

12 Warington, üb. d. Wirkung d. Chroms. auf metall. Silber,
nes zusammengesetzten Aethers durch die directe Verbindung der wasserfreien Säure mit dem basischen Aether kennen.

Auf den gewöhnlichen Aether übt die wasserfreie Schwefelsäure eine complexere Wirkung aus. Nach Magnus bilden sich in diesem Fall zwei Säuren, die *Aethion-* und *Jsäthion-Säure*; aber es erzeugt sich zu gleicher Zeit eine beträchtliche Menge des neutralen *Sulphats* von Serullas. Es scheint mir wahrscheinlich, daß diese letztere Substanz das Hauptproduct der Reaction ist und daß die beiden Säuren nur accessorische Producte sind, deren Bildung durch die geringe Stabilität des neutralen Sulphats bedingt wird. Die Reaction der wasserfreien Schwefelsäure wäre alsdann der ähnlich, welche diese Säure auf das Methyleuhydrat ausübt.

Ueber die Wirkung der Chromsäure auf metallisches Silber, und ihre Verbindungen mit dem Oxyd dieses Metalls;

von *R. Warington.*

(Vom Verf. mitgetheilt).

Wenn wässrige Schwefelsäure zu einer Auflösung von doppelt chromsaurem Kali gebracht, und eine Silberplatte hineingetaucht wird, oder wenn man die vernischten Auflösungen in eine silberne Schale gießt, so tritt unmittelbar eine chemische Einwirkung ein und die ganze Oberfläche des Metalls bedeckt sich mit einem scharlachrothen Niederschlag, der in sehr kurzer Zeit eine krystallinische Structur annimmt und dunkel carmoisinroth wird. Dieses Salz ist doppelt

chromsaures Silberoxyd, wie dieß weiter unten durch die Analyse nachgewiesen wird. Um den Fortgang der Einwirkung zu erleichtern muß der Niederschlag von Zeit zu Zeit entfernt werden, weil sich sonst ein Ueberzug auf der Oberfläche des Silbers bildet, der die energische Wirkung der Säure verhindert.

Während dieser Operation wird die Farbe der überstehenden Flüssigkeit viel tiefer, bis die ursprüngliche orangerothe Färbung in eine dunkle Mahagony-Farbe und dann nach und nach in ein tiefes Grün übergegangen ist. Diese Auflösung liefert beim Verdampfen ein oder zwei Salze, die nachher beschrieben werden, und eine reichliche Menge von feinen octaedrischen Krystallen des schwefelsauren Chromoxydkalis oder des Chromalauns.

Was die Erklärung dieser Erscheinungen anbelangt, so ist es evident, sowohl nach der Natur der verwendeten Materialien, als der bei dieser Einwirkung entstehenden Verbindungen, daß das Silber auf Kosten der Chromsäure des doppelt chromsauren Kalis oxydirt wird, welches letztere demnach sich in zwei Theile theilt, wovon der erste Sauerstoff an das metallische Silber abtritt, um Oxyd zu bilden, welches sogleich von dem zweiten unzersetzten Theil der Chromsäure in Beschlag genommen wird, wodurch doppelt chromsaures Silberoxyd entsteht, während zu gleicher Zeit die desoxydirte Chromsäure oder das Chromoxyd des ersten Antheils eine Verbindung mit der Schwefelsäure, und dem Kali des doppelt chromsauren Kalis, eingeht, wodurch Chromalaun entsteht. Die Schwefelsäure hat bei dieser Zersetzung keinen andern Antheil, als als nothwendiges Agens zu wirken, um die stärkeren Verwandtschaften einzuleiten und sich mit dem Chromoxyd und dem Kali, so wie diese aus ihren respectiven Verbindungen frei werden, zu verbinden.

Zum völligen Gelingen dieses Versuches muß man Sorge tragen, daß die Oberfläche des Silbers vollkommen rein und

14 *Warrington, üb. d. Wirkung d. Chroms. auf metall. Silber,*

frei von Schwefel- oder Chlor-Silber gemacht ist, bevor es mit den gemischten Auflösungen in Berührung gebracht wird. Das beste Verhältniß ist ohngefähr 150 Gran, oder eine Proportion doppelt chromsaures Kali, in Wasser gelöst, und 150 bis 200 Gran Schwefelsäure oder 3 bis 4 Proportionen.

Das doppelt chromsaure Silberoxyd krystallisirt in der Form von rhomboidalen Blättchen, an denen häufig zwei der entgegengesetzten Ecken abgestumpft sind; es reagirt sauer und ist schwach in Wasser löslich, indem dabei eine stark bernsteinfarbige Auflösung entsteht, die beim Verdampfen dunkelbraune Krystalle absetzt, welche bei durchfallendem Licht carmoisinroth sind und ein rothes Pulver geben; es ist auch sehr leicht in Salpetersäure und in Ammoniak löslich.

Dieses Salz wird auch gebildet, wenn eine saure Auflösung eines Silbersalzes durch eine Auflösung von doppelt chromsaurem Kali niedergeschlagen wird und auch manchmal mittelst dem neutralen chromsauren Salz, und obschon die Thatsache, daß unter gewissen Umständen ein krystallinischer Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd erhalten wird, in vielen der besten chemischen Werken erwähnt wird, so ist doch die Zusammensetzung oder eine Differenz der Zusammensetzung des braunrothen oder purpurrothen Niederschlage des chromsauren Silberoxyds, wie es gewöhnlich vorkommt, nirgends angeführt. Ich muß indessen hiervon das Traité des essais par la voie sèche von Hrn. Berthier ausnehmen, und eine kurze Notiz über doppelt chromsaures Silberoxyd in dem ersten Bande des Philosophical Magazins, neue Reihe, von Hrn. Teschmacher erwähnen, obschon über die hauptsächlichsten Charactere von beiden, irrige Angaben angeführt sind.

20 Gran von doppelt chromsaurem Silberoxyd, nach der oben angeführten Weise erhalten, getrocknet und zu feinem Pulver zerrieben, wurden mit verdünnter Salzsäure behandelt;

das gebildete Chlorsilber wurde, nach seiner Aggregation durch Kochen, auf ein doppeltes Filter gebracht, wohl ausgewaschen und gewogen, nachdem es bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt war; es betrug 13,1 Gran, was 10,5 Gr. Silberoxyd entspricht. Zu der filtrirten Auflösung wurde etwas Weingeist gesetzt und bis zur vollkommenen Desoxydation der Chromsäure gekocht, der Alkohol wurde dann verjagt, und Ammoniak in geringem Ueberschuß zugesetzt. Diefes schlug das Chromoxyd nieder, welches nach dem Auswaschen und Erhitzen zum völligen Glühen 3,2 Gran wog, was 9,36 Chromsäure entspricht. Wir haben demnach folgende Verhältnisse für die Zusammensetzung dieses Salzes, die so nahe als man erwarten kann, der theoretischen Constitution des doppelt chromsauren Silberoxyds entsprechen.

	gefunden.		berechnet.		Atome.		Atomgewicht.
Chromsäure	9,36	—	9,455	—	2	—	104
Silberoxyd	10,59	—	10,545	—	1	—	116
	<u>19,95</u>		<u>20,000</u>				<u>220</u>

Die hier angeführte Methode der Analyse wurde in allen folgenden Fällen beibehalten.

Wenn das doppelt chromsaure Silberoxyd in destillirtem Wasser gekocht wird, so wird ein Theil des Salzes aufgelöst, der sich beim Erkalten der Auflösung in feinen glimmerähnlichen Krystallen von carmoisinrother Farbe abscheidet, während zu gleicher Zeit ein anderer Theil des Salzes in Chromsäure und ein dunkelgrünes krystallinisches chromsaures Silberoxyd zerlegt wird, das wie das niedergeschlagene chromsaure Salz ein rothes Pulver gibt und bei durchfallendem Licht grün ist.

Dieses Salz wurde nach dem Auswaschen und Trocknen analysirt und gab für 21 Gran:

	gefunden.		berechnet.		Atome.		Atomgewicht.
Chromsäure	0,646	—	0,65	—	1	—	52
Silberoxyd	1,440	—	1,45	—	1	—	116
	<u>2,086</u>		<u>2,10</u>				<u>168</u>

Das durch gelbes chromsaures Kali in einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagene chromsaure Silberoxyd gab genau dieselben Resultate. Wenn das doppeltchromsaure Silberoxyd in Ammoniak aufgelöst und die blaßgelbe Auflösung der Luft ausgesetzt wird, so bildet sich auf der Oberfläche nach und nach ein Häutchen oder eine Kruste von dunkelgrüner Farbe und metallischem Glanze, die ebenfalls ein rothes Pulver giebt und bei durchfallendem Licht schön carmoisinroth ist. Seine Zusammensetzung ist dieselbe, wie die der zwei vorhergehenden Salze. Läßt man die ammoniakalische Auflösung außer Zutritt der Luft krystallisiren, so wird schwefelsaures Silberoxyd - Ammoniak gebildet, das eine blaßgelbe Farbe besitzt (dieses Salz wurde von Professor Mitscherlich in Berlin sorgfältig untersucht) nach seiner Abscheidung erhält man chromsaures oder doppelt chromsaures Ammoniak. Die beste Darstellungsweise des chromsauren Silberoxyd - Ammoniaks besteht darin, die Auflösung in einem theilweisen Vacuum über ungelöschtem Kalk verdampfen zu lassen; es entsteht um die Auflösung eine Atmosphäre von Ammoniak, wobei zu gleicher Zeit der Kalk nach und nach die entstehenden Wasserdämpfe absorbiert.

Ich gedenke in einer späteren Mittheilung die Wirkung der Chromsäure auf einige andere Metalle zu betrachten und dabei zugleich eine Untersuchung einiger chromsauren Doppelverbindungen zu liefern, die das Resultat dieser Einwirkung sind.
