IV.

Notiz über die Chlorverbindungen des Chroms.

Von

H. Loewel.

(Ann. de Chim. et de Phys. III. Série. Septbr. 1845.)

Das violette, dem Oxyd entsprechende Chromchlorid wurde zuerst von Oerstedt durch Glühen des grünen Oxyds mit Kohle in Chlorgas erhalten. Es ist in diesem Zustande in Wasser vollkommen unauflöslich.

Viele Chemiker nehmen an, dass die grüne Auflösung des Chromoxydhydrats in Salzsäure dasselbe Chromchlorid enthalte, womit ausgedrückt ist, dass der Wasserstoff der Salzsäure, mit dem Sauerstoffe des Oxyds zu Wasser vereinigt, das Chlor an das Metall abtrete.

Ich bin seit längerer Zeit mit einer Arbeit über das Chrom beschäftigt, welche zur Veröffentlichung noch zu unvollständig ist, aber es ist ein Auszug derselben kürzlich in dem *Journ. de Pharmacie* unter dem Titel: *Observat. sur le Sesquioxyde de Chrome et ses modifications isomères* erschienen. Nach den in jener Abhandlung enthaltenen Versuchen kommt man, wie ich glaube, zu folgenden Schlüssen.

1) Das Chromoxyd giebt mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure sogenannte neutrale Salze, in welchen auf ein Aeq. Base drei Aeq. Säure kommen, und das Oxyd existirt darin in drei verschiedenen Modificationen, indem die Lösungen entweder grün, blau-violett oder carminroth erscheinen.

2) Ausser diesen drei Modificationen erleidet das Chromoxyd noch eine in einer anderen Beziehung, es nimmt eine andere Sättigungscapacität an wie die Phosphorsäure. Die Lösungen dieser Modificationen sind im Allgemeinen grün und es ist darin ein Aeq. des Oxyds mit zwei Aeq. irgend einer der drei genannten Säuren verbunden.

3) Wenn man ein Aeq. Chromoxydhydrat mit drei Aeq. Salzsäure sättigt, so enthält die Auflösung nicht ein Metallchlorid, sondern ein salzsaures Oxyd Cr_2O_3 , 3HCl , dem neutralen schwefelsauren Salze Cr_2O_3 , 3SO_3 oder dem salpetersauren Cr_2O_3 , 3NO_3 correspondirend.

4) Beim Verdampfen dieser grünen Auflösung des salzsauren

Oxyds und Trocknen des Rückstandes unter gewissen Vorsichtsmaassregeln bei ungefähr 150° verliert dieses neutrale Salz ein Aeq. Säure; das so erhaltene schwach grau-rosenfarbene Pulver, welches in Wasser mit grüner Farbe vollständig auflöslich ist, ist kein Metallchlorid, sondern vielmehr ein salzsaures Oxyd, welches auf 1 Aeq. Oxyd 2 Aeq. Salzsäure enthält. Es ist Cr_2O_3 , 2HCl und entspricht dem basischen auflöslichen schwefelsauren Salze Cr_2O_3 , 2SO_3 , oder dem basisch-salpetersauren Cr_2O_3 , 2SO_3 .

5) Dieses trockne salzsaure Chromoxyd giebt, wenn man es in verschlossenen Gefässen auf 300° oder ein wenig unter Rothglühhitze erhitzt, zum Theil violettes unlösliches Chromchlorid Cr_2Cl_3 , zum Theil zersetzt es sich in grünes Oxyd und entwickelt Salzsäure.

6) Jenes grau-rosenrothe Pulver ist in der That ein salzsaures Oxyd, was sich daraus ergibt, dass es, wenn man es in verschlossenen Gefässen nicht so hoch wie vorhin erhitzt, sich nur in Salzsäure und grünes Oxyd zersetzt; es bildet sich dann nur eine höchst geringe Menge von Chromchlorid. Auch hat Chevreul in dem *Dictionnaire des Sciences naturelles*, Tom. XXII beim Artikel *Hydrochlorate de Chrome* eine ähnliche Ansicht als diejenige, welche ich mir nach meinen Versuchen gebildet habe, ausgesprochen.

Péligot hat gefunden (*Annal. de Chim. et de Phys.* 3. Sér. Tom. XII. p. 528), dass man beim Darüberleiten von Wasserstoffgas über das bis zum Rothglühen erhitzte violette unlösliche Chlorid Chromchlorür erhält, welches weiss ist und sich in Wasser mit blauer Färbung der Flüssigkeit auflöst.

Wenn das Chromchlorür ebenfalls wie das Chlorid nur als salzsaures Oxydul im Wasser löslich ist, so müssen die Elemente von einem At. Wasser hinzutreten und eine Verbindung CrO , HCl geben.

Die blaue Auflösung dieses Salzes nimmt sehr schnell Sauerstoff aus der Luft auf und wird grün. Péligot fand, dass zwei Aeq. dieses aufgelösten Chlorürs ein Aeq. Sauerstoff aufnehmen und eine Verbindung $\text{Cr}_2\text{Cl}_2\text{O}$ liefern.

Lässt man zu, dass sich das Chlorür, indem es sich im Wasser auflöst, in salzsaures Oxydul verwandelt, und dass zwei Aeq. Chlorür ein Aeq. Sauerstoff aufnehmen, so hat man:

oder dasselbe Salz, dessen Existenz ich oben nachgewiesen habe, welches auf ein Aeq. Chromoxyd zwei Aeq. Säure enthält.

Péligot hat gefunden, dass die blaue Auflösung des Chromchlorürs die merkwürdige Eigenschaft habe, das violette, nach ihm in Wasser und Säuren unauflösliche Chromchlorid auflöslich zu machen. Die auf diesem Wege erhaltene Lösung ist grün. Da dieses durch eine höchst geringe Menge des Chlorürs bewirkt wird, so schliesst Péligot daraus, dass dieses keine Wirkung der Affinität, sondern Contactwirkung sei etc.

Vielleicht lässt sich dieses Phänomen auch noch auf eine andere Weise erklären, indem wir das Resultat einer rein chemischen Reaction zuschreiben. Wir haben gesehen, dass das Chromchlorür sich in seiner blauen Auflösung schnell oxydirt, indem es grün und nach Péligot ein Salz von der Zusammensetzung $\text{Cr}_2 \text{ Cl}_2 \text{ O}$, oder, nach meiner Ansicht, wahrscheinlich ein salzsaures Salz $\text{Cr}_2 \text{ O}_3, 2 \text{ H Cl}$ wird. Eben so wird die blaue Auflösung jenes Salzes auch durch Chlor, welches davon absorbirt wird, grün; sie fällt ferner Calomel aus Sublimatlösung und hat mithin eine grosse Tendenz, sich mit dem Chlor zu verbinden. Nimmt man an, dass zwei Aeq. Chromchlorür eben so, wie sie ein Aeq. Sauerstoff aufnehmen, auch ein Aeq. Chlor hierbei binden, so ist es in Chlorid umgewandelt, und dieses, weil es nur als salzsaures Oxyd auflöslich ist, nimmt nun noch die Elemente von drei Aeq. Wasser auf, so wie es aus folgender Gleichung ersichtlich ist:

Nach dem so eben Gesagten hat das Chlorür überhaupt die Tendenz, eine mehr beständige Verbindung einzugehen, indem zwei Aeq. Chlorür zusammentreten, 1) um unter Aufnahme von einem Aeq. Sauerstoff und den Elementen von zwei Aeq. Wasser die Verbindung $\text{Cr}_2 \text{ O}_3, 2 \text{ H Cl}$ zu bilden, und 2) um, indem sie ein Aeq. Chlor und die Elemente von drei Aeq. Wasser aufnehmen, das salzsaure Oxydsalz, welches sehr constant ist, $\text{Cr}_2 \text{ O}_3, 3 \text{ H Cl}$ zu erzeugen.

Nach meinen Versuchen kann das Chlorid als solches nicht in Auflösung existiren, es verwandelt sich stets in salzsaures Oxyd, und ich glaube, dass es sich eben so mit Aluminiumchlorid, Eisenchlorid und vielleicht mit allen übrigen Metallsesquichloriden verhält; allein ich habe nicht dieselben Gründe, auch vom Chrom-

chlorür anzunehmen, dass es sich in salzsaures Oxydul bei der Auflösung verwandelt. Es ist sehr wohl möglich, dass dieses als Metallchlorür in der Lösung bleibt und dass nur einem Doppelatom desselben, indem es sich mit einem Aeq. Chlor oder Sauerstoff verbindet, die Eigenschaft zukommt, im ersten Falle die Elemente von zwei Aeq. Wasser, im letzteren von drei Aeq. Wasser aufzunehmen, um salzsaure Salze mit zwei oder drei Aeq. Säure auf ein Aeq. des Oxyds zu bilden.

Péligot dagegen hält die durch das Chlorür bedingte Auflösung des Chlorids und überhaupt alle Chromoxydlösungen für wirkliche Auflösungen des Metallchlorids. Da man nicht annehmen kann, dass eine chemische Reaction da eintreten kann, wo das Resultat nur ein Uebertragen von einem Aeq. Chlor von der einen Verbindung zur anderen sein würde, so konnte Péligot auch seine merkwürdige Thatsache nicht erklären und musste sie unter die unerklärlichen Contactwirkungen einreihen.

Das Chromchlorid ist ganz unauflöslich in Wasser; seine Elemente sind, wie daraus ersichtlich, in einem sehr constanten Gleichgewicht, aber diese Beständigkeit ist nur scheinbar und scheint nur durch seine starke Cohäsion bedingt zu sein; denn wenn durch irgend eine Ursache diese Cohäsion einmal gestört ist, so treten seine Elemente bei Gegenwart von Wasser auf eine andere Weise zusammen. Und wenn man berücksichtigt, dass das Chromchlorür eine grosse Tendenz hat, sich mit Chlor zu verbinden, und dass dadurch nicht Chromchlorid, sondern ein Salz von ganz verschiedener Zusammensetzung entsteht, so kann man als wahrscheinlich annehmen, dass bei dieser merkwürdigen Einwirkung des Chromchlorürs auf das Chlorid die dabei thätigen complexen Affinitäten eben sowohl den Uebertritt eines Aeq. Chlor von der einen Gruppe der Elemente zur anderen veranlassen können. Folgendes ist nach meiner Ansicht das Verhalten bei jener Reaction:

Ein Doppelatom Chromchlorür 2 Cr Cl nimmt, indem es auf ein Aeq. Chlorid $\text{Cr}_2 \text{ O}_3$ einwirkt, ein Aeq. Chlor Cl daraus hinweg und zersetzt zu gleicher Zeit drei Aeq. Wasser 3 H O , deren Elemente mit in die Verbindung eintreten und $\text{Cr}_2 \text{ O}_3$, 3 H Cl darstellen. Das angegriffene At. Chromchlorid ist dadurch in Chlorür verwandelt, welches seinerseits eben so weiter wirkt.

Man sieht zugleich, dass auf diese Weise unter der Mitwirkung der Elemente des Wassers ein einziges Doppelatom des Chlorürs genügen müsse, um jede beliebige Menge des unlöslichen Chromchlorids in salzsaures Chromchlorid umzuwandeln, und dass das Wasser, nachdem diese Auflösung erfolgt ist, wiederum wie zu Anfang ein Doppelatom Chlorür neben jenem Salze in Auflösung enthalten müsse.

Damit diese Reaction eintrete, muss der Zutritt des Sauerstoffes (so wie es auch P é l i g o t angiebt) abgehalten werden, denn die blaue Auflösung des Chlorürs würde sich durch Absorption desselben in grünes salzsaures Oxydsalz mit zwei At. Säure auf 1 At. Oxyd verwandeln, welches weiter keine Wirkung auf das violette unlösliche Chromchlorid hat.

Die Art und Weise, auf welche ich die von P é l i g o t beobachtete merkwürdige Thatsache erkläre, ist kurz folgende:

Die zwei Aeq. Chrom des Chlorürs treten zusammen und bilden mit den drei Aeq. Sauerstoff, welche durch die Zersetzung von drei Aeq. Wasser austreten, ein Aeq. Chromoxyd; die drei entsprechenden Aeq. Wasserstoff verbinden sich mit zwei Aeq. Chlor des Chlorürs und einem Aeq., welches das Chlorid abgiebt, um drei Aeq. Salzsäure zu bilden, und diese liefert, mit dem Oxyd verbunden, das Salz $\text{Cr}_2 \text{O}_3, 3 \text{H Cl}$.

Durch die Veränderung in der Lage der Elemente im Chlorid trennen sich die beiden übriggebliebenen Aeq. Chrom und verbinden sich einzeln mit zwei Aeq. Chlor, um zwei Aeq. Chromchlorür zu erzeugen, welches sich auflöst.

Demnach scheint es schliesslich, dass es ein Aeq. Wasserstoff ist, welches, bei der Wasserzersetzung, welche durch jene complexen Affinitäten bedingt wurde, thätig geworden, das Gleichgewicht der Elemente des Chlorürs stört und ein Aeq. Chlor daraus hinwegnimmt. Man könnte demnach folgern, dass der Wasserstoff im Ausscheidungszustand dieselbe Wirkung auf das Chlorid äussere, welche das Wasserstoffgas auf denselben Körper bei anfangender Rothglühhitze ausübt.