

1841. ANNALEN No. 8.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LIII.

I. *Ueber die schwefelsauren Chromoxydsalze;*
von A. Schrötter,

Professor der Chemie und Physik am Joanneum zu Grätz.

Das Verhalten des Chromoxyds zur Schwefelsäure ist bisher nicht näher untersucht worden, obwohl beide Körper sowohl für die Theorie der Chemie, als für die Praxis von großer Wichtigkeit sind. Alles darüber Bekannte beschränkt sich darauf, daß sich das Hydrat dieses Oxydes sehr leicht in der Schwefelsäure löst, und damit eine grüne, nicht krystallisirbare, nach dem Abdampfen bis zur Trockenheit gummiartige, in Wasser nicht mehr lösliche Masse bildet, welche, der Analogie mit den andern schwefelsauren Salzen gemäß, die Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$ haben soll ¹⁾.

Als ich mich mit der Untersuchung des Chromstickstoffs beschäftigte ²⁾ war ich genöthigt, manche etwas ferner liegende Verbindungen dieses Metalles zu studiren, wobei ich Gelegenheit hatte, einige Erscheinungen zu beobachten, die mich schliefsen liefsen, daß die Zusammensetzung des in der wäfsrigen Lösung enthaltenen Salzes nicht immer dieselbe sey, sondern, daß die Schwefelsäure mit dem Chromoxyde verschiedene Salze bilde, gleich wie mit den Oxyden anderer Metalle.

Diejenige Erscheinung, durch welche ich zuerst zur näheren Untersuchung dieses Gegenstandes veranlafst

1) Berzelius, Lehrbuch, Bd. IV S. 746. — C. Gmelin, Handbuch, Bd. I S. 851.

2) Annalen der Chemie und Pharmacie, von Wöhler und Liebig, Bd. XXXVII S. 129.

wurde, war, daß eine viel überschüssige Schwefelsäure enthaltende Lösung von Chromoxyd beim fortgesetzten Erhitzen bis zu einer Temperatur, bei welcher bereits die Säure entweicht, plötzlich die grüne Farbe gänzlich verliert, und ein blaß pfirsichblüthrothes Pulver fallen läßt, während die darüberstehende klare Flüssigkeit reine Schwefelsäure ist, die keine Spur Chromoxyd aufgelöst enthält. Eine mit Chromoxyd gesättigte Säure hingegen zeigt diese Erscheinung nicht, indem sie unter gleichen Umständen nur eine grüne Masse giebt, die, ohne weiter ihre Farbe zu verändern, bei schwacher Rothglühhitze vollständig zerlegt wird und Chromoxyd zurückläßt. Nach diesem Verhalten war es zu vermuthen, daß im letzteren Falle eine basische Verbindung gebildet werde.

Um hierüber Gewißheit zu erhalten, wurde so viel noch feuchtes Chromoxydhydrat in Schwefelsäure gelöst, als diese bei starker Eindickung der Flüssigkeit durch längeres Kochen noch aufzunehmen vermochte; die so erhaltene, dunkelgrüne, immer noch sauer reagirende Flüssigkeit wurde nun analysirt, und zu diesem Behufe Chlorwasserstoffsäure zu derselben gesetzt, um die Bildung eines Doppelsalzes bei der Fällung des Chromoxyds durch Ammoniak zu verhindern; es ergab sich, daß in derselben auf

50,685 Chromoxyd

49,315 Schwefelsäure

kommen, welchen resp. 15,15 und 29,52 Sauerstoff entsprechen, dessen Menge sich also in Basis und Säure wie 1 : 2 verhält.

Daß diese Zusammensetzung nicht etwa zufällig, sondern constant dieselbe ist, geht daraus hervor, daß ein zweiter Versuch mit einer auf die oben angegebene Weise aufs Neue bereiteten Lösung genau dieselben Resultate gab, nämlich

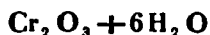
Chromoxyd	50,19	15,00 Sauerstoff
Schwefelsäure	49,81	29,82 -

Es entspricht also das in einer Lösung, wo die Schwefelsäure so viel Chromoxyd als möglich aufgenommen hat, enthaltene schwefelsaure Chromoxydsalz der Formel:



und kann demnach als eine basische Verbindung, welche dem ersten Hydrate der Schwefelsäure, nämlich $\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_3$ analog ist, betrachtet werden, wo das eine Äquivalent Wasser durch ein Äquivalent Chromoxyd ersetzt wurde.

Ich will hier noch bemerken, daß das bei 100°C . getrocknete Chromoxydrat nach mehreren damit vorgenommenen Analysen genau 6 At. Wasser enthält, also durch die Formel



dargestellt wird.

Krystallisirt konnte dieses basische Salz nicht erhalten werden, es giebt sowohl beim langsamen als schnellen Eintrocknen immer nur eine grüne nicht krystallinische Masse.

Wird zu der concentrirten Lösung des hier beschriebenen basischen schwefelsauren Chromoxyds, das in Zukunft immer mit (α) bezeichnet werden soll, genug Wasser gesetzt, so entsteht eine Trübung, welche die Folge einer Zerlegung ist, indem sich aus der dunkelgrünen Flüssigkeit ein lichtgrünes Pulver ausscheidet, das sich leicht absetzt. Bei stärkerer Verdünnung der Flüssigkeit erfolgt dieselbe Zerlegung auf's Neue, während die unzerlegt bleibende Flüssigkeit immer klarer und durchsichtiger erscheint. Ganz wie die Verdünnung wirkt auch die Erwärmung; denn eine klare Flüssigkeit wird beim Concentriren trübe, und es scheidet sich dasselbe grüne Pulver, wie bei der Verdünnung mit Wasser, ab. Dampfman eine, entweder durch Erwärmung oder durch Ver-

dünnung mit Wasser zersetzte Flüssigkeit ab, so löst sich, bei einer gewissen Concentration derselben, der abgeschiedene Theil wieder auf, und die Flüssigkeit kehrt in den ursprünglichen Zustand zurück.

Man sieht, daß sich die Lösung des basischen schwefelsauren Chromoxyds (*a*) ganz so verhält, wie die des basischen schwefelsauren Eisenoxyds, bei welchem Scheerer ¹⁾ diese Erscheinungen näher untersucht hat.

Das bei der Erwärmung der obigen Lösung (*a*) sich abscheidende grüne Pulver wurde bei 100° getrocknet, in Chlorwasserstoffsäure gelöst und dann auf die gewöhnliche Weise untersucht; zwei Analysen gaben:

Chromoxyd	53,476	52,559
Schwefelsäure	18,539	18,042
Wasser	27,985	28,429.

Nach diesen beiden Analysen verhält sich der Sauerstoffgehalt des Chromoxyds zu dem der Schwefelsäure sehr nahe wie 3 : 2; das wasserfreie Salz ist demnach nach der Formel



zusammengesetzt. In Betreff des Wassergehalts findet indess einige Ungewissheit statt, da das Salz sehr hygroskopisch ist, und sich daher nicht genau abwiegen läßt. Aus den meisten der hier angestellten Versuche kann man jedoch mit vieler Wahrscheinlichkeit schließen, daß das bei 100° sorgfältig getrocknete Salz 12 Aeq. Wasser enthält. Die oben angeführten Analysen geben etwas mehr. Bei stärkerer Erhitzung giebt das Salz dieses Wasser vollständig ab, ohne vorher zu schmelzen oder sich sonst zu verändern. Bei schwacher Glühhitze wird es ganz zerlegt, und hinterläßt ein ziemlich dunkel gefärbtes Chromoxyd.

Im Wasser ist das Salz unlöslich, von den meisten Säuren wird es jedoch gelöst, dies erfolgt aber um so schwieriger, je schärfer dasselbe getrocknet wurde. Aetz-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIV S. 453.

kali sowohl als kohlensaures Kali entziehen ihm nach längerer Digestion die Säure.

Da, wie vorher angegeben wurde, die Dichte der Lösung des Salzes (a) in einem bestimmten Verhältnisse mit der Temperatur steht, bei welcher sie zerlegt wird,^f so schien es der Mühe werth diesen Zusammenhang näher auszumitteln. Zu diesem Behufe wurde ein Theil der concentrirten Lösung des Salzes (a) mit viel Wasser verdünnt, und die so erhaltene, ziemlich licht gefärbte, von dem unlöslichen Theile abgesonderte Flüssigkeit zum Verdünnen des noch concentrirten Theiles gebraucht, wobei keine Zersetzung erfolgte. Auf diese Weise war es möglich, klare Lösungen von beliebiger Dichte zu erhalten, deren Zersetzungstemperatur sich bestimmen liefs. Diefs war aber schwieriger als es auf den ersten Blick erscheinen mag, indem der erste Moment der Trübung sehr leicht zu übersehen ist, was bedeutende Fehler in den Temperaturbestimmungen veranlassen konnte. Bei einiger Uebung kann man indess Beobachtungen erhalten, die selten um 2° C. divergiren. Es ergab sich auf diese Weise, dafs wenn die Flüssigkeit eine Dichte von 1,219 hat, sie ohne Zersetzung bis zum Kochen erhitzt werden kann. Die übrigen Beobachtungen enthält die folgende Tabelle, deren erste Spalte die Dichten, und deren zweite die Temperaturen, bei welchen die Zersetzung derselben erfolgt, angiebt.

1,166	57° C.	1,031	64° C.
1,077	59	1,028	63
1,050	59	1,025	60
1,043	60	1,022	57
1,037	64	1,002	45
1,034	64	1,001	55.

Obwohl diese Beobachtungen weder an Zahl noch an Genauigkeit genügend sind, um daraus den Zusammenhang zwischen Dichten und Zersetzungstemperaturen durch eine Gleichung darstellen zu können, so reichen

sie doch hin zu zeigen, daß anfangs mit der Abnahme der Dichte die Temperatur der Zerlegung wächst, bis bei einer Dichte von 1,034 diese ihr Maximum, d. i. 64°, erreicht. Bei weiterer Abnahme der Dichte nimmt diese Temperatur wieder ab, und sinkt endlich bis 45°, wenn die Flüssigkeit die geringe Dichte von 1,002 hat. Bei noch stärkerer Verdünnung der Flüssigkeit, wo die Differenzen der Dichten bereits zu gering werden, um sich mit Sicherheit bestimmen zu lassen, nimmt die Zersetzungstemperatur wieder zu, so daß es eine sehr concentrirte und eine sehr verdünnte Flüssigkeit giebt, die beide durch Erhitzung bis zum Sieden nicht zerlegt werden.

Ich muß hier noch, ehe ich weiter gehe, die Farbenverhältnisse der grünen Lösung des basischen schwefelsauren Chromoxyds (*a*) erwähnen, da dieselben für die Kenntniß der hier zu besprechenden Chromoxydsalze wie die Folge lehren wird, von Wichtigkeit sind.

Wird nämlich die grüne Lösung in einem dunklen Orte vor eine Kerzenflamme gehalten, oder im direct durchscheinenden Sonnenlichte, d. h. also in einem Lichte das viel Gelb enthält, besehen, so zeigt sie ganz die Farbe einer Lösung des gewöhnlichen Chromalauns unter gleichen Umständen, nämlich rubinroth. Die Farbe ändert sich aber durch Erhitzung nicht wie beim Chromalaun, wenn die Lösung so concentrirt ist, daß sie dabei nicht zerlegt wird. Ist letzteres der Fall, so erscheint die wieder klar gewordene Flüssigkeit wie zuvor im durchgelassenen Lichte rubinroth, nur ist sie wegen der großen Verdünnung weniger intensiv gefärbt.

Bemerkenswerth ist der Umstand, daß selbst das noch feuchte Chromoxydhydrat dieselbe Erscheinung zeigt. Bringt man nämlich etwas davon zwischen zwei Glasplatten, und drückt diese, um die dazwischen befindliche Schicht genug dünn zu machen, an einander, so sieht man sie beim durchgelassenen Lichte deutlich roth ge-

färbt. Diefs ist aber nach Entfernung des Wassers nicht mehr der Fall.

Untersuchen wir nun den Fall, wo das Chromoxyd mit mehr Schwefelsäure, als zu dessen Lösung nothwendig ist, in Berührung kommt. Es wurde schon oben erwähnt, dafs wenn man einer Lösung des schwefelsauren Chromoxyds einen hinreichenden Ueberschufs von Schwefelsäure hinzufügt, und dieselbe so weit erhitzt, dafs letztere zu entweichen anfängt, die breiartige Masse, welche bis dahin grün war, sich plötzlich blafs pfirsichblüthroth zu färben beginnt. Hat man einen so bedeutenden Ueberschufs an Schwefelsäure genommen, dafs die Flüssigkeit nicht breiartig werden kann, so fängt plötzlich an die grüne Farbe derselben zu verschwinden, und ein blafs pfirsichblüthrother Niederschlag setzt sich zu Boden, während die darüberstehende ganz klare Schwefelsäure kein Chromoxyd aufgelöst behält.

Der so erhaltene rothe Körper, dessen Farbe beim Erkalten viel blasser, fast grau wird, ist im Wasser, selbst bei längerem Kochen mit demselben, unlöslich. Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Königswasser wirken auf denselben gar nicht, eben so wenig Ammoniakflüssigkeit. Wird dieser Körper aber mit kohlen-saurem Kali gekocht, so scheidet sich Chromoxyd unter Bildung von schwefelsaurem Kali ab; diefs erfolgt indess sehr langsam und unvollständig. Bei Anwendung von Aetzkali-lösung geschieht diefs aber leicht, so wie beim Schmelzen mit demselben. Aehnliches erfolgt mit Natron.

Bei anhaltendem Glühen über der Spirituslampe wird dieser Körper in Chromoxyd verwandelt, während die Schwefelsäure entweicht.

Aus allem diesen geht hervor, dafs der hier beschriebene Körper, wie zu erwarten war, aus Schwefelsäure und Chromoxyd bestehe, und es bleibt nur noch auszu-

mitteln übrig, in welchem Verhältnisse dieß der Fall ist. Zu diesem Behufe wurde derselbe so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis dieses nicht mehr auf Schwefelsäure reagierte, und dann vollkommen bei 100° C. getrocknet.

1,34 Grm. desselben wurden nun mit einer Kalilauge längere Zeit gekocht, und nachdem die oben angeführte Zersetzung erfolgt war, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, wobei sich Alles zu einer klaren grünen Flüssigkeit löste. Diese wurde nun nach einander mit Ammoniak, und dann mit Chlorbarium zerlegt, wodurch sich ergab, daß 100 Th. des Salzes

Chromoxyd	40,081	Sauerstoff	11,98
Schwefelsäure	59,394	-	35,55
	<u>99,475</u>		

enthielten. Die Sauerstoffmengen dieser beiden Bestandtheile verhalten sich genau wie 1 : 3, und die Formel für das Salz ist:



es ist also *neutrales schwefelsaures Chromoxyd im wasserfreien Zustande*. Es theilt somit auch das schwefelsaure Chromoxyd die Eigenschaft so vieler anderer Körper, z. B. des Chromchlorids, einmal seines Wassers beraubt, in allen Flüssigkeiten unlöslich geworden zu seyn.

Interessant ist das Farbenverhältniß des wasserfreien schwefelsauren Chromoxyds (c).

In directem Sonnenlichte erscheint dasselbe nämlich sehr blaßgrün (das graulichweiß der Mineralogen mit einer sehr schwachen Beimengung von Grün). Das Grün ist jedoch nicht jedem Auge bemerklich, indem Viele es für rein Grau halten. An einem nicht von directem Sonnenlichte getroffenen Orte verschwindet das schwache Grün, und es erscheint dafür ein eben so blasses Roth, das von den Meisten bemerkt wird. Kerzenlicht bringt dieselbe Erscheinung in noch viel höherem Grade und

noch unzweideutiger hervor; denn bringt man das Pulver in einen finstern, bloß von einer Kerze erleuchteten Ort, so erscheint es jedem Auge sehr schön spahngrün. Bei jedesmaligem Erwärmen wird das Salz schön pfirsichblüthroth, nimmt aber beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder vollkommen an. Es ist merkwürdig, daß fast alle Chromverbindungen, wie z. B. die Chromsäure, das einfache chromsaure Kali und Natron, das chromsaure Bleioxyd u. s. w., eine ganz ähnliche Farbenveränderung bei der Erwärmung zeigen.

Erhitzt man das Salz (c) in einem Strome von Wasserstoffgas bis zum schwachen Glühen, so erhält man, während Wasser, Schwefelwasserstoff und Schwefel entweichen, Chromoxyd. Es verhält sich also das schwefelsaure Chromoxyd bei der Erwärmung sowohl für sich, als in Wasserstoffgas, wie die schwefelsaure Thonerde.

Obwohl man durch das eben beschriebene neutrale wasserfreie Salz (c) keine wäßrige Lösung von derselben Zusammensetzung erhalten kann, so ist dies doch auf directem Wege durch Auflösen der nöthigen Menge von Chromoxydhydrat in Schwefelsäure möglich. Es enthält nämlich, wie schon oben angezeigt wurde, ein bei 100° C. getrocknetes Chromoxydhydrat 6 At. Wasser; man darf daher nur 8 Th. desselben in 9 Th. englischer Schwefelsäure lösen, um eine Flüssigkeit zu erhalten, in welcher der Sauerstoff der Schwefelsäure den des Chromoxyds drei Mal übertrifft. Man erhält auf diese Weise eine grüne Flüssigkeit, die mehrere Eigenthümlichkeiten darbietet. Hat man nämlich bei Darstellung derselben Wärme zu Hülfe genommen, so erscheint sie auch beim durchfallenden Kerzenlichte nicht rubinroth, und man kann aus derselben weder durch Abdampfen, noch durch Zusatz von Alkohol irgend ein krystallisirbares Salz abscheiden. Ueberläßt man jedoch diese Lösung in einer leicht bedeckten Schale sich selbst, so findet man sie nach mehreren Wochen ganz verän-

dert; sie ist nun zu einer grünlichblauen krystallinischen Masse erstarrt, die, in Wasser aufgelöst, eine dunkelblaue, beim durchscheinenden Kerzenlichte aber schön rubinrothe Flüssigkeit giebt, kurz, deren Farbenerscheinungen ganz die des Chromkalialauns sind. Setzt man nun zu der so umgeänderten Flüssigkeit Alkohol, so erhält man einen blaß violetten, krystallinischen Niederschlag, und zwar, bei einiger Concentration der Flüssigkeit, in so reichlicher Menge, daß sie davon ganz breiartig wird. Bringt man diesen Niederschlag aufs Filter, so ist das Filtrat ganz wasserhell, wenn die Menge der Schwefelsäure genau getroffen war; hat man etwas zu viel oder zu wenig davon angewendet (und man muß immer lieber Ersteres als Letzteres thun), oder man hat die Flüssigkeit nicht lange genug stehen lassen, so ist das Filtrat grün gefärbt.

Die Unlöslichkeit des hier beschriebenen Salzes in Weingeist bietet ein sehr gutes Mittel dar, dasselbe rein zu erhalten, auch ist es leicht sich zu überzeugen, daß man nicht zu wenig Schwefelsäure genommen hat. Dampft man nämlich einen Tropfen der Lösung auf einem Platinblech bis zur Trockenheit ab, so muß derselbe in dem Augenblick, in welchem die weißen Dämpfe der Schwefelsäure erscheinen, durch die stattfindende Bildung des wasserfreien Salzes *c* pfirsichblüthroth werden.

Es ist schwierig, das Salz aus der blauen Lösung krystallisirt zu erhalten. Diefß gelingt noch am besten, wenn man zu einer nicht allzu concentrirten Lösung desselben nur so viel wässrigen Weingeist setzt, daß dadurch kein Niederschlag erfolgt, dann das die Flüssigkeit enthaltende Becherglas mit einer Blase verbindet und lange genug stehen läßt. Es krystallisirt in seiner blauen Modification in schönen Octaëdern, die in ihrer Farbenwandlung viele Aehnlichkeit mit dem Chromalaun haben, und gewöhnlich so gruppirt sind, daß an jeder pyramidalen Ecke eines Octaëders ein anderes mit ersterem in

paralleler Stellung sich befindet. Die Dichte des mit Alkohol gefällten Salzes beträgt bei 22° C. 1,696; es ist leicht in Wasser löslich, indem 120 Th. desselben nur 100 Th. Wasser von 20° zur Lösung bedürfen.

Aus den so eben beschriebenen Thatsachen geht nun hervor:

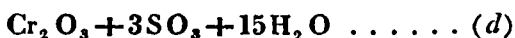
a) Dafs es zwei verschiedene Modificationen der wässrigen Lösung des neutralen schwefelsauren Chromoxyds giebt. Die eine ist unter allen Umständen nur grün, die andere ist blau, im durchscheinenden directen Sonnen- oder Kerzenlichte aber schön rubinroth; die erste soll in der Folge nur die grüne, die zweite die blaue Modification genannt werden. Die grüne Modification könnte man auch füglich die amorphe nennen, da das neutrale schwefelsaure Chromoxyd, so lange es sich in derselben befindet, weder selbst krystallisirt, noch andere krystallisirbare Verbindungen eingeht.

b) Dafs die grüne Modification nach und nach von selbst in die blaue übergeht, und dafs diese durch eine Erhitzung, die zwischen 65° und 70° liegt, in die erste zurückgeführt werden kann, dafs also eigentlich nur in der blauen Modification die Anordnung der Molecüle eine stabile ist.

Was ist nun die Ursache dieses merkwürdigen, dem des Chromkalialauns ganz analogen Verhaltens? Die auf ähnliche Fragen so oft gegebene Antwort — eine Veränderung in der Lage der Molecüle — ist so allgemein, dafs dadurch unsere Einsicht in die Natur dieser Körper um gar nichts gefördert wird. Um der Lösung derselben etwas näher zu kommen, war vor Allem die Kenntnifs der Zusammensetzung des Salzes in der blauen Modification nothwendig. Ich nahm zu diesem Behufe das durch Alkohol gefällte, wohl ausgewaschene Salz, das so lange bei 35° C. getrocknet war, bis es nichts mehr an Gewicht verlor, und fand, dafs 100 Th. desselben enthalten:

Chromoxyd	24,415	enthalten	Sauerstoff	7,3
Schwefelsäure	35,472	-	-	21,3
Wasser	40,113	-	-	35,6
	<hr/>			
	100,00.			

Es verhalten sich demnach die Sauerstoffmengen dieser Körper respectiv wie 1 : 3 : 5, und die Formel für das Salz ist:



Die nach dieser Formel berechnete Zusammensetzung des Salzes ist:

Chromoxyd	23,94
Schwefelsäure	35,84
Wasser	40,22
	<hr/>
	100.00.

Wird das trockne Salz erwärmt, so geht es erst bei 100° in die grüne Modification über, indem es zu einer grünen Flüssigkeit schmilzt, die später eine grüne gummiartige Masse bildet. Bei diesem Uebergange verliert es 10 Aeq. Wasser, welche nach Graham's Ansicht Krystallwasser sind, während das Constitutionswasser nur 5 Aeq. beträgt. Die letzten Antheile Wasser können erst bei einer Temperatur entfernt werden, die über dem Siedpunkt des Leinöls liegt; dabei wird das Salz pfirsichblüthroth, und ist in die wasserfreie Verbindung (c) übergegangen. Es muß bemerkt werden, daß die Analyse mit einem Salz angestellt wurde, das durch Fällung und Auswaschen mit Alkohol erhalten war. Es wäre daher sehr möglich, daß demselben durch den Alkohol etwas Wasser entzogen worden, und daß daher die Menge desselben etwas zu klein gefunden wurde. Ich konnte bisher noch nicht so viele Krystalle erhalten, um eine genaue Bestimmung des Wassergehaltes derselben vornehmen zu können. Indefs gab die Analyse eines Salzes, das nicht mit Alkohol ausgewaschen war, Zah-

len, die nahe einem Wassergehalt von 16 Atomen entsprechen, in welchem Falle das Constitutionswasser 6 At. betrüge.

Der Umstand, daß das Salz in der grünen Modification nicht krystallisirbar ist, während es in der blauen Krystalle mit einer bestimmten Anzahl von Atomen Wasser bildet; ferner die Thatsache, daß das trockne Salz bei der Temperatur, bei welcher es anfängt Wasser zu verlieren, in die grüne Modification übergeht, können auf den Gedanken führen, daß diese beiden Modificationen nur darin ihren Grund haben, daß in der einen, nämlich in der blauen, sich eine gewisse Anzahl von Wasseratomen in chemischer Verbindung mit dem Salze befindet, während sie in der grünen diese Verbindung wieder verlassen haben, und daß diese Trennung, wenn das Salz gelöst ist, schon durch eine Temperaturerhöhung bis zu 65° C. verfolgt. In der That fehlt es nicht an ähnlichen Vorgängen in der Chemie, so z. B. wird das mit Aetzkali gefällte Kupferoxydhydrat, seines Hydratwassers, obwohl in Wasser vertheilt, schon vor dem Sieden beraubt. Aehnliches findet bei den phosphorsaurer Salzen und vielen organischen Verbindungen statt.

Der folgende Versuch scheint mir indess die oben ausgesprochene Ansicht direct zu beweisen. Bringt man in eine gewöhnliche Proberöhre eine etwa 8 Linien hohe Säule einer nicht zu concentrirten Lösung des Salzes in der blauen Modification, und gießt darauf vorsichtig eine 4 bis 5 Zoll hohe Schicht von absolutem Alkohol, so erfolgt die Mischung der beiden Flüssigkeiten nur innerhalb eines schmalen Streifens, ohne daß dabei eine Fällung eintritt, und die noch unveränderte Salzlösung am unteren Theile der Röhre erscheint im durchfallenden Kerzenlichte rubinroth, wie vorher. Nach einiger Zeit verschwindet aber diese Farbe immer mehr, und zwar von oben herab, bis nach einiger Zeit die Flüssigkeit unter allen Umständen rein grün erscheint. Das Salz

ist nun wirklich in die grüne Modification übergegangen; denn schüttelt man beide Flüssigkeiten jetzt durch einander, so scheidet sich das Salz (*d*) nicht ab. Offenbar wurde hier die Umwandlung nur durch wasserentziehende Kraft des Alkohols bewirkt.

Wahrscheinlich finden dieselben Verhältnisse auch bei anderen Verbindungen statt; es sind jedoch bei keinem so auffallende Farbenercheinungen damit verknüpft, weswegen sie uns entweder entgehen, oder wir sie andern Kräften zuschreiben.

Man wird bemerken, daß die Kerzenflamme ein vortreffliches Reagens für diese verschiedenen Zustände ist, und in der Folge werden wir uns derselben noch öfter bedienen.

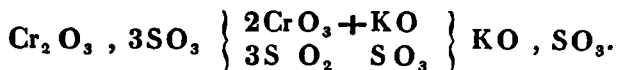
Es ist bekannt, daß eine wäßrige Lösung des Chromkalialauns, dieses schönen, von Fischer ¹⁾ im Jahre 1819 zuerst dargestellten, Doppelsalzes, dessen Zusammensetzung Cr_2O_3 , $3\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{O}$, $\text{SO}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ ist, beim Erwärmen dieselbe Erscheinung zeigt, wie das so eben beschriebene Salz, und wirklich kann man die Auflösung beider weder durch ihre Farbe, sowohl vor als nach der Erwärmung, von einander unterscheiden. Die Aehnlichkeit beider Verbindungen geht aber noch weiter. Nach Fischer krystallisirt aus der Lösung dieses Alauns, wenn sie durch Kochen grün geworden ist, schwefelsaures Kali, dies geschieht jedoch nur beim Erkalten einer sehr concentrirten Lösung desselben, und immer nur in geringer Menge. Das Salz ist aber, wie man bisher geglaubt hat, nicht für immer zerstört; denn wenn man die Lösung desselben durch Kochen grün macht, und sie dann sich selbst überläßt, so kehrt sie, wie dies beim Salze (*d*) der Fall ist, in die blaue Modification zurück, und es schießt wieder der Chromalaun in schönen Octaedern, wie vorher, an. Ein Theil der Flüssigkeit bleibt jedoch grün, und trocknet zu einer nicht

1) Kastner's Archiv, Bd. XIV S. 164.

krystallisirbaren Masse ein, die beim abermaligen Auflösen auf's Neue Alaun giebt, so daß man fast die ursprüngliche Menge desselben wieder erhalten kann. Es stimmt also auch hierin der Chromkalialaun mit dem Salze (*d*) überein, und es ist nicht zu bezweifeln, daß er sein Verhalten gegen das Licht und die Wärme diesem Salze verdankt, welchem also auch die nämliche Ursache zu Grunde liegen muß. In der That zeigt eine Auflösung dieses Alauns, mit Alkohol übergossen, ganz dieselben, oben beim Salze (*d*) beschriebenen Erscheinungen, und was die chemische Zusammensetzung beider Salze betrifft, so sieht man, aus derselben ebenfalls, daß der Chromkalialaun eine Verbindung von 1 Aeq. des Salzes (*d*) mit 1 Aeq. schwefelsaurem Kali und 8 Aeq. Wasser ist; denn man erhält denselben unmittelbar, wenn man einer concentrirten Auflösung des Salzes (*d*) (es versteht sich in der blauen Modification, d. h. mit 16 At. chemisch gebundenen Wassers) Kali und Schwefelsäure in gehöriger Menge hinzusetzt.

Eine zweckmäßigere, besonders im Großen anwendbare Bereitungsart des Chromkalialauns ist aber die, in eine Auflösung des zweifach chromsauren Kalis, der man 1 At. Schwefelsäure zugesetzt hat (eine Flüssigkeit, die bekanntlich Persoz zur Absorption der schwefligen Säure braucht, wozu sie auch vortrefflich dient), so lange schweflige Säure zu leiten, als diese noch absorbirt wird, dabei aber zu sorgen, daß sich die Flüssigkeit nicht zu stark erwärme ¹⁾). Der hiebei stattfindende Proceß ist folgender:

- 1) Ich kann es nicht unterlassen, schon hier vorläufig von einem interessanten Salze zu sprechen, das sich bei dieser Gelegenheit bildete. Es schieden sich nämlich, nachdem die Mischung des zweifach chromsauren Kalis und der Schwefelsäure längere Zeit mit schwefliger Säure behandelt war, blasgrüne haarförmige, gleichsam in einander gefilzte Krystalle aus, deren Zusammensetzung merkwürdig zu seyn scheint. Sie enthalten nämlich nebst Chromoxyd und Kali eine Kohlenwasser-



Noch einfacher aber kostspieliger ist die bekannte von Fischer ¹⁾ angegebene Methode mittelst Alkohol, nur muß man zu 3 Th. doppelt chromsauren Kali 4 Th. englische Schwefelsäure setzen, nämlich auf 1 At. doppelt chromsaures Kali 4 At. Schwefelsäure, und durch gehörige Verdünnung der Flüssigkeit einer zu starken Erhitzung derselben vorbeugen. Vom Weingeist wird nach und nach so lange hinzugefügt, als noch eine Reaction erfolgt. Wollte man einfach chromsaures Kali anwenden, so käme auf 2 At. desselben 5 At. Schwefelsäure, d. h. auf 4 Th. des Salzes 5 Th. englische Schwefelsäure. Hiebei wird jedoch 1 At. schwefelsaures Kali gebildet, weswegen es nicht vortheilhaft ist, sich des letzteren Salzes zu bedienen.

Aus allem diesen gehen nun die Bedingungen klar hervor, unter welchem der Chromkalialaun gebildet werden kann. Sie bestehen nicht nur in einer hinreichenden

stoffverbindung, und scheinen denen von Zeise und Gros dargestellten Platinsalzen nicht unähnlich zu seyn. Die Gegenwart von Kohlenstoff in einem Salze, das sich mit Körpern abgeschieden hatte, in welchen dieser Stoff anscheinend nicht enthalten war, setzte mich in nicht geringe Verwunderung, die Betrachtung aber, daß sich Kohlenoxyd-Kali so wie krokonsaures, rhodizonsaures und kleesaures Kali u. dergl. bilden, wenn kohlensaures Kali bei höherer Temperatur mit desoxydirenden Körpern in Verbindung komme, wie dieß bei der Bereitung des Kaliums der Fall ist, halfen mir auf die Spur, da es sehr leicht der Fall seyn konnte, daß bei der Bereitung des zweifach chromsauren Kalis ganz etwas Aehnliches mit der Kohlensäure des dabei verwendeten kohlensauren Kalis vor sich gehe. Ich verbrannte daher zweifach chromsaures Kali mit Kupferoxyd, und erhielt wirklich nicht unbedeutende Mengen von Kohlensäure. Da mir die hier angeführten Thatsachen in mancher Beziehung Beachtung zu verdienen scheinen, so bin ich so eben mit der weiteren Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftigt.

1) Kastner's Archiv, Bd. 164.

den Menge von Schwefelsäure, um das Chromoxyd in neutrales, schwefelsaures Chromoxyd und das Kali in schwefelsaures Kali umzuwandeln; sondern es ist noch erforderlich, dafs mit ersterem Salze auch die nothwendige Menge Wasser chemisch verbunden sey, das heifst, dafs es in der blauen Modification angewendet werde.

Es war nun auch sehr wahrscheinlich, dafs sich unter denselben Bedingungen ähnliche Doppelsalze bilden werden, was auch wirklich der Fall ist, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird.

Um das Doppelsalz mit Ammoniak zu erhalten, wurde eine concentrirte Auflösung des Salzes (*d*) mit schwefelsaurem Ammoniak vermischt, es entstand sogleich ein krystallinischer Niederschlag, der sich nach einiger Zeit bedeutend vermehrte. Derselbe wurde von der übrigen Flüssigkeit abgesondert, in Wasser gelöst, durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt, und auf diese Weise schöne, dunkel violette, im durchgelassenen Lichte rubinrothe Octaëder, die in Combination mit dem Hexaëder und dem einkantigen Tetragonaldodecaëder sich befinden, erhalten, und die überhaupt ganz dem Chromkali-Alaun gleichen.

Eine mit 2,429 Grm. angestellte Analyse dieses Salzes gab folgendes, der Bequemlichkeit wegen mit 10 multiplicirtes Resultat:

Schwefelsäure	8,04
Chromoxyd	3,95
Verlust	12,30.

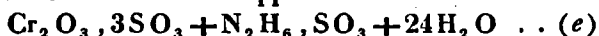
Dieser Verlust besteht aus dem Ammoniak und dem Wasser, welche in dem Salze enthalten sind. Da die Schwefelsäure so in die beiden Basen vertheilt seyn muß, dafs 3 Aeq. derselben an das Chromoxyd, 1 Aeq. hingegen an das Ammoniak gebunden ist, so ergiebt sich hiebei folgende Zusammensetzung des Chromammoniakalauns:

Chromoxyd	3,980 =	1,18 Sauerstoff
Schwefelsäure	5,916 =	3,54 -
Ammoniak	0,909	
Schwefelsäure	2,124 =	1,17 -
Wasser	11,391 =	10,12 -
	<u>24,290.</u>	

Die Sauerstoffmengen der einzelnen Bestandtheile verhalten sich also resp. wie:

$$3 : 9 : 3 : 24$$

und die Formel für das Doppelsalz ist demnach:



Berechnet man die Zusammensetzung desselben sowohl nach dieser Formel als nach den Analysen auf 100 Th., so findet man:

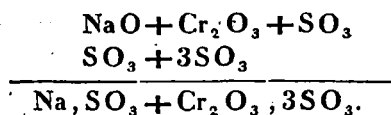
	Berechnet.	Gefunden.
Chromoxyd	16,94	16,26
Schwefelsäure	25,33	24,36
Ammoniak	3,66	3,74
Schwefelsäure	8,46	8,74
Wasser	45,61	46,90
	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Die Dichte des Chromammoniakalauns beträgt bei 21° C. 1,738. Derselbe verwittert an der Luft langsam, und überzieht sich dabei mit einem licht perlgrauen Pulver; erwärmt schmilzt er bei 100° C. zu einer grünen, keinen Dichroismus zeigenden Flüssigkeit, und giebt dabei 18 Aeq. Wasser ab, dann erstarrt er zu einer licht grünen Masse, die noch 6 Aeq. Wasser enthält, welche erst über 300° weggetrieben werden können.

Wird die Auflösung des Ammoniakalauns, welche der des entsprechenden Kalisalzes an Farbe ganz gleicht, erhitzt, so geht sie, wie diese, bei 75° bis 80° C. ebenfalls in's Grasgrüne über, und nun ist das Doppelsalz ebenfalls zerstört; denn es krystallisirt nichts mehr aus der Lösung, sondern diese trocknet zu einer grünen Masse

ein; verdünnt man sie aber mit Wasser und läßt sie dann längere Zeit, etwa 10 Tage, stehen, so erscheinen aufs Neue die schönen Octaëder dieses Alauns, und nach und nach stellt sich derselbe fast ganz wieder her. Weingeist fällt diesen Alaun vollständig, was ein gutes Mittel ist, ihn zu reinigen. Auch dient dieses Verhalten dazu, die allmählig vorsichgehende Wiederherstellung dieses Alauns zu zeigen; denn wird die Lösung desselben vor dem Zusatz des Weingeistes bis zum Kochen erhitzt, so fällt derselbe nichts Krystallinisches, und die Flüssigkeit mischt sich bei inniger Concentration nicht damit, hat man aber die Lösung einige Zeit sich selbst überlassen, so fällt der Alkohol wieder den Alaun.

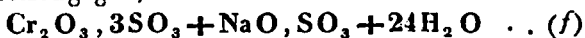
Chromnatron - Alaun auf directem Wege, durch Vereinigen des Salzes (*d*) mit schwefelsaurem Natron darzustellen, wollte nicht gelingen; ich schlug daher den indirecten Weg ein, nämlich durch Desoxydation des chromsauren Natrons, dem Schwefelsäure zugesetzt war, mittelst Alkohol. Unter der Voraussetzung, daß dieses Doppelsalz den übrigen Alaunen analog zusammengesetzt sey, mußte zu einem Aequivalent doppelt chromsaurem Natron $\text{NaO} + 2\text{CrO}_3$ 4Aq. Schwefelsäure gesetzt werden:



Dies giebt auf 16,95 doppelt chromsaures Natron 24,6 zweites Schwefelsäurehydrat, oder annähernd diese beiden Substanzen im Verhältnisse wie 2 : 3. Der Weingeist wird mit derselben Vorsicht hinzugesetzt wie oben beim Chromkalialaun angegeben wurde, um Erhitzung zu vermeiden. Die Reaction ist sehr heftig und mit Entwicklung von Aldehyd verbunden. Nach längerem Kochen scheidet sich der Natronchrom-Alaun in einer warzenförmigen, violetten Masse aus, die, krystallisirt zu erhalten, bisher auf keine Weise gelungen ist; eine Eigen-

schaft, welche dieser Alaun mit den meisten andern Natron Doppelsalzen theilt.

Obwohl unter diesen Umständen die Zusammensetzung des Natronchrom-Alauns nicht zweifelhaft war, so wurde doch eine Analyse desselben vorgenommen, die ebenfalls eine, den anderen Alaunen ganz analoge Zusammensetzung gab, nämlich:



Auch dieser Alaun verliert bei 100° C. 16 Aeq. Wasser; er verwittert schneller an der Luft, und ist leichter im Wasser löslich als die beiden andern Chromalaune. Die Auflösung desselben in Wasser zeigt alle Eigenschaften, die den Lösungen der andern beiden Doppelsalze zukommen.

Hiedurch ist also die merkwürdige Gruppe der Alaune, d. h. der schwefelsauren Doppelsalze, welche 24 Atome Wasser enthalten, von denen 6 fester gebunden sind als die übrigen 18, und die sämmtlich in Formen des Tetrasystems krystallisiren, mit zwei neuen Gliedern vermehrt.

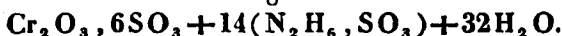
Um die Reihe der hier besprochenen Salze zu vervollständigen, wäre es auch nothwendig gewesen, ein saures schwefelsaures Chromoxyd darzustellen. Diefs wollte indess nicht gelingen, und es ist mir sehr wahrscheinlich, dafs ein solches für sich nicht bestehen könne. Dagegen aber scheint es eine Gruppe von Doppelsalzen zu geben, in welchen das Chromoxyd mit 6 Aeq. Schwefelsäure verbunden ist.

Als ich nämlich zu einer Lösung des Salzes (d) noch Schwefelsäure hinzufügte, wurde durch Alkohol anfangs wieder dasselbe Salz gefällt, die Flüssigkeit blieb aber grün, und ein weiterer Zusatz von Alkohol brachte keinen Niederschlag mehr hervor. Durch einen geringen Zusatz von Wasser wurde noch etwas von dem Salze (d) gefällt. Als ich nun so viel Ammoniak hinzusetzte, dafs die Flüssigkeit noch schwach sauer rea-

girte, schied sich anfangs eine dunkelgrüne, sehr saure Flüssigkeit ab, die so zusammengesetzt war, daß beiläufig auf 1 At. Sauerstoff der Basis 9 Sauerstoff der Säure kommen, nach längerem Stehen aber setzte sich, während die Flüssigkeit ganz wasserhell wurde, ein lichtgrünes Salz ab, das, nebst Schwefelsäure und Chromoxyd, auch Ammoniak und Wasser enthielt. Die Zusammensetzung dieses Salzes war folgende:

	Berechnet.	Gefunden.
1 Aeq. Chromoxyd	10,04	10,12
6 - Schwefelsäure	30,07	30,03
14 - Ammoniak	30,03	29,96
14 - Schwefelsäure	70,16	69,21
33 - Wasser	37,12	38,00
	<hr/> 177,32	<hr/> 177,32.

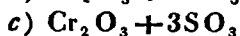
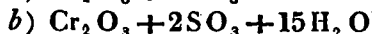
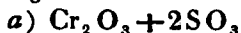
Zu dieser Analyse hatte ein Salz gedient, das bei etwa 30° C. getrocknet war; ein bei 100° C. getrocknetes Salz gab nahe 32 Aeq. Wasser; die Formel für dasselbe wäre demnach folgende:



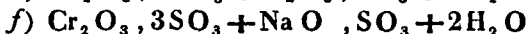
Die Zusammensetzung dieses Salzes ist jedoch so wenig wahrscheinlich, daß man vermuthen muß, ein Theil des schwefelsauren Ammoniaks sey demselben nur mechanisch beigemengt. Indefs geht daraus dennoch hervor, daß das saure schwefelsaure Chromoxyd in Verbindungen bestehen, und wahrscheinlich mit anderen schwefelsauren Salzen Doppelsalze bilden könne. Obwohl ich verschiedene Versuche, diese zu erhalten, angestellt habe, so waren die Resultate derselben nicht genügend, um auf diese Klasse von Verbindungen einiges Licht zu werfen, und es muß daher die nähere Ausmittlung ihrer Natur von einem ausgedehnteren Studium desselben erwartet werden.

Aus den hier vorliegenden Untersuchungen ergeben sich folgende Hauptresultate:

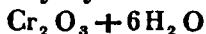
1) Dafs das Chromoxyd mit der Schwefelsäure eine Reihe von Salzen bilde, die mit denen der Thonerde in vieler Beziehung Aehnlichkeit besitzen. Diese Salze sind:



Ferner, dafs nebst dem bereits bekannten Chromkali-Alaun auch ein diesem ganz analoger Ammoniak- und Natron-Alaun bestehe, nämlich:



und dafs das Chromoxydhydrat



ist.

2) Dafs die Veränderung, welche verschiedene Chromsalze bei der Erwärmung bis 70°C . erleiden, davon herrührt, dafs das Wasser, welches vorher in der chemischen Verbindung enthalten war, nun aus derselben tritt, dafs sich diese Verbindung durch Aufnahme von Wasser immer wieder herzustellen suche, und dafs daraus der Uebergang der grünen Modification in die blaue bestehe, ungefähr, um nur ein Beispiel anzuführen, so wie die Para- und Meta-Phosphorsäure in Berührung mit Wasser nach und nach in die gewöhnliche übergeht. Hieraus ist es nun klar, warum die verschiedenen Chromalaune nur mit der blauen Modification des neutralen schwefelsauren Chromoxyds unmittelbar gebildet werden können, während bei Anwendung der grünen Modification diefs nur nach und nach geschieht, woraus sich die Bedingungen für die Darstellung derselben ergeben.

Grätz, den 28. Juli 1841.