salpetersäure wird durch 2 ccm 5 % Baryumnitratlösung nicht sogleich gefällt.

0.0764 g $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ in 15.6936 g Wasser gelöst, bewirkten bei der ersten Beobachtung eine Depression des Gefrierpunktes von 0.037° , nach $1\frac{1}{2}$ Stunden von 0.052° . Somit gefundenes Mol.-Gew. 243.4 und 173.2. Ber. für $\frac{1}{2}\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 233.9, für $\frac{1}{4}$ 174.8.

Zur Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit wurden 0.2804 g Substanz in 50 ccm Wasser von $+1^\circ$ gelöst, was einer Verdünnung von 1 Mol. auf 124.6 Liter entspricht. Die Leitfähigkeit der Lösung betrug 158, welcher Wert sich mit der Zeit nicht änderte.

2. Violettes Tetrasulfat, $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

Fügt man zu einer Lösung von 6 g Alaun in 50 g Wasser unter Kühlung 60 g 95 % Schwefelsäure (rund 100 Mol. auf 1 Mol. Alaun), so erhält man beim Verdunsten über Schwefelsäure das Tetrasulfat mit $16\text{H}_2\text{O}$. Rascher und in besserer Ausbeute erhält man das

Salz folgendermaßen: 15 g Alaun löst man in einem erkalteten Gemisch von 110 g Wasser und 50 g Schwefelsäure und fügt langsam und indem man so abkühlt, daß die Temperatur $+20^{\circ}$ nicht überschreitet¹, 100 g Schwefelsäure hinzu. Die Menge des sich bald ausscheidenden Salzes läßt sich vermehren, wenn man die Flüssigkeit einige Zeit bei 0° stehen läßt. Man befreit das Salz, indem man es auf Ton bringt, möglichst von der anhängenden Mutterlauge, wäscht mit Alkohol und trocknet im Exsikkator. Wäscht man ein noch mutterlaugehaltiges Salz mit Alkohol, so wird aus dieser normales Sulfat sehr fein kristallinisch ausgefällt, welches dann das Tetrasulfat verunreinigen kann.

Das Salz bildet sehr schöne, vierseitige, schräg abgeschnittene Säulen, welche bei langsamer Kristallisation nach der zuerst angegebenen Methode bis zu 1 cm lang werden. Das Salz verwittert nicht im Vakuum über Schwefelsäure. Aus Wasser läst es sich nicht unzersetzt umkristallisieren. Läßt man seine wässerige Lösung über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so erhält man das neutrale Salz mit 17 Mol. Wasser in schönen Tafeln. Baryumchlorid fällt aus der wässerigen und angesäuerten Lösung sogleich die gesamte Schwefelsäure.

0.0628 g Substanz in 9.4192 g Wasser gelöst, bewirkten bei der ersten Beobachtung eine Depression des Gefrierpunktes von 0.086° , nach 2 Stunden von 0.106° , nach 5 Stunden von 0.126° . Somit gefundenes Mol.-Gew. 143.4, 116.3 und 97.9. Ber. für $\frac{1}{8}$ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 155.7, für $\frac{1}{8}$ 97.3.

Zur Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit wurden 0.3132 g Substanz in 50 ccm Wasser von $+1^{\circ}$ gelöst, was einer Verdünnung von 1 Mol. auf 124.3 entspricht. Die Leitfähigkeit dieser Lösung betrug 479, welcher Wert sich mit der Zeit nicht änderte.

Im Vakuum über Schwefelsäure verlor das Salz im Laufe eines Monats kein Wasser.

Analysen:

0.1101 g Substanz gaben 0.0213 Cr_2O_3 und 0.1312 BaSO_4 .

0.1556 g Substanz gaben 0.0306 Cr_2O_3 und 0.1870 BaSO_4 .

0.7274 g Substanz verbrauchten 58.1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung.

0.2924 g Substanz gaben 0.3498 BaSO_4 .

Die letzte Analyse stammt von dem im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrten Salze.

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Ber.: Cr 13.39				SO_4 49.34				
	Gef.: 13.24	13.46	13.89		49.06	49.44	49.21		

¹ Bei höherer Temperatur erhält man Pentasulfat, siehe unten.

3. Violetttes Tetrasulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

Man löst 15 g Alaun in einem abgekühlten Gemisch von 50 g konzentrierter Schwefelsäure und 140 g Wasser und fügt bei + 20 bis 30° 100 g konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Kühlt man diese Flüssigkeit auf – 15° ab, so erhält man das Tetrasulfat mit 24 Mol. Wasser in guter Ausbeute. Man trennt das Salz von der Mutterlauge durch Absaugen und nachheriges Aufstreichen auf Ton und läßt es kurze Zeit an der Luft trocknen. Mit Alkohol darf es nicht gewaschen werden, da es hierbei in normales Sulfat übergeht. Es bildet unter dem Mikroskop lange, anscheinend rechtwinklig abgeschnittene Tafeln.

Im Vakuum über Schwefelsäure verliert es 8 Mol. Wasser unter Übergang in das Tetrasulfat mit 16 H_2O . Bestimmungen des Mol.-Gew. durch Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung in wässriger Lösung ergaben folgendes:

0.0736 g Substanz in 12.1808 g Wasser gelöst, bewirkten eine Depression von 0.072°, was einem Mol.-Gew. von 155.4 entspricht. Ber. für $\frac{1}{6} \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: 153.8.

Analyse:

0.4471 g Substanz verbrauchten 29.7 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung; 0.4068 g Substanz gaben 0.4107 BaSO_4 .

0.6580 g Substanz verbrauchten 42.8 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung; 0.1850 g Substanz gaben 0.1882 BaSO_4 .

0.4942 g Substanz verbrauchten 32.7 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung; 0.2200 g Substanz gaben 0.2210 BaSO_4 .

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ Ber.:	Cr 11.30				SO_4 41.63	
Gef.:	11.55	11.32	11.51		41.54	41.85 41.33

Analyse des über Schwefelsäure verwitterten Sulfates:

0.2402 g Substanz gaben 0.0470 Cr_2O_3 und 0.2838 BaSO_4 .

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ Ber.:	Cr 13.39	SO_4 49.34
Gef.:	13.40	48.61

Zum Vergleich des Tetrasulfats mit dem gleichfalls 24 Mol. Wasser enthaltenden Kaliumchromalaun haben wir eine Probe des letzteren im Vakuum über Schwefelsäure verwitern lassen. Hierbei verlor er 12 Mol. H_2O :

0.4460 g Substanz verbrauchten 33.9 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung; 0.1828 g Substanz gaben 0.2182 BaSO_4 .

$\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Ber.:	Cr 13.31	SO_4 49.08
Gef.:	13.22	49.11

4. Dichrompentasulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz erhält man, wie in der Einleitung angegeben, aus einer Lösung von Chromalaun unter Hinzufügen von 140 Mol. Schwefelsäure. Man löst 15 g Alaun in einem abgekühlten Gemisch von 125 g Wasser und 50 g konzentrierter Schwefelsäure und fügt 160 g konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Man hält die Temperatur bei Zusatz der einen Hälfte der Schwefelsäure zunächst zwischen $25\text{--}35^\circ$ und läßt sie beim Hinzufügen der anderen Hälfte, um vorzeitiges Auskristallisieren zu verhindern, bis auf 45° ansteigen; will man schöne Kristalle erhalten, so läßt man die Flüssigkeit sich möglichst langsam abkühlen. Schon bei ca. 30° beginnt das Salz sich reichlich auszuscheiden. Ist die Temperatur bis auf 20° gesunken, so muß man absaugen, da bei niedrigerer Temperatur neben Pentasulfat auch das Tetrasulfat mit $16\text{H}_2\text{O}$ auskristallisiert. Das abgesaugte Salz wird durch Aufstreichen auf Ton von der Mutterlauge befreit und, da es hygroskopisch ist, sogleich in trockene Gefäße gebracht. Mit Alkohol darf es nicht gewaschen werden, da es hierbei in das normale Sulfat übergeht.

Bringt man Chromalaun, Wasser und Schwefelsäure in den beim Tetrasulfat mit 16 Mol. Wasser an zweiter Stelle angegebenen Mengen (15 g Alaun, 110 g Wasser mit 50 g Schwefelsäure und 100 g Schwefelsäure) zusammen, läßt jedoch beim Zusatz der Schwefelsäure die Temperatur bis auf $+35^\circ$ steigen, so scheidet sich beim Erkalten bei ca. 25° zunächst reines Pentasulfat aus. Kühlt man die Flüssigkeit auf 0° ab, so findet allmählich vollständige Umwandlung des Pentasulfats in das Tetrasulfat mit $16\text{H}_2\text{O}$ statt. Diese Umwandlung ist sehr von der Menge des vorhandenen Wassers abhängig. Tritt die Umwandlung nicht ein, so wird sie durch Zusatz von wenigen Kubikzentimetern Wasser bewirkt. Fügt man zu dieser Lösung noch 30 ccm Wasser hinzu, so hat sie genau die Zusammensetzung jener Lösung, aus der das Tetrasulfat mit 24 Mol. H_2O beim Abkühlen auf -15° auskristallisiert.

Das Pentasulfat bildet gleichseitig-vierseitige, beinahe rechtwinkelige Blättchen mit zuweilen abgestumpften Ecken. Aus Wasser läßt sich das Salz nicht umkristallisieren, seine wässerige Lösung liefert beim Verdunsten normales und saures Sulfat.

0.0542 g Substanz in 9.2230 g Wasser gelöst, bewirkten eine Depression von 0.100° . Dies entspricht einem Mol.-Gew. von 108.7. Ber. für $\frac{1}{2}\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: 101.4.

Analyse:

0.2744 g Substanz gaben 0.0454 Cr_2O_3 und 0.3496 BaSO_4 .

0.3206 g Substanz gaben 0.0523 Cr_2O_3 und 0.4084 BaSO_4 .

0.2629 g Substanz gaben 0.0442 Cr_2O_3 und 0.3349 BaSO_4 .

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{SO}_4\text{H}_2)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Ber.: Cr 11.42	SO_4 52.62
	Gef.: 11.32 · 11.17 11.51	52.42 52.40 52.41

5. Grünes Tetrasulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

Erhitzt man violettes Tetrasulfat eine Stunde lang auf ca. 100° , so wird es unter Wasserverlust grün. Dieses grüne Salz löst sich reichlich in Wasser, aber erst nachdem es längere Zeit damit in Berührung war. Die wässrige Lösung liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure ein in grünen, büschelförmig aggregierten Nadelchen kristallisierendes Salz der Zusammensetzung $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Seine wässrige Lösung wird durch Baryumchlorid nicht sogleich gefällt.

0.1009 g Substanz gaben 0.0198 Cr_2O_3 und 0.1212 BaSO_4 .

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Ber.: Cr 13.39	SO_4 49.34
	Gef.: 13.43	49.41

6. Leitfähigkeit vom violetten und grünen Chromchloridsulfat, $\text{CrClSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

0.1314 g violettes Salz wurden in 50 ccm Wasser von $+1^\circ$ gelöst, was einer Verdünnung von 1 Mol. auf 124.7 Liter entspricht. Die Leitfähigkeit dieser Lösung betrug 116, welcher Wert sich mit der Zeit nicht änderte.

0.1317 g grünes Salz wurden in 50 ccm Wasser von $+1^\circ$ gelöst, was eine Verdünnung von 1 Mol. auf 124.4 Liter entspricht. Die Leitfähigkeit dieser Lösung betrug unmittelbar nach dem Auflösen gemessen 76.5, nach 2 Stunden 80.8. Nach weiterem 5 stündigen Stehen bei Zimmertemperatur 93.2 und nach 24 Stunden 101.8.

Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität, 8. März 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. März 1906.