

XVI.

Ueber das Chromchlorid.

Von

AD. MOBERG aus Helsingfors.

(Auszug aus einer Dissertation: „*De chloreto chromico.*“)

Wenn man Chromoxydhydrat in Salzsäure auflöst, so erhält man, wie bekannt ist, eine grüne Solution von Chromchlorid. Da H. Rose (in seinem „*Handbuch der analytischen Chemie*“) bemerkt, dass die Chromoxydsalze im Allgemeinen beim durchscheinenden Lampenlicht roth erscheinen, dagegen Schrötter in seiner Abhandlung „*Ueber die schwefelsauren Chromoxydsalze*“ (*Pogg. Ann. LIII. 513*) die rothe Farbe nur den Verbindungen der blauen Modification des Chromoxyds beilegt, so wurde dieses Verhalten von mir näher untersucht und demnächst gefunden, dass alle Chromchloridlösungen, auf welche Art sie auch bereitet sein mögen, diese Erscheinung zeigen, wenn sie entweder in dickeren Schichten oder in einem höhern Grade der Concentration gegen ein durchscheinendes brennendes Licht gehalten, betrachtet werden. Verdünnt man die Auflösung oder verkürzt den Weg, auf welchem das Licht hindurchgeht, so hört dieselbe zuletzt ganz auf, roth zu erscheinen, und die Farbe wird grün, mit Ausnahme jedoch der Lösung, welche aus chromsaurem Bleioxyd, Salzsäure und Alkohol kalt bereitet wird; denn diese erscheint roth, auch in den dünnsten Schichten und in dem höchsten Grade der Verdünnung, so lange noch eine Farbe erkannt werden kann. Doch zeigen sich die auf ungleiche Art bereiteten Auflösungen in der Hinsicht etwas verschieden, dass die eine grössere Verdünnung oder Volumverminderung als die andere erleiden kann, ehe sie beim durchfallenden Lichte grün wird. Dieses dürfte wohl am besten sich zeigen lassen durch folgende Vergleichung einer Auflösung von neutralem Chromchlorid (A), welche aus Chromoxydhydrat und Salzsäure bereitet ist, einer Auflösung (B), kochend bereitet aus chromsaurem Bleioxyd, Salzsäure und Alkohol, einer ähnlichen Auflösung (C), nicht gekocht, welche aber sich bei der Bereitung von selbst erwärmt, einer Lösung (D) von basischem Chromchlorid $2\text{CrCl}_3 + \text{Cr}$, und einer Auf-

lösung (E) von in Wasserstoff geglühtem wasserfreiem Chromchlorid. Die Auflösung und Sättigung wurde in einem weiten Glasrohre mit ebenem Boden vorgenommen; die unten angeführten Zahlen bezeichnen in schwedischen Decimalzollen die Höhe der Lösung, wenn sie, von oben über einem brennenden Lichte betrachtet, aufhörte roth zu erscheinen und eine grüne Farbe annahm, oder genauer: das auf einem kürzern Wege durch die Auflösung gehende Licht, als auf dem unten angeführten, erscheint grün, das auf einem längern Wege hindurchgehende roth; zugleich ist in der Tabelle das specifische Gewicht der Flüssigkeiten angegeben; die Temperatur, bei welcher die Experimente angestellt wurden, war $+15^{\circ}$.

Sp. Gew.	A.	B.	C.	D.	E.
1,050	—	0,62	—	0,36	—
1,045	—	0,73	—	0,44	—
1,040	—	0,78	1,14	0,55	—
1,035	0,78	0,88	1,33	0,62	—
1,030	0,94	1,01	1,56	0,73	—
1,025	1,01	1,11	1,71	0,78	—
1,020	1,35	1,38	2,00	0,91	—
1,015	1,66	1,66	2,73	1,30	—
1,010	1,97	2,08	3,85	1,66	0,47
1,005	3,38	3,80	—	3,28	0,63

Diese Zahlen sind, ohne irgend eine Correction vorzunehmen, durch directe Messung gefunden und machen also durchaus keinen Anspruch auf absolute Richtigkeit; gleichwohl dürften sie ungefähr das Verhalten des genannten Farbenphänomens zeigen und die Nothwendigkeit angesehnlich machen, bei der Angabe der Farbe der Auflösungen von Chromoxydsalzen beim durchscheinenden Lampenlichte auch auf das specifische Gewicht, so wie auf die Höhe und den Umfang der Flüssigkeit Rücksicht zu nehmen.

Wenn nun das Ungleiche in der Farbe dieser Auflösungen auf der Existenz zweier isomerischer Modificationen beruht, was aus dem Verhalten des in der Kälte aus chromsaurem Bleioxyd bereiteten Chromchlorids zu folgen scheint, so geht also eine Auflösung ausserordentlich leicht von der einen Modification in die andere über. Verdünnt man nämlich eine grüne Auflösung bis zu einem specifischen Gewicht von 1,010 oder

1,020 und setzt dieselbe eine Zeit lang einer Temperatur von c. $+ 60^{\circ}$ — 70° aus, so wird die Farbe derselben roth und bleibt roth, auch wenn man durch die dünnsten Schichten derselben hindurchsieht; wird aber die auf solche Art veränderte Flüssigkeit bis zu einem grössern Grade der Concentration abgedampft oder eine Zeit lang gekocht, so nimmt sie wiederum ihre grüne Farbe an. Die Farbenveränderungen können jedoch nur beim Lampenlichte erkannt werden, beim Tageslichte erscheinen alle diese Lösungen grün gefärbt.

Eine Auflösung von Chromchlorid wird durch Abdampfen bis zur Trockenheit in eine grüne firnissähnliche Masse verwandelt, welche bei stärkerer Erhitzung sich aufbläht, schwammig wird und sich röthlich färbt und zuletzt grau oder zuweilen auch grünlich wird. Die Masse zerfliesst sehr bald und wird grün und löst sich auch leicht in Wasser zu einer grünlichen Flüssigkeit auf, jedoch mit Zurücklassung eines rothen schwerlöslichen Sedimentes, wenn die Erwärmung nur gelinde war (zwischen $+ 120^{\circ}$ u. 200°); wenn aber die Hitze bis zum Glühen erhöht worden ist, so ist das Residuum grau oder röthlich-grau und in Wasser unlöslich.

Eine bei gelinder Hitze bis zur Trockenheit abgedunstete Chromchloridlösung wurde durch die Analyse nahe zusammengesetzt gefunden $= \text{Cr Cl}_3$; eine bei $+ 100^{\circ}$ in einem Strome trockner Luft eingedampfte Auflösung gab eine grüne Masse, welche 7,265 Gr wog, woraus 12,886 Gr. geschmolzenes Chlorsilber und 2,398 Gr. geglühtes Chromoxyd erhalten wurden, die mithin zusammengesetzt war $= \text{Cr Cl}_3 + 9 \text{H}$.

Die Auflösung, bei einer Temperatur von $+ 120^{\circ}$ bis zur Trockenheit abgedampft, lieferte eine röthliche aufgeblähte Masse, welche bei der Behandlung mit Wasser ein rothes Residuum hinterliess, welches jedoch in der Wärme auch schnell sich auflöste. Die Analyse dieser Masse gab deren Zusammensetzung $= 4 \text{Cr Cl}_3 + \text{Cr} + 24 \text{H}$; jedoch ist diess wahrscheinlich keine chemische Verbindung, sondern eine Mischung von neutralem Chlorid mit dem basischen Chlorid $2 \text{Cr Cl}_3 + \text{Cr}$, welches letztere unten näher wird besprochen werden.

Wurde nun die trockne Masse bis 150° erhitzt, so blähte sie sich noch mehr auf, fiel aber beim Umrühren zu einem

röthlich-grauen Pulver zusammen, welches auch zerfliesslich war und in 2 Analysen folgende Resultate gab:

	I.	II.	At.	Berechnet.
Chromchlorid	81,106	81,122	2	80,192
Chromoxyd	18,894	18,878	1	19,808
	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>		<u>100,000.</u>

Bei der Auflösung blieb eine grössere Menge des rothen Rückstandes lange ungelöst.

Um dieses noch näher zu untersuchen, wurde eine grössere Menge dieser Masse bereitet durch Erhitzen des eingetrockneten Chlorids bei 150° unter beständigem Umrühren; wurde nun das graulich-rothe Pulver mit Wasser übergossen, so blieb jene nahe rosenrothe Substanz zurück; diese, mehrere Male mit Wasser abgewaschen, löste sich dann mit Hülfe der Wärme vollständig auf. Diese Auflösung gab 0,375 Gr. Chlorsilber und 0,102 Gr. Chromoxyd und bestand also aus:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Chromchlorid	81,516	2	80,192
Chromoxyd	18,484	1	19,808
	<u>100,000</u>		<u>100,000.</u>

also war es das basische Chromchlorid $2\text{CrCl}_3 + \text{Cr}$.

Eine neue Portion wurde über Schwefelsäure getrocknet und dadurch in eine dunkelrothe Masse verwandelt, von welcher 0,364 Gr. 0,646 Gr. Chlorsilber und 0,179 Gr. Chromoxyd gaben, oder:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Chromchlorid	66,758	2	66,838
Chromoxyd	15,934	1	16,510
Wasser	17,308	9	16,652
	<u>100,000</u>		<u>100,000.</u>

Dieses basische Chlorid, welches dem von Schrötter gefundenen löslichen basischen schwefelsauren Chromoxyde Cr_2S_3 entspricht, konnte nicht auf nassem Wege durch Kochen der Chlorwasserstoffsäure mit Chromoxydhydrat im Ueberschusse hervorgebracht werden, denn auf diese Art erhält man nur neutrales Chromchlorid in der Auflösung.

Wird das bei $+150^{\circ}$ erhaltene graurothe Pulver noch stärker erhitzt, so bläht es sich nicht mehr auf, sondern nimmt

nur mehr und mehr eine dunklere Farbe an. Bis nahe zum Glühen erhitzt, löst es sich nur noch theilweise in Wasser. Das Ungelöste, wovon ein Theil im Anfange oben auf der Flüssigkeit schwimmt, verhält sich hinsichtlich der Farbe fast vollkommen wie das wasserfreie neutrale schwefelsaure Chromoxyd, d. h. es ist beim Tageslichte grauroth, beim Lampenlichte grün. Durch länger fortgesetztes Glühen wird die Masse ganz und gar in grünes Oxyd verwandelt. Zwei Analysen, so angestellt, dass das gut ausgewaschene und stark getrocknete Pulver lange geglüht wurde, gaben folgende Resultate: Von 0,819 Gr. wurden erhalten 0,608 Gr. Oxyd, von 1,010 Gr. 0,771 Gr. Oxyd, oder in Procenten:

	I.	II.	At.	Berechnet.
Chromchlorid	50,549	49,505	1	50,301
Chromoxyd	49,451	50,495	2	49,699
	100,000	100,000		100,000,

was also auf ein anderes basisches Chlorid hindeutet
 $= \text{CrCl}_3 + 2\text{Cr}.$

Auf nassem Wege konnte durch unvollständige Fällung der Chloridlösung vermittelst Ammoniaks keine einigermaassen feste basische Chloridverbindung erhalten werden.

Wenn rothes sublimirtes wasserfreies Chromchlorid in einer Glasröhre, wo hindurch man trocknes Wasserstoffgas leitet, erhitzt wird, im Anfange gelinde und nachher allmählig so stark, als das Glas es verträgt, so verwandelt sich die rothe Farbe des Präparates in eine weisse, und Chlorwasserstoffgas geht fort. Da diess deutlich eine Reduction anzeigt, so wurden mehrere Versuche mit gewogenen Quantitäten gemacht, welche folgendermaassen ausfielen:

Gefunden:				In Procenten:	
Versuch	I.	Rückstand.	Verlust.	Rückstand.	Verlust.
	1,027 Gr.	0,330 Gr.	75,682	24,318	
-	II. 0,625 -	0,203 -	75,483	24,517	
-	III. 0,440 -	0,149 -	74,703	25,297	
-	IV. 0,939 -	0,309 -	75,240	24,760	
-	V. 0,643 -	0,212 -	75,205	24,795	
	Medium		75,263	24,737.	

Ungeachtet der Uebereinstimmung in den Resultaten dieser Versuche, weichen dieselben doch bedeutend ab von denen, welche die Reduction des Chlorids zu CrCl_2 ergeben sollte; aus dieser Formel nämlich folgen diese Verhältnisse: Rückstand 78,212 und Verlust 21,788. Die Ursache dieser Abweichung wurde gesucht theils in der Gegenwart von hygroskopischem Wasser, theils in der Einmischung von höheren Chlorverbindungen; jedoch ergab sich aus der Untersuchung, dass jene erwähnte Abweichung in den Resultaten keiner Verunreinigung dieser Art zugeschrieben werden konnte.

Der in der Röhre übrig gebliebene Rückstand war zusammenhängend oder in Klumpen, wenn das Chlorid in der Form kleiner Stücke angewandt wurde. In der Luft zog er schnell Wasser an, zerfloss und wurde grün. Mit Wasser angefeuchtet, zeigte sich der Geruch des gewöhnlichen Wasserstoffgases, und die Substanz erhitze sich und löste sich in Wasser auf, mit Hinterlassung eines grünen Pulvers, welches ungefähr 7,5 p. C. ausmachte; dieses, mit kaustischem Ammoniak übergossen, nahm eine tief-blaue Farbe an, und die Flüssigkeit wurde schön roth. Der Theil, welcher sich in Wasser auflöste, gab in 2 Analysen:

	I.	II.	At.	Berechnet.
Chlor	56,691	55,972	2	55,716
Chrom	43,309	44,028	1	44,284
	100,000	100,000		100,000,

was der Formel CrCl entspricht, oder daraus gebildet, dem basischen Chlorid $2\text{CrCl}_2 + \text{Cr}$.

Was die Frage über die Existenz eines Chromchlorärs CrCl betrifft, so kann dieselbe sicherlich hierdurch nicht als beantwortet angesehen werden, denn verschiedene Zweifel, sowohl hinsichtlich dessen Bildung wie auch hinsichtlich dessen Verhalten zum Wasser, stehen noch im Wege, ehe ein Urtheil darüber gefällt werden kann. In sofern jedoch die Anleitung zu einer nähern Untersuchung hierdurch gegeben worden ist und eine solche auch in theoretischer Hinsicht von grossem Interesse ist, so wurde auch diese Untersuchung weiter verfolgt und wird in einer besondern Abhandlung der Gegenstand einer nähern Erörterung sein.