Ueber Chromsuperoxyd und Chromsäure;

von *Hugo Schiff*.

1) Ueber Chromsuperoxyd.

Gelegentlich der früher (diese Annalen Bd. CXIX, S. 342) mitgetheilten Versuche über die Einwirkung von Chlorkalklösung auf Wismuthoxyd habe ich auch die Einwirkung auf Chromoxydhydrat und auf violettes Chromchlorid einer Prüfung unterzogen; es ergab dieselbe in beiden Fällen eine Ueberführung in braunes Chromoxyd, wobei jedoch die Flüssigkeit stets etwas Chromsäure enthält. Eine Lösung von Chromalaun hingegen giebt mit alkalischem Chlornatron nur grünes Oxydhydrat.

Das braune Chromoxyd wird bekanntlich von einigen Chemikern als ein eigenthümliches, dem Mangan- und Bleisuperoxyd analog zusammengesetztes Chromsuperoxyd angesprochen, während Andere eine Verdreifachung der Formel vorziehen und es als eine Verbindung von Chromsäure mit Chromoxyd betrachten. Für letztere Auffassung scheint der Umstand zu sprechen, daß bei längerem Auswaschen namentlich der hydratischen Verbindung das Waschwasser Chromsäure aufnimmt und zuletzt nur Chromoxyd zurückläßt. Ich habe gefunden, daß auch das mittelst Chlorkalk aus Chromoxydhydrat dargestellte braune Oxyd dasselbe Verhalten zeigt.

Als eine sehr einfache und schnell zum Ziele führende Methode zur Darstellung des braunen Chromoxyds empfehle ich die folgende, welche auf der Zersetzung des Nitrats beruht. Man bereite ein inniges Gemenge von gleichen Gewichtstheilen rothen Kaliumchromats mit krystallisirter Oxalsäure und setze demselben so viel concentrirte Salpetersäure zu, daß das Ganze einen dicken Brei bildet. Erwärmt man diesen in einem Porcellantiegel, welcher wegen des Aufschäumens

etwa die dreifache Capacität haben muß, so tritt sehr bald die Reaction ein, in deren Folge sich unter Entwicklung von Kohlensäure Salpeter und Chromnitrat bildet. Der Tiegelinhalt wird bei einer etwas *unter dem Schmelzpunkt* des Salpeters zu haltenden Temperatur so lange erhitzt, als noch rothe Dämpfe entweichen, und dann die sich leicht ablösende poröse Masse im gepulverten Zustand mit kaltem Wasser digerirt. Aus der hierbei sich bildenden Lösung kann durch Zusatz von Ammoniak noch braunes Oxydhydrat gefällt werden.

Sowohl ein nach dieser Methode, als auch ein aus reinem Chromnitrat dargestelltes braunes Oxyd wurde durch längeres Auswaschen zerlegt, aber die Zersetzung ging so außerordentlich langsam vor sich, daß bei täglich zehnstündiger Auswaschung mit Wasser von mittlerer Temperatur ein Gramm der Verbindung selbst nach sechs Wochen noch nicht vollständig zersetzt war. Die in dem Waschwasser enthaltenen Chromsäurequantitäten sind so gering, daß sie sich den gewöhnlichen Reactionen entziehen, und dies ist wohl auch der Grund, weshalb die Zersetzung des auf trockenem Wege dargestellten braunen Oxyds früher übersehen wurde.

Die den wirklichen Superoxyden zukommende Eigenschaft, die Guajakinctur zu bläuen, geht dem braunen Chromoxyd ab.

2) *Eine Reaction auf Chromsäure.*

Bei den Versuchen über die Zersetzbarkeit des braunen Chromoxyds durch Wasser war es mir um eine schnell ausführbare empfindliche Reaction auf Chromsäure zu thun. Bei Lösungen, welche $\frac{1}{10000}$ Chromsäure enthalten, ist zwar die gelbe Farbe — und nach Behandlung mit Weingeist und Schwefelsäure die grüne — noch deutlich bei nicht zu dünnen Schichten zu erkennen, aber $\frac{1}{30000}$ ist hiermit nicht mehr nachweisbar. Sehr empfindlich ist das Verhalten gegen schwach alkalisches Bleiacetat, aber es wird auch hier die

Grenze bald erreicht. Ich wandte mich nun der bekannten Thatsache zu, daß die Chromsäure eine Bläuung der Guajaktinctur bewirkt. Schon früher hatte sich mir das Guajak gegen salpetrige Säure so empfindlich gezeigt, daß ich es zur Prüfung der Schwefelsäure auf Oxyde des Stickstoffs empfehlen konnte (diese Ann. CXI, 372); bei der Chlorbleiche, wo man das Guajak als Reagens empfohlen, steht es der Silberreaction etwa gleich, und so durfte ich hoffen, daß ähnliche Empfindlichkeit auch gegen Chromsäure statthaben werde. Aber wie sehr wurden meine Erwartungen übertroffen, als ich eine mit Schwefelsäure versetzte fast farblose Lösung neutralen Kaliumchromats allmählig noch mit dem zehnfachen Volum Wasser verdünnen konnte, ohne daß die Reaction aufhörte. Ein kleiner Ueberschuß an Schwefelsäure begünstigt den Eintritt der Färbung sehr (die Säure war frei von Salpetersäure). Wurde von einer mit 1 bis 2 CC. Schwefelsäure versetzten Lösung von 40 Mgr. Kaliumchromat in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser, welche also im Cubikcentimeter $\frac{4}{100000}$ Chromsäure enthält, $\frac{1}{10}$ CC. in einem Porcellanschälchen zu wenigen Tropfen Guajaktinctur gesetzt (ein Theil Harz auf etwa 100 Th. 60procentigen Weingeist), so tritt sogleich intensive Bläuung ein. Wird die Lösung auf $\frac{1}{40}$ verdünnt, so daß sie nun $\frac{1}{1000000}$ Chromsäure oder 1 Mgr. im Liter enthält, so tritt bei Schwefelsäureüberschuß immer noch eine deutliche, aber nach wenigen Secunden verschwindende Färbung ein. Bei einiger Uebung kann die Reaction mit $\frac{1}{10}$ CC. Flüssigkeit angestellt und also noch $\frac{1}{10000000}$ Grm. Chromsäure mit Leichtigkeit nachgewiesen werden. Es gestattet diese Reaction den Nachweis der Löslichkeit der Chromate von Baryum und Blei in destillirtem Wasser. Die Lösungen waren durch ein doppeltes Filter gegangen und zeigten unter dem Mikroskop nichts Aufgeschwemmtes. Das Verschwinden der Reaction nach Behandlung mit Weingeist tritt selbst bei den ver-

dünntesten Lösungen deutlich hervor; beim Schütteln dieser letzteren darf man das Gefäß nicht mit dem Finger verschließen, da eine hierauf erfolgte und wahrscheinlich durch einige losgespülte Hautschuppen bewirkte Reduction mehrmals beobachtet wurde.

3) Verhalten der chromsauren zu weinsauren Salzen.

Vermischt man eine Lösung von Kaliumbisulfat oder Bioxalat mit einer solchen von neutralem Kaliumtartrat, so bildet sich bekanntlich neutrales Sulfat oder Oxalat und man erhält einen Niederschlag von Weinstein. Man sollte nun erwarten, daß auch das gewöhnlich als saures Salz betrachtete rothe Kaliumchromat sich ähnlich verhalte; aber beide Salze zersetzen sich nicht. Bringt man andererseits neutrales Kaliumchromat mit Weinstein zusammen, so macht man die auffallende, theoretisch nicht zu erwartende Beobachtung, daß beide Salze sich zu neutralem Tartrat und rothem Chromat umsetzen. Wegen dieses Umstandes löst sich gepulverter Weinstein auch in ziemlicher Menge in einer Lösung von neutralem Kaliumchromat auf. Man erkennt den Eintritt der Reaction sogleich an der Aenderung der Farbe, und wenn man mit einer concentrirteren Lösung in der Wärme operirt, so erhält man beim Erkalten Krystalle des weit weniger löslichen rothen Chromats.

Wir haben hier eine Umsetzung, bei welcher das rothe Chromat völlig die Rolle eines neutralen Salzes einnimmt, und es spricht dieses Verhalten zu Gunsten der von Kekulé, Wurtz und mir für die analog zusammengesetzten Salze aufgestellten Formeln, welche lediglich darauf hinauslaufen, diese Verbindungen als neutrale zu characterisiren. Die saure Reaction mit Lackmus kann hier nicht in Betracht kommen, da bekanntlich auch andere neutrale Verbindungen die Lackmustinctur röthen.

Versetzt man eine Brechweinsteinlösung mit wässerigem neutralem Kaliumchromat, so tritt schon in der Kälte augenblicklich eine blattgrüne Färbung ein; es erfolgt keine Gasentwicklung und selbst beim Erwärmen kein Niederschlag. Die Reaction auf Lackmus läßt kein freies Alkali erkennen. Die grüne Flüssigkeit trocknet zu einer firnifsähnlichen, in regelmäßige Stücke zerspringenden Masse ein, welche sich leicht und vollständig wieder in Wasser löst. Natronsalze, nicht aber Kali- oder Ammoniaksalze, geben sogleich einen weissen Niederschlag. — Es scheint hier eine Umsetzung in der Art stattzufinden, daß das Antimonoxyd durch die Chromsäure zu Antimonsäure oxydirt wird und diese sich mit dem Kali der Chromsäure verbindet, während das entstehende Chromoxyd an die Stelle des Antimonoxyds tritt. Nehmen wir für das Kaliumchromtartrat nach Malaguti die Formel $\text{Cr}_4\text{H}_4\text{K}(\text{Cr}\Theta)\Theta_6$ an, so möchte die Gleichung:

$$3\text{Cr}_4\text{H}_4\text{K}(\text{Sb}\Theta)\Theta_6 + 2\text{CrK}_2\Theta_4 = 3\text{SbK}\Theta_3 + \text{Cr}_4\text{H}_4\text{K}_2\Theta_6 + 2\text{Cr}_4\text{H}_4\text{K}(\text{Cr}\Theta)\Theta_6$$

den wahrscheinlichsten Ausdruck für die hier statthabende Umsetzung geben.

Bern, im Juni 1861.

Darstellung fester Kohlensäure;

von A. Loir und Ch. Drion *).

Wenn man einen flüssiges (condensirtes) Ammoniak enthaltenden Glaskolben — unter Einschaltung eines Gefäßes,

*) Aus Compt. rend. LII, 749. Das zu den Versuchen angewendete flüssige Ammoniak war dargestellt durch Einleiten von Ammoniakgas in einen Kolben, welcher mit flüssiger schwefliger Säure