

Wasser ausgeschlossen war, und ich habe selbst früher mehrfache solche Erfahrungen gemacht.

Die Ursachen der Erhaltung solcher Körper sind, so viel ich weiß, bis jetzt nur wenig beachtet worden, vielleicht aber findet sich ein oder der andere Chemiker bewogen, in einem vorkommenden Falle seine Aufmerksamkeit auf diese Verhältnisse zu richten, und dieß war vorzugsweise der Zweckvorstehender Notiz, indem wohl mehrfache Erfahrungen nöthig sind, um genügende Aufschlüsse zu erhalten.

---

## Ueber eine vortheilhafte Darstellung der Chromsäure, und ein eigenthümliches Verhalten derselben gegen die Schwefelsäure;

von Dr. P. A. Bolley.

---

Das von Fritzsche angegebene Verfahren, Chromsäure aus einer heißen Lösung des zweifach chromsauren Kalis mittelst englischer Schwefelsäure darzustellen, hat, was Ausbeute anbetrifft, entschieden den Vorzug vor jeder andern der bisher gebrauchten Methoden.

Warrington und Böttger haben dasselbe etwas abgeändert, weil sie das nach Fritzsche erhaltene Product nicht rein, sondern immer gewisse Mengen schwefelsauren Kalis enthaltend, fanden. Dieser Vorwurf ist gegründet; das Mittel der Abhülfe, was die genannten Chemiker anwenden, ist: nicht eine heiße, sondern eine bei gewöhnlicher Temperatur gemachte, gesättigte Lösung des zweifach chromsauren Kalisalzes, mit der gleichen bis anderthalbfachen Menge englischer Schwefelsäure zu mengen.

Von Fritzsche wird das Verhältniß der Schwefelsäure zum doppelt chromsauren Kali nicht angegeben, die von Warrington und Böttger vorgeschriebene Schwefelsäuremenge ist so auffallend groß und vertheuert das Product in solchem Maße, daß es sich wohl der Mühe lohnen mochte, nach einem Verfahren zu suchen, das weniger Schwefelsäure koste.

Wenn auf 10 Maßtheile der in gewöhnlicher Temperatur gesättigten Salzlösung 12 — 15 Maßtheile englischer Schwefelsäure vorgeschrieben werden, so ist dieser großen Menge jedenfalls noch eine andere Rolle, als die *Zersetzung* des Salzes zugedacht, nämlich die der *Fällung* der ausgeschiedenen Chromsäure aus ihrer wässerigen Lösung.

Ich versuchte nun die beiden Wirkungen, welche die Schwefelsäure erfüllen soll, zu trennen und leitete, aus dem besonderen Verhalten derselben, das ich unten darzulegen habe, folgendes Verfahren als das beste ab.

Eine abgewogene Menge des sauren chromsauren Kalis wird in bei der Kochhitze gesättigte wässerige Auflösung gebracht, und dieser während des Kochens eine solche zuvor abgewogene Menge englischer Schwefelsäure zugesetzt, als nöthig ist, um mit dem Kali doppeltschwefelsaures Kali zu bilden. Die Mischung läßt man nun zum Erkalten ruhig stehen, wobei sie größtentheils zu einer körnigen rothen Masse erstarrt. Diese ist aber keineswegs Chromsäure, sondern schwefelsaures Kali mit anhängender Chromsäure, neben derselben findet sich eine ziemlich concentrirte Lösung von Chromsäure, welche ebenfalls etwas schwefelsaures Kali enthält. Die Masse wird umgerührt, um den körnigen Theil zum Absetzen zu bringen, und der aufgelöste Theil davon abgossen. Die zurückgebliebene körnige Masse wird mehrmal immer mit sehr kleinen Mengen kalten Wassers zerrührt, und was sich löste, davon abgossen. Auf diese Weise erhält man in der Schale zuletzt ein orangegelb

gefärbtes schwefelsaures Kali mit nur wenig Chromsäure. Die meiste Chromsäure aber findet sich in den vereinigten Lösungen.

Dieses Verfahren beruht, wie man leicht einsieht, auf dem Verhältniss, dass doppelt schwefelsaures Kali, welches in der Kochhitze sehr leicht löslich (1 Theil in  $\frac{1}{2}$  Wasser), bei gewöhnlicher Temperatur nur schwer gelöst wird, und dass kaltes Wasser aus demselben meist nur Schwefelsäure mit wenig Kali, unter Zurücklassung einfach schwefelsauren Kalis aufnimmt, während die Chromsäure auch in kaltem Wasser außerordentlich leicht sich lösen lässt. Die concentrirte Lösung der Chromsäure, die etwas schwefelsaures Kali und Schwefelsäure enthält, kann nun etwas eingedampft werden und aus ihr wird die Chromsäure durch Zusatz von englischer Schwefelsäure niedergeschlagen, ohne dass bemerkbare Mengen des schwefelsauren Salzes mit niederfielen. Das schwefelsaure Kali ist nämlich in englischer Schwefelsäure, mehr aber noch in verdünnter Schwefelsäure ziemlich löslich. Die Chromsäure wird durch Abtröpfelnlassen auf einem mit Glassplittern locker verstopften Trichter und Trocknen auf porösen Thonplatten von der Flüssigkeit getrennt, und kann durch Wiederauflösen in Wasser und langsames Verdunsten in grossen Krystallen ganz rein gewonnen werden. Dem Volum nach mag etwa auch die gleiche bis anderthalbfache Menge englischer Schwefelsäure gebraucht werden, allein die Lösung enthält viel mehr Chromsäure als bei Warington's Vorschrift. Die Ausbeute an Chromsäure auf die gleiche Menge Schwefelsäure ist also weit gröfser, beinahe im Verhältniss der Zunahme der Löslichkeit des Kalisalzes in gewöhnlicher Temperatur und Kochhitze.

(Ein Gewichtstheil des Salzes braucht in der Kochhitze beinahe einen Gewichtstheil Wasser, und die Lösung kocht bei 103 C., bei 18° C. braucht es die zehnfache Wassermenge.)

Wenn bei dieser Methode an Schwefelsäure erspart, dagegen das chromsaure Kali nicht so vollständig benutzt wird

wie in den andern, so thut diefs derselben unter dem Gesichtspunkt der Kosten nicht Eintrag. Sämmtliche Rückstände nämlich, sowohl das feste chromsäurehaltige schwefelsaure Kali, als die von der Chromsäure abgelaufene saure Flüssigkeit, lassen sich sehr gut noch zur Sauerstoffdarstellung benützen. Hierbei ist nur nöthig, die Säure zuvor etwas abzdampfen, weil sie in zu sehr verdünntem Zustande nicht zerlegend auf die Chromsäure wirkt, wenn sie mit dieser erhitzt wird. Böttger giebt zwar an, dafs die abfallende Schwefelsäure sich zur Reinigung des Phosphors vom Phosphoroxyd gebrauchen lasse, eine Verwendung, die aber seltener vorkommt, als die Sauerstoffbereitung.

Sämmtliche angeführte Methoden der Chromsäurebereitung aus ihrem Kalisalz, verführen leicht zum Glauben, die Chromsäure sey in englischer Schwefelsäure unlöslich, weil sie durch dieselbe aus ihrer wässerigen Lösung sich niederschlagen läfst; diefs ist jedoch nicht der Fall.

Englische Schwefelsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur beträchtliche Mengen von Chromsäure auf. Wird Schwefelsäure ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{HO}$ ) auf krystallisirte Chromsäure geschüttet, so färbt sie sich ziemlich schnell dunkelgelb und wird zuletzt ganz tiefbraun und undurchsichtig durch aufgelöste Chromsäure.

Den Aufschluß zu diesem scheinbar widersprechenden Verhalten fand ich bald, indem ich der Auflösung der Chromsäure in englischer Schwefelsäure einige Tropfen Wasser zusetzte. Die Chromsäure wurde schnell ausgeschieden.

Wenn somit dargethan war, dafs die Chromsäure aus ihrer wässerigen Lösung mittelst Schwefelsäure, aus ihrer schwefelsauren Lösung aber mittelst Wasser niedergeschlagen werden kann, so mußte gefolgert werden, dafs ein Verhältniß zwischen Schwefelsäure und Wasser vorhanden sey, in welchem die Chromsäure nicht löslich ist.

Diefs Verhältniß aufzufinden, war der Zweck einer Reihe

von Versuchen, die in doppelter Weise ausgeführt wurden. Eine abgewogene Lösung von Chromsäure in wässriger Schwefelsäure (der Gehalt an Chromsäure, sowie der an wasserfreier Schwefelsäure, war durch vorausgegangene Proben ermittelt worden), wurde so lange tropfenweise mit Wasser versetzt, bis die über dem rothen ausgeschiedenen Pulver stehende Flüssigkeit möglichst entfärbt und nichts mehr ausgeschieden wurde, und dann das zugesetzte Wasser durch neue Wägung bestimmt. Oder es wurde eine Menge der schwefelsauren Chromsäurelösung, worin weder Chromsäuregehalt, noch Schwefelsäuregehalt bekannt waren, abgewogen, nachdem, wie oben, Wasser zugetröpfelt worden war, bis der Niederschlag nicht mehr zu- und die Färbung der Flüssigkeit nicht mehr abnahm, der ganzen Mengung etwas Weingeist zugegeben, wodurch ganz schnell unter Aldehyd- und Essigsäurebildung die Chromsäure in Chromoxyd verwandelt wurde, mit Ammoniak letzteres gefällt, filtrirt, der Rückstand geglüht und gewogen, das Filtrat aber mit Chlorbarium versetzt und aus dem gefundenen schwefelsauren Baryt die Schwefelsäure berechnet. Die aus dem Chromoxyd berechnete Chromsäure addirt zur Schwefelsäure, vom Gewicht der ganzen Mischung abgezogen, ergab den Wassergehalt.

Das Resultat dieser Versuche war, daß der Wassergehalt der Schwefelsäure der Formel  $\text{SO}_3, 2 \text{HO}$  ganz nahe kam.

Nachdem dießs Ergebniss gewonnen war, wurde eine verdünnte Schwefelsäure nach der Formel :  $\text{SO}_3, 2 \text{HO}$  hergestellt und geprüft, ob Chromsäure sich in ihr löse oder nicht. Es zeigte sich, daß in einer solchen Flüssigkeit die Chromsäure weit schwerer löslich war als in der englischen Schwefelsäure, obschon mir nicht gelang, die über der Chromsäure gestandene verdünnte Schwefelsäure so hell zu erhalten, wie sie bei obigen Fällungen sich ergab. Ganz kleine Mengen Wassers bewirkten indeß schnelle Entfärbung und Wiederfällung der geringen Menge gelöster Chromsäure.

Hier folgen die Zahlenergebnisse dieser Versuche :

- I. 0,69 Grm. Chromsäure und 11,840 englischer Schwefelsäure von 79 pC. = 9,3536 wasserfreier Säure und 2,4864 Wasser, brauchte zur vollständigen Fällung 2,300 Grm. Wasser.
- II. 1,93 Grm. Chromsäure und 31,957 Schwefelsäure (79 pC.) = 25,246 wasserfreier Säure und 6,711 Wasser, brauchte 6,400 Grm. Wasserzusatz.
- III. Eine mit Wasser gefällte Chromsäurelösung wog 6,323 Grm. und ergab 0,452 Chromoxyd und 11,712 schwefelsauren Baryt.

In I. ist enthalten in 14,1400 Grm. wässriger Schwefelsäure 4,788 = 33,9 pC. Wasser.

In II. ist enthalten in 38,357 Grm. wässriger Schwefelsäure 13,111 = 34,1 pC. Wasser.

In III. entspricht der schwefelsaure Baryt	4,020 Schwefelsäure
"      "      das Chromoxyd	0,584 Chromsäure.
	4,604.

Die Summe beider vom Gesamtgewicht der Mischung abgezogen

6,323
4,604

bleibt 1,719 Wasser, also

5,739 Grm. wässrige Schwefelsäure enthalten 1,719 = 29,9 pC. Wasser.

Der Wassergehalt der zweifach gewässerten Schwefelsäure beträgt aber 31 pC.

Denkt man sich die Lösung der Chromsäure in englischer Schwefelsäure als nach der Formel :  $\text{SO}_3, \text{H O} + x \text{Cr O}_3$  bestehend, so wird  $\text{Cr O}_3$  ausgeschieden, wenn 1 At. Wasser hinzutritt. Es ist aber noch ein zweites Verhalten der Chromsäure zur Schwefelsäure, dessen ich zu erwähnen habe.

In Berzelius Jahresbericht für 1840 und in L. Gmelin's Handbuch, wird aus Versuchen von Fritzsche, Plantamour und Hagen gefolgert, daß eine chemische Verbindung zwischen Schwefelsäure und Chromsäure nicht existire, und daß die von Gay-Lussac für  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Cr O}_3$  gehaltenen rothen, nadelförmigen Krystalle nur Chromsäure mit mechanisch anhängender Schwefelsäure seyen. Es ist jedoch unzweifelhaft, daß eine Verbindung von Schwefelsäure mit Chromsäure wirklich vorhanden ist, wenn sie auch in Zusammensetzung und Aussehen mit dem von Gay-Lussac untersuchten Körper nichts gemein hat.

Wenn man krystallisirte Chromsäure in englische Schwefelsäure nach und nach einträgt und das Gemisch in einem wohlverschlossenen Glase zur vollständigeren Lösung der Chromsäure längere Zeit schüttelt, so trifft man nach einiger Zeit einen Punkt, wo sich keine Chromsäure mehr löst, wo aber die anfangs ölarartige, dunkelbraune Flüssigkeit eine okergelbe Farbe und breiartige Consistenz annimmt. Es ist mir auch schon vorgekommen, daß die einen Tag stehen gebliebene Lösung hellbraun mit einem Stich in's Olivengrüne und durchweg körnig wurde. Die beiden Formen unterscheiden sich gewiß nur durch langsamere oder schnellere Ausscheidung der festen Substanz. Der Farbenwechsel und das Erstarren giebt wohl schon Berechtigung zur Vermuthung, daß eine chemische Vereinigung der Stoffe Statt gefunden habe. Der okergelbe Brei wird, an die Luft gebracht, durch Feuchtigkeitsaufnahme sehr schnell roth, so daß es ziemlich schwer ist, ihn in unverändertem Zustand zu erhalten. Es geht mit demselben, durch die Feuchtigkeit der Luft, das Nämliche vor, was mit der Lösung der Chromsäure in Schwefelsäure durch Wasserzusatz erfolgt — Ausscheidung der Chromsäure mit ihrer ursprünglichen hochrothen Farbe. Eine zweite Substanz von solch' energischem Anziehungsvermögen für Wasser möchte es kaum geben, und es ist nicht unmöglich, daß sie wegen dieser Eigenschaft Anwendung findet, zumal da

die geringste Menge aufgenommenen Wassers dem Auge direct erkennbar sich zeigt. Eben ihrer hygroskopischen Eigenschaft willen ist es aber auch schwierig, dieselbe zur quantitativen Analyse zu bringen. Recht schnell zwischen poröse Thonplatten gebracht und diese mit Tüchern umwickelt, gewinnt man aus der breiigen Masse ein schmutziggelbes Pulver, das ziemlich trocken, aber durch Liegen an offener Luft schnell feucht und roth wird. Von diesem Pulver wog ich eine gewisse Menge in einem trocknen, tarirten, verschlossenen Glascylinderchen ab.

0,890 Grm. Substanz gaben, nach obiger Weise untersucht :

$$0,326 \text{ Cr}_2 \text{ O}_3 = 0,422 \text{ Cr O}_3 \text{ und}$$

$$1,12 \text{ BaO, SO}_3 = 0,382 \text{ SO}_3$$

---


$$0,804.$$

Dieſs abgezogen von :

$$0,890$$

$$0,804$$

---


$$0,086 \text{ Wasser.}$$

In Procenten beträgt dieſs :

$$47,4 \text{ Cr O}_3$$

$$42,8 \text{ SO}_3$$

$$9,7 \text{ H O}$$

---


$$99,9.$$

Eine Verbindung nach der Formel :  $\text{SO}_3, \text{HO} + \text{Cr O}_3$  würde in 100 Theilen enthalten :

$$51,4 \text{ CrO}_3$$

$$39,6 \text{ SO}_3$$

$$8,1 \text{ HO.}$$

---


$$99,1.$$

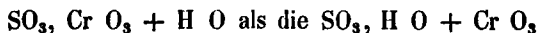
Bedenkt man, daß bei dem auf angegebene Weise unvollständigen Trocknen, etwas englische Schwefelsäure anhängen bleiben mußte, so ist das Abweichen der gewonnenen Resultate von der theoretischen Zusammensetzung erklärt.



Dafs — dieser Einwurf könnte gemacht werden — alles Wasser mechanisch und zufällig sey, ist aus Gründen des Verhaltens der Verbindung gegen Wasser widerlegt. Ich glaube der Thatsache, *dafs* eine Verbindung beider Säuren vorhanden ist, mehr aber noch der Art, in welcher sie miteinander verbunden sind, einige Wichtigkeit beilegen zu dürfen.

Weil 1) die Chromsäure, unter den Metallsäuren, die nach der Formel :  $R O_3$  zusammengesetzt sind, nicht mehr als Ausnahme, wegen Unverbindbarkeit mit stärkern Säuren dasteht.

Weil 2) hier ein Beispiel gegeben ist, in welchem sicherer als in andern Fällen feststeht, dafs eine hydratische Säure sich mit einer wasserfreien Basis verbindet. Es läfst sich, nach meinem Dafürhalten, aus dem Verhalten der Verbindung gegen Wasser, und aus dem Verhalten der Lösung von Chromsäure in Schwefelsäurehydrat gegen Wasser nicht so leicht die Formel :



ableiten, d. h. es ist schwer anzunehmen, das erste Atom Wasser trete gegen die Schwefelsäure in ein anderes Verhältnifs, nachdem sie mit Chromsäure sich verbunden hat, es gehöre zu dem Salz  $SO_3, Cr O_3$  als ganzem, wie es in andern gewässerten Salzen angenommen wird.

Weil 3) die Chromsäure sich als eine so schwache Basis verhält, dafs sie aus ihrer Verbindung mit Säure schon durch Wasser vollkommen ausgeschieden wird.

Und endlich 4) weil es das zweite Atom des mit Schwefelsäure verbundenen Wassers ist, das durch einen, basische Rolle spielenden Körper vertreten wird, und umgekehrt diesen verdrängt. Ich erwähne der letztern Thatsache, als schwer verträglich mit Graham's Ansicht über dieses zweite Atom Wasser, das nach ihm in einer gewissen Reihe von Salzen (Doppelsalzen) die Stelle eines Salzes vertreten soll, und Halhydrat- oder salinisches Wasser benannt wurde.

Zum Schlusse bemerke ich, dafs die Lösung der Chromsäure

in englischer Schwefelsäure als oxydirendes Mittel jedem andern vorzuziehen ist; die Wirkung derselben auf Zucker oder Weingeist ist wenigstens so vollkommen und schnell eintretend, daß sich ersterer, in nicht zu großer Menge zugesetzt, ganz vollständig in Kohlensäure und Wasser verbrennen läßt (ich machte Versuche mit dem Apparat von Will und Fresenius für Alkalimetrie, und fand immer einen Kohlensäuregehalt, der dem theoretischen sehr nahe kam, und daß der Rückstand nicht Zuckerkohle oder eine humusähnliche Substanz enthielt) während je nach der Menge und dem Verdünnungszustande, der Weingeist beliebig in Aldehyd oder Essigsäure verwandelt werden kann, eine Umwandlung, die, weil sich augenblicklich das Reductionsproduct durch das Auge, das Oxydationsproduct aber durch den Geruch erkennen läßt, als ein sehr instructiver Collegienversuch angeführt zu werden verdient.

---

### Analyse einiger Pflanzenaschen;

von *E. Rüling.*

---

Ohne Zweifel ist es für die Agrikultur von großem Nutzen, die Bestandtheile der verschiedenen Bodenarten, sowie der darauf vorzugsweise gedeihenden Kulturpflanzen genau zu kennen, und es sind deshalb Bodenanalysen und die Untersuchung der anorganischen Bestandtheile von verschiedenen Gewächsen, besonders der Kulturpflanzen, in neuerer Zeit häufig Gegenstand chemischer Beschäftigung geworden.

Der große Nachtheil, den die Unkräuter auf die Ergiebigkeit der Felder ausüben, ist allgemein bekannt, und es gewährt gewiß Interesse, auch die Bestandtheile dieser Gewächse näher