XXXVII.

Notiz über das Chromchlorid.

Von

Pelouze.*(Annales de Chimie et de Physique, III. Série. Juin 1845.)*

In meiner Abhandlung über die Aequivalente mehrerer einfacher Körper, welche ich der Academie vorgelegt habe, drückte ich die Absicht aus, noch mehrere Chlorverbindungen, ausser den in jener Abhandlung angegebenen, der Analyse zu unterwerfen. Unter diesen Körpern befand sich auch das Chromchlorid, dessen Unlöslichkeit mir kein Hinderniss zu sein schien, indem ich nach der merkwürdigen Beobachtung von Pélilot beabsichtigte, dasselbe durch Vermittelung einer höchst geringen Menge Chromchlorür aufzulösen.

Da die Methode, welche ich befolgte, in allen Fällen keine Wägung des zur Fällung einer bestimmten Menge der Chlorverbindung erforderlichen Silbers, sondern Merkmale erfordert, welche die Flüssigkeiten, die man behandelt, selbst mit sich bringen, so konnte ich nicht wissen, ob meine bisher nur auf farblose Flüssigkeiten angewandte Methode sich ebensowohl auf gefärbte würde anwenden lassen, so wie sie die Lösungen des Chroms und einiger anderer Metalle liefern. Der Versuch allein konnte entscheiden, wie weit die Genauigkeit der Analyse beim Chromchlorid gehen werde. Besondere Fälle, denen analog, welche bereits Gay-Lussac bei der Fällung der Quecksilberoxydsalze durch Silber angegeben hat, unvorhergesehene Schwierigkeiten, ja Unmöglichkeiten konnten stattfinden und es war meinerseits eine Unvorsichtigkeit, meine Methode als für alle Chlorverbindungen anwendbar zu bezeichnen. Ich führe dieses nicht in der Absicht an, um das Verdienst, welches sich Pélilot durch die Beobachtung, dass aus einer kalten Lösung des Chromchlorids durch salpetersaures Silber nur zwei Drittel des in diesem Salze enthaltenen Chlors gefällt werden, erwarb, zu schmälern; diese Beobachtung scheint mir im Gegentheil sehr interessant und in analytischer Hinsicht sehr wichtig zu sein, denn sie macht es noch nicht ohne weiteres nöthig, die Methode zu verwerfen, da es sich nur darum handelt, längere Zeit darüber hingehen zu lassen

oder zu erhitzen und auch das letzte Drittel des Chlors an's Silber treten zu lassen.

Péligot hat in der That bereits allen Einwürfen gegen die Bestimmung des Atomgewichts des Chroms mittelst seines Chlorids entgegnet, indem er anführt, dass er dadurch zu einem Resultate gekommen ist, welches er schon früher durch zahlreiche Versuche anderer Art, welche er für sehr genau hielt, erhalten hatte.

Nach diesen kurzen Bemerkungen will ich noch einige Versuche über die violette Verbindung, welche das Chrom mit dem Chlor eingeht, mittheilen.

Nach Péligot ist das Chromchlorid völlig unlöslich in heissem und in kaltem Wasser, es löst sich eben so wenig in einem mit irgend einer Säure versetzten Wasser, es löst sich auch nicht in siedender concentrirter Schwefelsäure, selbst Königswasser ist darauf ohne Wirkung.

Wenn einige andere Chemiker und namentlich Berzelius Anderes darüber angegeben haben, so erklärt sich dieses nach Péligot durch die Gegenwart einer höchst geringen Spur von beigemengtem Chromchlorür. Péligot machte die Bemerkung, dass eine höchst geringe Menge dieses Chlorürs die Löslichkeit des Chlorids bewirken könne.

Es ist nun gewiss, dass diese Erklärung in allen solchen Fällen, wo die Darstellung des Chlorids eine Beimengung des Chlorürs mit sich bringt, vollkommen begründet ist, andererseits bemerkt Péligot, dass es genüge, die Auflösung des Chromchlorürs nur einige Zeit mit Luft zu schütteln, um ihr alle auflösende Wirkung auf das Chlorid zu nehmen, indem sich dieses Salz, welches sehr begierig Sauerstoff anzieht, in $\text{Cr}_2 \text{Cl}_2 \text{O}$ oder nach Loewel in $\text{Cr}_2 \text{O}_3$, 2H Cl verwandelt.

Ich hatte in meinem Laboratorium Krystalle des violetten Chlorids, welche kein Chlorür mehr enthalten konnten, weil sie schon mehrere Jahre lang dem Luftzutritt ausgesetzt gewesen waren. Dennoch färbten diese beim Kochen mit Wasser dasselbe grün und diese Flüssigkeit hatte alle Eigenschaften der aufgelösten Chromoxydsalze.

Siedendes und fortwährend erneuertes Wasser, um alles etwa zu vermuthende Chlorür wegzuschaffen, übte seine auflösende Wirkung auf das Chromchlorid in einem fort aus, und ich kam

zu dem Endresultat, dass sich das reinste Chromchlorid (ich arbeitete mit verschiedenen Proben von verschiedener Bereitung), wenn auch sehr langsam, aber bestimmt in Wasser auflöse.

Die zur Auflösung nöthige Zeit wurde, wie sich erwarten liess, geringer so wie die Temperatur erhöht wurde. Es wurden einige Grammen des Chlorids mit dem 5—6fachen Gewichte Wasser in ein Glasrohr vor der Lampe eingeschlossen und im Oelbade auf 150—200° erhitzt. Die aus dem Bade genommene Flüssigkeit war schön dunkelgrün und enthielt viel Chrom. Eben so griff auch concentrirte und erhitzte Schwefelsäure das Chromchlorid an, es entwickelte sich nach und nach Salzsäure und es wurde eine Flüssigkeit erhalten, die Wasser stark grün färbte und viel Chrom enthielt.

Es kann mithin blosses Wasser ohne weitere Vermittelung das völlig reine Chromchlorid auflösen, wenn es nur lange genug und bei hinlänglich hoher Temperatur darauf einwirkt.

Wenn man erwägt, wie lange Zeit erforderlich ist, um dieses Salz aufzulösen, so sollte man glauben, dass hierbei etwas Anderes als eine blosser Auflösung stattfindet, da diese viel schneller vor sich gehen müsste; es scheint vielmehr, dass die Elemente des Chlorids einerseits und die des Wassers andererseits auf einander einwirken und ein wahres Hydrochlorat des Chromoxyds entstehen lassen. In der sehr interessanten Abhandlung, welche Loewel kürzlich bekannt gemacht hat, weist derselbe auf mehrere eigene Versuche hin, um die Existenz eines Chromoxyd-Hydrochlorats zu beweisen, und er erinnert, dass schon vor langer Zeit Chevreul ähnliche Ansichten entwickelt habe.

Die so merkwürdige Eigenschaft des Chromchlorürs, die Löslichkeit des Chlorids so schnell herbeizuführen, so wie die dabei stattfindende Temperaturerhöhung konnte bis jetzt nicht erklärt werden. Nach Pélilot ist diese Erscheinung nicht chemischer, sondern physikalischer Natur und von einer Aenderung im Moleculärzustande dieser Verbindung abzuleiten, und nach ihm hat weder das auf nassem Wege bereitete Chromchlorid, noch irgend eine andere Chlorverbindung, ausser dem Chromchlorür, die Eigenschaft, das violette Chlorid löslich zu machen, und er betrachtet dieselbe für das Chlorür als eben so eigenthümlich als die Eigenschaft der Diastase, das Stärkemehl löslich zu machen, oder die Wirkung des Fermentes auf Zucker.

Loewel hat in seiner bereits citirten Abhandlung eine chemische Erklärung dieser Erscheinung versucht. Er glaubt, dass das Chlorür vermöge seiner beträchtlichen Affinität zum Chlor ein Drittel desselben dem Chloride entziehe, um sich selbst in salzsaures Oxyd zu verwandeln, wodurch es eine eben so grosse Menge von Chlorür erzeugt als zur Lösung angewandt wurde, welche nun auf eine neue Quantität Chlorid eben so wieder einwirkt, und dass auf diese Weise sich allmählig die Wirkung durch die ganze Masse fortpflanze, eben so wie in den Bleikammern das Stickoxydgas Quantitäten von schwefliger Säure in Schwefelsäure verwandelt, die die Grenzen chemisch äquivalenter Massen bei weitem überschreiten.

Wie es sich nun immerhin mit dieser Erklärung verhalten möge, so hat sie mich auf die Idee eines Versuchs geführt, welcher eine sehr merkwürdige Thatsache in die Geschichte des Chromchlorids einreicht. Ich stellte mir die Frage, ob sich nicht, wenn, wie Loewel glaubt, das Chromchlorür in der Art wirkt, dass es dem Chloride Chlor entzieht, dasselbe auch durch andere Körper, welche zum Chlor starke Affinität äussern, erreichen lasse. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung; Zinnchlorür bewirkt sowohl in der Kälte wie in der Wärme die Löslichkeit des Chromchlorids in Wasser.

Ich löste 0,005 Grm. Zinn in Salzsäure, reducirte diese Lösung mit Wasser und fügte 1 Grm. Chlorid hinzu. Nachdem ich einige Zeit gekocht hatte, war Alles aufgelöst.

Eben so bewirkten 5 Milligrm. von freier Salzsäure wohl befreiten Zinnchlorürs die Auflösung von 1 Grm. Chromchlorid. Bei gewöhnlicher Temperatur verursachte das Zinnchlorür die Auflöslichkeit einer sehr beträchtlichen Menge des Chlorids im Verlaufe von ein paar Tagen. Schon nach einigen Stunden ist die Flüssigkeit stark grün gefärbt, und Reagentien zeigen viel Chrom darin an.

Diese Auflöslichkeit ist nun allerdings nicht so schnell als beim Chromchlorür, allein sie findet, wie bei jenem, bei gewöhnlicher Temperatur und bei höchst geringen Mengen statt. Wie wir sahen, fand sie bei Anwendung von 5 Milligrm. Zinnchlorür statt, allein es wird sich dieselbe auch noch durch eine viel geringere Menge erreichen lassen.

Noch andere und weniger chlorbindende Körper, als Eisenchlorür, Kupferchlorür, unterschwefligsaures Natron, bewirken ebenfalls die Auflöslichkeit des Chromchlorids, aber weniger leicht als das Zinnchlorür.

Solche Chlorverbindungen dagegen, welche mit Chlor gesättigt sind, wie die Chloralkalien, Salmiak, Zinnchlorid, haben gar keine Wirkung auf das Chromchlorid. Dieser Umstand scheint für die Erklärung von Loewel sehr günstig; allein ohne auf diesen Gegenstand durch Hypothesen weiter eingehen zu wollen oder eine andere Theorie anzunehmen oder zu verwerfen, begnüge ich mich hiermit nur die Versuche, auf welche sie mich führte, bekannt zu machen, welche dahin zu deuten scheinen, dass sich dieses Phänomen auf die gewöhnlichen chemischen Reactionen, wenschon es sich davon zu entfernen schien, zurückführen lasse.

XXXVIII.

Untersuchung über eine neue Reihe von Säuren, welche Schwefel, Wasserstoff und Stickstoff enthalten.

Von

E. Frémy.

Auszug.

(*Journal de Pharmacie et de Chimie. III. Série. IV. Année.*
Tom. VIII. Septbr. 1845.)

Frémy hat schon früher die Zusammensetzung einiger Körper bekannt gemacht, welche bei Einwirkung von salpetriger und schwefliger Säure auf Basen entstehen. Die Fortsetzung dieser Arbeit führte den Verf. auf die Entdeckung einer neuen Reihe von Körpern, welche, den organischen, Stickstoff enthaltenden Körpern analog, vier Elemente: Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel statt der Kohle enthalten. Frémy nennt diese Verbindungen Schwefelstickstoff-Körper.

Diese Verbindungen können nun Säuren oder indifferente Stoffe sein. Die vorliegende Abhandlung enthält als erste Arbeit über diese Körper die vorzüglichsten von sauren Eigenschaften.