

XVIII. Ueber das doppeltchromsaure Chromhyperchlorid; von Philipp Walter aus Krakau.

(Vorgelegt der Pariser Academie am 27. Nov. 1837.)

Diese merkwürdige, von Hrn. Berzelius entdeckte, und weil sie, bei Berührung mit Wasser, in Chromsäure und Chlorwasserstoffsäure zerfällt, von ihm Chromhyperoxyd genannte Verbindung ist erst in neuerer Zeit der Gegenstand einer gründlichen Untersuchung geworden. Die richtige Kenntniß ihrer Zusammensetzung verdanken wir Hrn. Heinrich Rose, und das Studium dieses Körpers diente diesem ausgezeichneten Chemiker als Ausgangspunkt zur Untersuchung ähnlicher Körper, wobei es sich ergab, daß das Wolframhyperchlorid wolframsaures Wolframhyperchlorid, und das Molybdänhyperchlorid molybdänsaures Molybdänhyperchlorid ist, so daß diese Körper in eine neue Klasse von Verbindungen zu setzen sind, von denen das doppeltchromsaure Chromhyperchlorid gewissermaßen als Typus dienen kann. Dieser Körper, dem die ausgezeichnetsten Chemiker unserer Zeit, die HH. Dumas, Rose, Berzelius, bereits ihre Aufmerksamkeit widmeten, konnte nur wenig Neues für mich übrig lassen, und wenn ich dennoch an ihn ging, wenn ich dennoch einige Versuche zur Vervollständigung seiner Geschichte unternahm, so geschah es nur durch Ermunterung eines dieser Chemiker, die mich mit ihrem Wohlwollen und ihrer Freundschaft beehren.

Die Darstellung dieser Verbindung ist mir auf folgendem Wege beständig gelungen. In eine tubulirte Glasretorte brachte ich ein inniges und sehr fein gepulvertes Gemenge von 100 Th. geschmolzenen Kochsalzes und 168 Th. neutralen chromsauren Kalis, legte einen

Vorstofs und eine Vorlage mit zwei Tubulaturen an, und gofs durch eine in der Tubulatur der Retorte angebrachte S-förmige Röhre 300 Tb. concentrirter Schwefelsäure hinzu. Die Wirkung ist vom Beginn an sehr lebhaft, es entwickeln sich dicke rothe Dämpfe, von vielem Chlor begleitet. Ich kühlte die Vorlage bestmöglich ab, um die Dämpfe zu verdichten, und sah wirklich aus der in einer der Tubulaturen dieser Vorlage befestigten Röhre nur Chlorgas entweichen. Man muß die Säure nach und nach hinzugiefsen, weil man sonst einen Verlust an rothen Dämpfen zu befürchten hat, und weil überdies die Masse leicht emporsteigt, und in den Vorstofs und die Vorlage übergeht. Nachdem alle Säure zugesetzt worden, erhitze ich das Ganze sehr gelinde, und fuhr fort die Temperatur zu steigern, bis gelbe Dämpfe anfangen sich zu zeigen; dann war die Operation beendet.

Man findet in der Vorlage eine intensiv rothe Flüssigkeit und einen festen Körper, welcher, nach Herrn Dumas, eine Verbindung derselben Flüssigkeit mit Chlor ist. Durch Abgiefsen sondert man den einen von dem andern, und wenn man die rothe Flüssigkeit einer Destillation unterwirft, welche man jedoch nicht bis zu Ende treiben muß, so erhält man eine Flüssigkeit, deren Siedpunkt constant ist.

Die so erhaltene Flüssigkeit ist von herrlich blutrother Farbe, flüchtig und stark rauchend; mit Wasser in Berührung gebracht, fällt sie darin in ölig aussehenden Tropfen zu Boden, und verwandelt sich in Chlorwasserstoffsäure und Chromsäure; ihr Siedpunkt ist beständig, und liegt, unter $0^{\text{m}},76$, bei 118° C.; ihr specifisches Gewicht bei 21° C. ist 1,71. Sie greift das Quecksilber lebhaft an, und daher muß man, bei Bestimmung des specifischen Gewichts ihres Dampfes, die Berührung mit diesem Metall vermeiden, und den Ballon nicht unter demselben öffnen. Sie wird vom Schwefel zersetzt, verpufft mit Phosphor, löst Chlor und Jod auf, und ver-

bindet sich mit Ammoniak unter Lichtentwicklung. Eine kleine Menge mit concentrirtem Alkohol in Berührung gebracht, verbindet sich mit ihr unter heftiger Explosion, und der entzündete Alkohol wird gewaltsam fortgeschleudert.

Dieser Körper ist schon von Hrn. Heinrich Rose analysirt, dessen Genauigkeit in dieser Gattung von Untersuchungen hinreichend bekannt, als dafs ich etwas anderes thun, als die Resultate dieses gewandten Chemikers bestätigen konnte. Ich brachte 2,078 Grm. dieser Verbindung in ein Fläschchen, und öffnete dieses unter einer hinreichend grofsen Menge Wasser, mit dem eine Porcellanschale gefüllt war. Da der Hals des Fläschchens ziemlich eng war, so konnte das doppelchromsaure Chromchlorid nur nach und nach mit dem Wasser in Berührung kommen, und dadurch war ich im Stande, die Zersetzung so zu verlangsamen, dafs sie eine halbe Stunde dauerte, und, wenigstens für den Geruch, jeder Verlust vermieden wurde. Die strohgelbe Lösung wurde mit einem Ueberschufs einer sehr sauren Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, wodurch Chlorsilber, gemengt mit chromsaurem Silberoxyd, niederfiel. Um letzteres zu entfernen, fügte ich noch Salpetersäure hinzu und kochte damit das Ganze gelinde. Das chromsaure Silberoxyd löste sich nun, und der Niederschlag nahm eine weisse Farbe an. Etwas erkaltet, aber noch heifs, filtrirte ich die Flüssigkeit, und wusch den Niederschlag mit Wasser, das durch Salpetersäure angesäuert worden. Der gewaschene, getrocknete und geschmolzene Niederschlag wog 3,807 Grm., entsprechend 0,939 Grm. oder 45,19 Procent Chlor. Eine zweite Analyse, mit 2,934 Grm. der Verbindung auf die nämliche Weise angestellt, gab 5,36 Grm. Chlorsilber, entsprechend 1,322 Grm. oder 45,06 Proc. Chlor.

3,0485 Grm. wurden durch Wasser zersetzt, die Lösung mit etwas Alkohol vermischt und abgedampft, bis

aller Aethergeruch verschwunden war, dann Ammoniak hinzugesetzt, fast bis zur Trockne abgedampft, die Masse im Wasser aufgenommen, und der Niederschlag wieder auf ein Filtrum gebracht. Das gewaschene und geglühte Chromoxyd wog 1,507 Grm., entsprechend 1,056 Grm., oder 34,68 Proc. Chrom.

Eine zweite Analyse, mit 2,685 Grm. angestellt, gab 1,34 Grm. Chromoxyd, entsprechend 0,9394 Grm. oder 34,98 Proc. Chrom.

2,231 Grm. zersetzte ich durch einen Ueberschufs von Wasser, sättigte die Lösung mit Ammoniak und versetzte sie mit salpetersaurem Baryt. Der gelbe Niederschlag von chromsaurem Baryt ward abfiltrirt, möglichst schnell auf ein zuvor gewogenes Filtrum gebracht und beständig gewaschen. Getrocknet, bis er nichts mehr verlor, wog er 3,784 Grm. Diese Menge chromsauren Baryts enthielt 1,533 Grm. Chromsäure, und darin 0,827 Grm. Chrom. Hienach enthält also die Verbindung 37,08 Procent. Chrom.

Die mittlere Menge des Chlors, nach den beiden Analysen, ist = 45,14 Proc. Die mittlere Menge des Chroms, nach den drei Analysen, = 35,58. Nach diesen Analysen besteht also das doppelchromsaure Chlorhyperchlorid, übereinstimmend mit dem von Hrn. H. Rose erhaltenen Resultat, aus:

	Gefunden.	Berechnet.	Atome.	
Chrom	35,58	35,37	3	1055,457
Chlor	45,14	44,51	6	1327,950
Sauerstoff	19,28	20,12	6	600,000
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00		<hr/> 2983,407

entsprechend der Formel $2\text{CrO}^3 + \text{CrCl}^6$.

Da die Verbindung flüchtig ist und einen beständigen Siedpunkt besitzt, so war ich neugierig, ihr Atomgewicht durch Bestimmung des specifischen Gewichts ihres Dampfs zu prüfen. Diese, durch Hrn. Dumas so glück-

lich vereinfachte Operation, bot mir indeß, wegen der Natur des Körpers, viele Schwierigkeit dar, so daß sie mir anfangs immer mißglückte. Die rothen Dämpfe nämlich, die sich in dem ausgezogenen Halse verdichteten, griffen das Glas an und machten es unschmelzbar. Vergebens suchte ich durch eine größere Dicke des ausgezogenen Halses diesem Uebelstande abzuhelpen. Auch war ich nicht glücklicher, als ich den Hals eine größere Länge als gewöhnlich gab, oder ihn so weit verkürzte, daß er nur eben zum Oelbade herausragte. Gewöhnliche Flaschen mit eingeriebenen Stöpseln, die ich anwenden wollte, sprangen am Boden wegen ungleicher Dicke des Glases; gewöhnliche Ballone dagegen, ausgezogen, so daß der Hals ausgeschliffen und mit einem Stöpsel verschlossen werden konnte, sprangen im Moment, wo ich versuchte sie zu verschließen, wahrscheinlich an dem Orte, wo ich den Stöpsel einsetzte, weil die Glastheilchen des erhitzten Halses eine andere Anordnung angenommen, als die des Bauchs, welcher kalt blieb, und dadurch die unbedeutendste Temperaturveränderung den Hals sprengte. Diese Ansicht bestätigte sich, denn als ich Ballons von gewöhnlicher Gröfse nahm, deren Hals schon auf der Hütte ausgezogen worden war, verschwand dieser Uebelstand gänzlich. Daher bediente ich mich denn zur Bestimmung der Dichte des Dampfs dieser Verbindung eines Ballons von gewöhnlicher Capacität, versehen mit einem Hals und einem eingeschliffenen Stöpsel, der luftdicht schloß, und ich glaube, dieß Mittel kann auch zur Bestimmung der Dichte des Dampfes ähnlicher Körper angewandt werden. Da, wegen der Gröfse der Oeffnung des Halses, die Luft während der Operation zu leichten Zutritt hatte, so setzte ich den Stöpsel locker auf, nachdem ich einen Asbestfaden eingeschoben hatte, zog diesen Faden nach Beendigung der Operation heraus, und drückte alsdann den Stöpsel fest ein. Ueberdieß muß der Ballon so weit wie möglich vom Oelbade umgeben seyn, weil

sich sonst um die Oeffnung ein Absatz vom doppeltchromsauren Chromhyperoxyd bildet, welcher die Verschliefung des Ballons unmöglich macht, und die Operation mislingen läßt. Der Ballon ward unter Wasser geöffnet; allein da der Druck, wegen des Vacuums im Ballon, bedeutend war, so sah ich mich genöthigt, den Bauch des Ballons vorsichtig mit heißem Wasser zu benetzen, und dadurch gelang es dann, den Ballon ohne Weiteres zu öffnen.

Hier die Data eines Versuches:

Druck $\approx 0^m,76$,

Temperatur der Luft 25° C.

Temperatur des Oelbades $143^\circ,7$ C.

Gewichtsüberschufs des Ballons 1,017 Grm.

Lufrückstand 10 C. C. bei 25° C.

Volum des Ballons 280 C. C.

Hieraus ergibt sich die Dichte des Dampfs $\approx 5,9$; mittelst der Formel $2\text{Cr O}^3 + \text{Cr Cl}^6$ findet man sie $\approx 5,48$, denn:

3 Vol. Chrom	11,6433
6 Chlor	14,6760
6 Sauerstoff	6,6156
	<hr/>
	$32,9349 = 6 \times 5,48.$

Jedes Atom doppeltchromsauren Chromhyperchlorids entspricht also 6 Volumen Dampf; und wenn das Resultat des Versuches etwas von dem der Rechnung abweicht, so muß man dies der Schwierigkeit der Operation zuschreiben.

Die Zusammensetzung und die Dampfdichte des doppeltchromsauren Chromhyperchlorids stimmen also darin überein, diesen Körper als eine Verbindung von Chromsäure und Chromhyperchlorid zu betrachten; man kann indeß noch eine andere Ansicht für seine Constitution fassen, die, ohne mit seiner Zusammensetzung oder Dampfdichte in Widerspruch zu stehen, seine merkwürdigen

Kennzeichen und seine geringe Stabilität vielleicht noch besser erklärt. Hr. Thompson, der diesen Körper schon vordem analysirte, hat eine ganz besondere Meinung über seine Constitution ausgesprochen, betrachtet ihn nämlich als bestehend aus Chromsäure und Chlor, und nennt ihn daher »*Chloro-chromic acid*«; allein diese Meinung ist unhaltbar gegen den Einwurf des Hrn. H. Rose, daß die Verbindung alsdann 10 Proc. Chlor mehr enthalten müßte, als die Analyse giebt. Wenn man aber, statt diese Verbindung als gebildet aus Chromsäure und Chlor zu betrachten, annimmt, sie bestehe aus CrO^2 , und Chlor CrO^2 sey das Radical der Chromsäure, die dann $\text{CrO}^2 + \text{O}$ würde, und spiele die Rolle eines einfachen Körpers nach Art des Kohlenoxyds und Benzoyls; wenn man ferner diese Verbindung als analog der Chloroxycarbonsäure, und das Chlor als Stellvertreter desjenigen Sauerstoffs, welches sich außer dem Radical in der Chromsäure befindet, ansieht; so kann man diesen Körper durch die Formel $\text{CrO}^2 + \text{Cl}^2$ ausdrücken, welche sowohl mit der gefundenen Dichte als Zusammensetzung übereinstimmt. In der That gäbe die Analyse, nach dieser Formel berechnet, das Resultat:

1 At. Chrom	351,819	35,87
2 - Chlor	442,650	44,51
2 - Sauerstoff	200,000	20,12
	<hr/> 994,469	<hr/> 100,00.

Und was die Dichte des Dampfs beträfe, so hätte man nach derselben Formel:

1 Vol. Chrom	3,8811
2 - Chlor	4,8920
2 - Sauerstoff	2,2078
	<hr/> 10,9809 = 2 × 5,49.

Allein hier würde jedes Atom des Körpers nur 2 Volumen Dampf entsprechen. Dieser Körper läßt sich also

also als eine eigenthümliche Säure betrachten, welche man mit dem Namen *Chloroxychromsäure* belegen könnte. Erwägt man, daß das Chromhyperchlorid nicht für sich existirt, daß die analogen Verbindungen nur von den Säuren gebildet werden, welche drei Atome Sauerstoff enthalten, untereinander isomorph sind, und sämmtlich nach der Hypothese des Hrn. Persoz durch die Formel $\text{RO}^2 + \text{O}$ ausgedrückt werden können, erwägt man ferner die Leichtigkeit, mit der sich dieser Körper in Berührung mit anderen Körpern zersetzt, und seine geringe Stabilität, so muß diese Ansicht über die Zusammensetzung des Körpers, die überdißs verschiedene Reactionen so gut erklärt, als sehr wahrscheinlich erscheinen.

XIX. *Chemische Untersuchung des chinesischen und javanischen Thees; von G. J. Mulder.*

(Auszug aus einer vom Verfasser mitgetheilten Abhandlung aus dessen *Natur- en. Scheikundig Archief, Jaargang 1835, St. 5.*)

Bei einer chemischen Untersuchung des Thees darf man sich nicht bloß auf den chinesischen beschränken, sondern muß auch den jetzt aus unseren ostindischen Besitztungen herkommenden in Rücksicht nehmen. Dieser letztere gab vorzüglich zu dieser Untersuchung Anlaß.

I. Analyse von vier Theesorten

Bekanntlich wird der Thee nicht an der Sonne gedörret, sondern künstlich getrocknet, und also einem höheren Wärmegrad ausgesetzt. Weniger allgemein bekannt ist es jedoch, daß der grüne und der schwarze Thee von derselben Pflanze gewonnen werden, und der Unterschied zwischen beiden bloß durch die verschiedene Bereitungsweise hervorgerufen wird. Auch die Ver-