man eine reichliche Ammoniakentwicklung, wie dieß vom Mellon bekannt ist.

Rammelsberg.

VI. *Ueber die in Wasser schwerlöslichen und unauflöslichen Modificationen des schwefelsauren Kali-Chromoxyd; von C. Hertwig.*

Setzt man zu einer bis zur Syrupsdicke eingedampften Auflösung der grünen Modification des schwefelsauren Kali-Chromoxyd concentrirte Schwefelsäure, und erwärmt sie hierauf im Sandbade so lange, als Wasser verdampft, so steigt allmählig die Temperatur. Bei ungefähr 200° C. entwickeln sich Schwefelsäuredämpfe, und der größte Theil des dunkelgrünen schwefelsauren Kali-Chromoxyd verwandelt sich in eine, weder in Wasser, noch in Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure auflösliche Verbindung, welche getrocknet als ein hellgrünes Pulver erscheint. Sie ist das wasserfreie Doppelsalz.

Nachdem ich dieselbe von der Schwefelsäure und dem unverändert gebliebenen Theil des Doppelsalzes durch Auswaschen mit Wasser befreit hatte, kochte ich sie eine halbe Stunde lang mit Wasser, ohne daß sich etwas aufgelöst hatte. Das Doppelsalz, in dieser unlöslichen Modification, kann also nicht wieder in die auflösliche zurückgeführt werden. Durch Ammoniak wird sie nicht zersetzt. Durch eine Kaliauflösung wird die Zersetzung vollständig bewirkt, wenn man diese Modification längere Zeit damit kocht. Dabei scheidet sich ein dunkelgrünes Chromoxyd aus, welches sich in Säure schwer auflöst; erst nach langem Kochen mit Chlorwasserstoffsäure verbindet es sich mit dieser.

1,17 Gr. des bei 100° C. getrockneten grünen Pul-

vers zerlegte ich auf die eben angegebene Weise, und bestimmte darin den Gehalt an Schwefelsäure und Chromoxyd, den Kaligehalt aus dem Gewichtsverlust. Die procentische Zusammensetzung war:

	Gefunden.	Berechnet.
Schwefelsäure	55,816	55,714
Chromoxyd	27,325	27,892
Kali	16,859	16,394
	<hr/> 100	<hr/> 100

Sie entspricht der chemischen Formel für den wasserfreien Chromalaun.

Dieses Doppelsalz wird schon bei einer Temperatur zersetzt, welche noch nicht die Rothglühhitze erreichte. Ich erhitze 0,688 Gr. (bei 100° C. getrocknet) im Platintiegel über einer gewöhnlichen Spirituslampe, so daß der Boden des Tiegels ungefähr 1 Zoll von der Spitze der Weingeistflamme entfernt war. Es ging Schwefelsäure weg, und der Gewichtsverlust betrug 0,04 Gr. oder 0,58 p.C., so daß hiernach 5 Atome des Doppelsalzes 2 Äquivalente Schwefelsäure verloren haben. Bei sehr starker Rothglühhitze wird die mit dem Chromoxyd verbundene Schwefelsäure vollständig ausgetrieben und das schwefelsaure Kali kann nun mit Wasser ausgezogen werden.

Aus den Eigenschaften des eben beschriebenen unlöslichen schwefelsauren Kali-Chromoxyd geht hervor, daß beim Uebergang der dunkelgrünen Modification in diese das Chromoxyd seine chemische Constitution geändert hat, dieses eine von den beiden andern verschiedene isomerische Modification ist. Es existirt demnach das Doppelsalz in drei isomerischen Modificationen.

Betrachtet man den chemischen Proceß, in welchem die Uebergänge dieser isomerischen Modificationen stattfinden, in seiner Totalität, so wie er sich im Doppelsalze darstellt, wenn man die Chromalaun-Krystalle mit

Was-

Wasser und Schwefelsäure überschüttet und die Erwärmung im Sandbade so lange fortsetzt, bis der Uebergang der dunkelgrünen Modification in die unlösliche eingetreten ist; so sind darin drei verschiedene Perioden zu unterscheiden. In die erste fällt die Auflösung der violetten Modification, und die weitere Einwirkung der Schwefelsäure und des Wassers auf dieselbe. Mit dem Uebergang derselben in die dunkelgrüne ist die zweite Periode bezeichnet; und da mit der veränderten chemischen Constitution des Doppelsalzes auch die Wechselwirkung zwischen dieser und den beiden andern Substanzen sich ändern muß, so folgt daraus, daß der in dieser Periode vor sich gehende Proceß einen andern Charakter als der in der ersten hat. In der dritten Periode fällt der Uebergang der dunkelgrünen Modification in die unlösliche; in ihr tritt das Doppelsalz aus der Wechselwirkung zum Wasser und zur Schwefelsäure heraus.

Von dem, unter der Einwirkung von Schwefelsäure enthaltenen unlöslichen schwefelsauren Kali-Chromoxyd, sind noch zwei andere Modificationen, eine schwerlösliche und eine unlösliche, zu unterscheiden, welche man erhält, wenn man die Chromalaun-Krystalle einer erhöhten Temperatur aussetzt.

Erstere, die schwerlösliche, bildet sich, wenn man den Chromalaun im Platintiegel bei 200° C. erhitzt, so lange als noch ein Gewichtsverlust stattfindet. Dabei geht der größte Theil des Krystallwassers fort, und man erhält das Doppelsalz noch mit einem Antheil Wasser verbunden in porösem Zustande, von dunkelgrüner Farbe.

Bei vier Versuchen war der procentische Gewichtsverlust der Krystalle an Wasser: 39,786; 39,564; 39,411; 39,325. Demnach sind mit 1 Aequiv. des schwefelsauren Kali-Chromoxyd 2 Aequiv. Wasser verbunden.

Der berechnete Gewichtsverlust ist 39,292, und also der Wassergehalt der Verbindung 5,884 p.C.

In diesem Zustande ist das Doppelsalz in Wasser, so wie in Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, bei der gewöhnlichen Temperatur unlöslich. Ich liefs es im gepulverten Zustande mehrere Tage mit Wasser in Berührung, ohne dafs sich etwas aufgelöst hatte. Bei noch längerem Stehen würde es jedoch wahrscheinlich in die auflösliche Modification übergehen. Kocht man es mit Wasser, so löst es sich im Anfange nicht auf; bei fortgesetztem Kochen tritt aber der Uebergang in die auflösliche Modification ein, und schreitet dann langsam vorwärts. Durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wird derselbe beschleunigt. Bei meinen Versuchen fing die Auflösung erst an, nachdem das Wasser schon 10 bis 15 Minuten lang gekocht hatte. Durch Kochen mit Ammoniakflüssigkeit wird die Verbindung zersetzt, und es scheidet sich ein dunkelgrünes, in kochender Chlorwasserstoffsäure auflösliches Chromoxyd aus.

Erhitzt man diese Modification des Doppelsalzes bei einer Temperatur zwischen 300° und 400° C., so erhält man die andere in Wasser unlösliche. Die dunkelgrüne Farbe geht dabei in eine hellgrüne über, das Wasser wird vollständig ausgetrieben, und das Doppelsalz bleibt im wasserfreien Zustande zurück.

Dieses wasserfreie schwefelsaure Kali - Chromoxyd unterscheidet sich von dem durch Behandlung mit Schwefelsäure erhaltenen, hinsichtlich seines Verhaltens zum Wasser, mit welchem gekocht es zersetzt wird. Das schwefelsaure Chromoxyd desselben ist zwar weder in Wasser noch in Säuren auflöslich, ebenso auch das Doppelsalz in kaltem Wasser unlöslich; aber bei längerem Kochen löst sich das schwefelsaure Kali im Wasser auf, und das schwefelsaure Chromoxyd bleibt als ein unlösliches grünes Pulver zurück.

Ich liefs das obengenannte wasserfreie Doppelsalz, im pulverisirten Zustand, mit Wasser überschüttet zwei Tage lang stehen, und es hatte keine Zersetzung oder

Auflösung stattgefunden; Chlorbaryum gab im Filtrat keinen Niederschlag. Hierauf kochte ich es mit Wasser und nun gab Chlorbaryum in der abfiltrirten farblosen Flüssigkeit einen bedeutenden Niederschlag, Ammoniak keinen.

Nach der von Berzelius eingeführten Nomenclatur kann man das Chromoxyd in violetten Doppelsalze mit $\ddot{\text{Cr}}_2$, das im dunkelgrünen mit $\ddot{\text{Cr}}_3$ und das im hellgrünen unauflöslichen mit $\ddot{\text{Cr}}_4$ bezeichnen. Drückt man ferner den Unterschied hinsichtlich der Verwandtschaft der Salze zu einander im unlöslichen Doppelsalze noch dadurch aus, daß man die chemische Formel für dasjenige, in welchem die Salze innig verbunden sind, in Eine Klammer einschließt, hingegen in der Formel für das andere das Symbol jedes einzelnen Salzes einklammert; so können die beim schwefelsauren Kali-Chromoxyd vorkommenden isomerischen Modificationen durch folgende Ausdrücke symbolisch dargestellt werden:

Die dunkelgrüne auflösliche Modification des schwefelsauren Kali-Chromoxyd kann, wie Schrötter darge-
than hat, unter dem Einfluß des Wassers, nach längerer Zeit wieder in die violette übergehen; sie kann ferner unter dem Einfluß der Schwefelsäure und der Wärme in die andere unauflösliche übergeführt werden. Durch sie stehen also die beiden anderen Modificationen, welche nicht unmittelbar in einander übergehen können, im innigen Zusammenhange; in der Weise, daß sich in ihr die Eigenschaften der beiden anderen durchdringen, sich in Gleichgewicht setzen, und beide so in ihrer Vereini-

gung die dunkelgrüne Modification eben als eine selbstständige darstellen.

Aus der inneren Beschaffenheit der dunkelgrünen Modification folgt aber weiter, daß, je nachdem in ihr, unter dem Einfluß einwirkender Agentien die Natur des violetten, oder unlöslichen Doppelsalzes vorherrschend wird, sich innerhalb ihres Bestehens Veränderungen zeigen, sie selbst wieder modificirt auftritt. Daher die verschiedenen Farbennüancen derselben beim Uebergang in die violette Modification; daher die schwerlösliche Modification beim Uebergang in die unauflösliche.

Aus den hier erörterten Verhältnissen folgt, daß die isomerischen Modificationen überhaupt, auch in Betreff ihrer Beständigkeit in Betracht zu ziehen sind. Man kann sie daher eintheilen in beständige, d. i. solche, die unter dem Einfluß stark wirkender Agentien ihre chemische Constitution beibehalten; und in unbeständige, d. i. solche, welche unter solchem Einfluß ihre chemische Constitution ändern. Zu letzteren gehören die Veränderungen des dunkelgrünen schwefelsauren Kali-Chromoxyd; und ebenso auch die Metamorphosen der schwefelsauren Kali-Thonerde beim Erwärmen des gewöhnlichen Alauns, welche durch die verschiedenen, mit dem Doppelsalze verbundenen Wassermengen bezeichnet sind.