

# JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

---

201. Band.

---

## Ueber die Salze der Chlorchromsäure \*); von Georg Prätorius aus Breslau.

(Aus dem neuen chemischen (Haupt-) Laboratorium der Universität  
Tübingen.)

---

Die kurzen Angaben, welche Peligot in seiner Arbeit über die Einwirkung von Chromsäure auf Metallchloride\*\*) macht, veranlaßten mich, auf Vorschlag des Herrn Prof. Dr. Lothar Meyer, eine eingehendere Untersuchung über die Darstellung und Eigenschaften der Salze der Chlorchromsäure vorzunehmen und mit Berücksichtigung der von Peligot gemachten Erfahrungen zu versuchen, die Resultate dieses Chemikers zu vervollständigen. — Die Reihenfolge, in welcher die verschiedenen Salze, deren Darstellung mir gelungen ist, beschrieben werden sollen, ist durch die Darstellungsweise derselben bedingt, und zwar sind die elf zu beschreibenden Salze auf drei Wegen erhalten worden. Zur Auffindung der ersten beiden Darstellungsarten wurde ich hauptsächlich durch die Angabe Peligot's, das Baryumchlorochromat und das chlorchromsaure Strontium nicht erhalten zu haben, veranlaßt.

---

\*) Inauguraldissertation, Tübingen 1878.

\*\*) Ann. chim. phys. 52, 267.

Peligot hat sich nämlich vergeblich bemüht, diese Salze in gleicher Weise wie das Kalium- und Magnesiumsalz darzustellen, aber immer eine Abscheidung von Chloriden erhalten. Es liefs sich daher vermuthen, dafs die Gegenwart von Wasser die Bildung dieser Salze verhindere. Aus diesem Grunde wandte ich als indifferentes Lösungsmittel Eisessig an und gelangte gleich bei dem ersten Versuche zu einer sehr augenfälligen Reaction, die mich zu dem gewünschten Ziele zu führen schien. Wie sich jedoch im Verlauf der Untersuchung zeigte, mußten wesentliche Veränderungen vorgenommen werden, um das chlorchromsaure Baryum- und Strontiumsalz zu erhalten, da die bei Anwendung von Eisessig, Chromoxychlorid und chromsaurem Baryum oder Strontium eintretende Reaction keine beständigen Chlorochromate liefert.

Zu denselben gelangte ich erst auf dem zweiten Wege, durch Zusatz einer Auflösung von festem Chromsäureanhydrid in Wasser zu dem Eisessig, und zwar ist bei der Darstellung des Baryumsalzes sehr wenig Wasser erforderlich, während das Strontium- und das Calciumsalz gleiche Theile von Eisessig und Wasser verlangen.

Die dritte Darstellungsweise, welcher die Salze der Magnesiumgruppe ihre Entstehung verdanken, ist bereits von Peligot dem Princip nach angegeben worden.

Die Chromsäure wurde aus dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure, Auskrystallisiren des sich bildenden sauren schwefelsauren Kaliums, Eindampfen der schwefelsauren Lösung der Chromsäure, Absaugen der ersteren und Waschen der erhaltenen festen Chromsäure mit rauchender Salpetersäure erhalten. Das Chromoxychlorid wurde durch Destillation von zusammengeschmolzenem zweifach-chromsauren Kalium und Kochsalz mit rauchender Schwefelsäure dargestellt. Um das unbequeme Abwiegen desselben zu umgehen, habe ich das Chromoxychlorid immer in einem nach Cubikcentimetern ein-

getheilten Glasröhrchen mit eingeschlifftem Stöpsel dem Gewicht nach bestimmt, indem die berechneten Mengen mit Hülfe des specifischen Gewichts des Chromacichlorids sich leicht in Cubikcentimetern ausdrücken lassen.

### I. Chlorchromsaures Magnesium.

*Darstellung.* — Die Angabe Peligot's, dafs sich das Magnesiumsalz wie das Kalisalz darstellen läfst, habe ich durchaus bestätigt gefunden. Nächst dem Kali- und Ammoniak-salz ist das chlorchromsaure Magnesium das am leichtesten zu erhaltende Salz dieser Säure. Es kann aus ganz beliebig anzuwendenden Quantitäten reiner kohlenaurer Magnesia, fester oder in Wasser gelöster Chromsäure und verdünnter reiner Salzsäure unter Anwendung mäfsiger Wärme erhalten werden. Hierbei hat man hauptsächlich Sorge zu tragen, dafs ein Ueberschufs von Chromsäure in der rothgelben Lösung vorhanden ist und letztere so lange eingedampft wird, bis ein Tropfen der Lösung, auf ein Uhrglas gebracht, beim Abkühlen und Drehen desselben krystallinisch erstarrt. Wenn abgewogene Mengen von kohlenaurer Magnesia, Chromsäure und Chromoxychlorid angewendet werden, so braucht man nur so viel Wasser, als zur vollständigen Lösung der Substanzen nöthig ist, hinzuzufügen. In diesem Falle krystallisirt beim Erkalten der Lösung eine den angewandten Substanzen entsprechende Gewichtsmenge des Salzes in der Schale, in welcher die Darstellung des Präparates vorgenommen wird, aus. Dieses und andere Salze der Chlorchromsäure von der Mutterlauge zu befreien gelingt nur durch poröse Thonplatten, ohne deren Anwendung mir die Ausführung dieser Arbeit geradezu unmöglich gewesen wäre \*).

---

\*) Dieselben liefert in ganz vorzüglicher Qualität aus weifser Fayence-masse der Fabrikant Herr Reinhold Paschke, Breslau,

Das Auftreten von Chlorgeruch liefs mich eine theilweise Reduction der Chromsäure vermuthen; doch gab die Mutterlauge mit kohlensaurem Natron oder Ammoniak farblose Niederschläge, so dafs irgend erhebliche Mengen von Chromchlorid nicht entstanden waren. Auch beim Aufbewahren der auf den Trockenplatten von der Mutterlauge fast völlig befreiten Krystallmasse in einem verschlossenen Glasgefäfsse macht sich ein deutlicher Geruch nach Chlor bemerkbar, den bekanntlich unter gleichen Umständen auch das Kalisalz zeigt.

*Eigenschaften.* — Das Magnesiumsalz stellt eine hellröthlichgelbe, glasglänzende Krystallmasse dar, in welcher schon mit unbewaffnetem Auge rhombische Krystallflächen erkannt werden können; dieselben werden desto deutlicher, je langsamer die Krystallisation der Lösung über Schwefelsäure stattfindet. Das Salz ist weniger hygroskopisch als die übrigen Chlorochromate, hat viel gröfsere Neigung zu krystallisiren als diese und enthält wie die übrigen zur Magnesiumgruppe gehörenden Chlorochromate neun Molekeln Krystallwasser, in welchem es bei gegen 66° C. ohne Zersetzung schmilzt. Beim Erkalten krystallisirt es darauf wieder zu einer sehr feinen, federartigen, strahlenförmigen Masse aus, die bis auf 135 bis 140° C. erhitzt unter Chlorentwicklung Krystallwasser abgiebt. Das Salz kann durch Erwärmen aus seiner mit Salzsäure und etwas Chromsäure versetzten Lösung in wenig Wasser, wie alle die Salze dieser Gruppe, umkrystallisirt werden. Ueber Schwefelsäure verliert das Magnesiumchlorochromat anfangs verhältnismäfsig schnell einen grofsen Theil seines Krystallwassers, indem sich die schön gefärbte Krystallmasse in eine mifsfarbige, krümlige, gelbbraune Substanz verwandelt; nach vierwöchentlichem Liegen im Exsiccator zeigt

---

Hundsfelder Chaussee. Diese Platten sind im Tübinger Laboratorium in Gebrauch und haben sich sehr gut bewährt.

dieselbe keine weitere Gewichtsabnahme mehr. Aus dem Gesamtgewichtsverlust geht hervor, daß die zurückbleibende Masse noch fünf Molekeln Krystallwasser enthält. Das chlorchromsaure Magnesium löst sich in Wasser leicht mit der diesen Salzen eigenthümlichen gelbrothen Farbe auf. Wird eine concentrirte wässerige Lösung des Salzes mit reiner concentrirter Ammoniakflüssigkeit behandelt, so findet eine sehr starke Erwärmung statt, und es entsteht, wenn das Bechergläschen in eine Kältemischung gestellt worden ist, ein gelber Niederschlag, der sich beim Umschütteln des Inhaltes wieder leicht auflöst. Ist hierbei kein großer Ueberschuß von Ammoniak angewendet worden, so krystallisirt die Lösung nach kurzer Zeit über Schwefelsäure im Exsiccator zu einer in Wasser schwer löslichen Krystallmasse aus, die dieselbe Farbe wie das angewandte Magnesiumsalz besitzt.

*Analyse.* — Ein Theil des gut getrockneten Salzes wird in einem passenden Glasgefäße abgewogen, hierauf der Inhalt desselben in ein mit etwas destillirtem Wasser gefülltes Becherglas entleert und das Gefäß zurückgewogen. Die entstandene wässerige Lösung des Salzes wird hierauf schwach erwärmt und ein etwa bleibender Rückstand, der in der Regel von den Thonplatten herrührt, abfiltrirt. Zu dem kochenden orangegelben Filtrate wird zur Ausfällung der Chromsäure eine chlorfreie Lösung von salpetersaurem Baryum hinzugefügt und etwas Essigsäure nebst essigsäurem Ammonium zugetropfelt. Der ausgefallene chromsaure Baryt wird von der jetzt farblosen Flüssigkeit abfiltrirt, mit heißem Wasser wiederholt ausgewaschen, bis ein Tropfen des Filtrats keinen Niederschlag mit Chlorsilber oder Schwefelsäure giebt, getrocknet, schwach geglüht und gewogen. Das Filtrat wird eingedampft, mit reiner verdünnter Schwefelsäure das überschüssige salpetersaure Baryum ausgefällt, abfiltrirt und in dem jetzt erhaltenen Filtrate das Chlor bestimmt. Nachdem das überschüssig zuge-

setzte Silber mit reiner Salzsäure als Chlorsilber entfernt ist, wird das so erhaltene Filtrat stark eingedampft und nach dem Erkalten mittelst Zusatz von Ammoniak, Salmiak und phosphorsaurem Natrium das Magnesium gefällt. Nach zwölfstündigem Stehenlassen des Niederschlages wird derselbe mit Ammoniak enthaltendem, kaltem, destillirten Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen.

*Wasserbestimmung.* — Der Krystallwassergehalt dieses Salzes konnte allein nur mit Hülfe von Bleioxyd genügend genau festgestellt werden.

Das gut getrocknete Salz wird in einem kleinen Gläseröhrchen mit gut schließendem Stöpsel abgewogen, ein Theil desselben in einen gewogenen Porcellantiegel gebracht und das Gefäß zurückgewogen. Hierauf wird chemisch reines Bleioxyd \*) ebenfalls aus einem gewogenen Kugelhöhrchen über die Substanz geschüttet, so daß dieselbe vollständig damit bedeckt ist. und der Gewichtsverlust des Kugelhöhrchens bestimmt. Der Tiegel wird darauf in ein Thondreieck gehängt und dasselbe 10 bis 12 cm weit über einem kleinen Bunsenschen Brenner argebracht, so daß die nach kurzer Zeit stattfindende Reaction so langsam wie nur möglich stattfindet. Setzen sich an den Deckel des Tiegels Wassertröpfchen an, so ist dieselbe beendet und es kann dann der Tiegel etwas stärker erhitzt werden, aber eine höhere Temperatur als 150° bis 180° C. ist wegen der Flüchtigkeit des Chlorbleis zu vermeiden. Nach zwanzig bis dreißig Minuten wird der noch heisse Tiegel in einen Exsiccator gebracht und darin erkalten gelassen. Von dem Gewicht des Tiegels, der Substanz und des Bleioxyds das des Tiegels abgezogen giebt das Gewicht

---

\*) Das Bleioxyd muß vor dem Gebrauche ausgeglüht werden und ist nach dem Erhitzen in das Gefäß noch warm einzufüllen, und um jede Spur von Feuchtigkeit zu vermeiden hierauf in einem Exsiccator aufzubewahren.

des vorhanden gewesenen Krystallwassers. — Die Reaction, welche bei der Zersetzung der chlorchromsauren Salze durch Bleioxyd stattfindet, läßt sich in folgender Gleichung ausdrücken. M bezeichne ein zweiwerthiges Metallatom, so ist :



1) \*) Angew. Subst. 1,8125 g; Rückst. 0,0035;

reine Subst. 1,8090 g;

gefunden : 1,9905 BaCrO<sub>4</sub>, enth. 0,7886 CrO<sub>3</sub>;

1,1214 AgCl, " 0,27720 Cl;

0,4625 Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, " 0,0999 Mg;

2) angew. Subst. 0,530 g; Rückst. 0;

gefunden : 0,5770 g BaCrO<sub>4</sub>, enth. 0,229 CrO<sub>3</sub>;

0,33125 AgCl, " 0,08207 Cl;

0,1305 Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, " 0,02188 Mg.

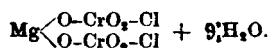
Wasserbestimmung desselben Salzes \*\*).

	1.		2.
Angew. Subst.		0,6443	0,736
Gesamtgew. d. Tgls. vor d. Erhitzen		19,2443	32,6575
" " " nach " "		19,0138	32,3970
Verlust an Wasser		0,2305	0,2605.
	Gefunden		Berechnet für MgCr <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> + 9H <sub>2</sub> O
	1	2	
CrO <sub>3</sub>	43,595	43,225	43,861
Cl	15,323	15,485	15,508
Mg	5,522	5,318	5,024
H <sub>2</sub> O	35,684	35,775	35,607
	100,124	99,608	100,0.

\*) Bei allen in der Arbeit vorkommenden Berechnungen sind die gewöhnlich gebrauchten Atomgewichtszahlen verwendet worden. Ba = 137, Sr = 87,5, Ca = 40, Mg = 24, Zn = 65, Co und Ni = 59, Na = 23, Cr = 52,4, Cl = 35,5 und O = 16. Dieselben sind zwar etwas zu groß, da in Wirklichkeit O = 15,96 ist, indessen alle ungefähr im gleichen Verhältnisse.

\*\*) Zu den Wasserbestimmungen wurden in den meisten Fällen verschiedene Portionen von verschiedenen Präparaten der Salze verwendet, woher die zuweilen nicht völlige Uebereinstimmung mit den aus dem Verlust berechneten Mengen Krystallwasser zu erklären ist.

Nach den Ergebnissen dieser Analysen ist vorliegender Körper das Magnesiumsalz der Chlorchromsäure und demnach seine Constitutionsformel diese :



## II. Nickel- und Kobaltchlorochromat.

*Darstellung.* — Werden die chemisch reinen kohlen-sauren Salze dieser Metalle mit einer auf normales chrom-saures Nickel- und Kobaltsalz berechneten Menge Chrom-säure \*) vermenget und nur so viel Wasser hinzugefügt, daß eine ziemlich concentrirte Lösung der Chromsalze entsteht, so bildet sich bei Zusatz von Chromacichlorid unter allmähigem Dickflüssigerwerden der Lösung ein Krystallbrei, in welchem nach Zusatz der berechneten Menge von Chromoxychlorid nur noch schwierig mit einem Glasstabe herumgerührt werden kann. Es ist daher nicht einmal nöthig das Chromacichlorid abzumessen, da das Auftreten des Krystallbreis ein sehr sicheres Zeichen für die genügende Menge desselben ist. Wird die so erhaltene Krystallmasse in wenig Wasser wieder aufgelöst, so erhält man bei langsamem Auskrystallisiren der Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure oft kleine gut ausgebildete Krystalle, die wie kleine tafelförmige Schuppen auf einander sitzen. Da diese Krystalle nur durch vollständiges Zerdrücken von der Mutterlauge befreit werden können, wobei von der Substanz viel verloren geht, so sind die nur krystallinischen Massen, die auch besonders leicht bei raschem Abkühlen der weniger concentrirten Lösung der Salze erhalten werden können, den größeren Krystallen bei der quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung dieser Körper vorzuziehen.

---

\*) Ein Ueberschuß schadet nichts.



*Eigenschaften.* — Nickelchlorochromat und Kobaltchlorochromat sind in ihren Eigenschaften sich eben so ähnlich wie die meisten übrigen Salze dieser zwei Metalle. Ihre Farbe ist das den Chlorochromaten eigenthümliche dunkel Orange-gelb, zu welchem sich beim Nickelsalz ein grünliches, beim Kobaltsalz ein bläuliches Farbenspiel gesellt. Ihre große Neigung, Wasser aus der Atmosphäre aufzunehmen und zu zerfließen, ist für die quantitative Bestimmung ihrer Bestandtheile eine eben so unangenehme Eigenschaft, wie der Verlust desselben bei zu langem Liegen über Schwefelsäure. Hierbei geht das chlorchromsaure Nickel, welches in vier Wochen fünf Molekeln Krystallwasser zu verlieren scheint, unter Zusammensintern der Substanz und Farbenveränderung in einen mattglänzenden graugrünligen Körper über, während das chlorchromsaure Kobalt sieben und eine halbe Molekel Krystallwasser einzubüßen scheint und zu einer graublauen, metallisch glänzenden Masse zusammensintert. Da ich den Verlust nur durch Wägen bestimmte, so kann ich keine bestimmteren Angaben machen, indem möglicherweise auch Chromoxychlorid verloren gegangen sein kann, was ich allerdings nicht beobachtet habe. Beide Salzé können aus einer ziemlich concentrirten Lösung von fester Chromsäure in gewöhnlicher reiner Salzsäure umkrystallisirt werden und zwar, wenn eine Kältemischung angewendet wird, in einem Zeitraum von einer halben Stunde. Das Nickelsalz schmilzt bei ungefähr 46 bis 48° C., das Kobaltsalz dagegen schon bei nahe 40° C., ohne Zersetzung zu erleiden im Krystallwasser; beide erstarren beim Erkalten, wenn sie nicht höher erhitzt worden sind, wieder krystallinisch. Während das Kobaltchlorochromat einen niedrigeren Schmelzpunkt hat als das Nickelsalz, kann es, ohne das Krystallwasser unter Chlorentwicklung zu verlieren, über 24° C. höher erhitzt werden, als das letztere, welches schon bei 90° C. sich zu zersetzen anfängt. Auf

einem Platinblech vorsichtig erhitzt schmelzen die Salze sehr schnell zu einer dunkelrothen dünnen Flüssigkeit, welche bald darauf Ströme von Chromoxychlorid ausstößt, indem unter sehr heftigem Aufkochen eine sehr spröde, grünlichgraue oder dunkler graue, voluminöse, metallisch glänzende Masse als Rückstand auf dem Blech bleibt. Concentrirtes Ammoniak bringt ganz dieselbe Reaction hervor, wie sie bereits beim Magnesiumsalze näher erörtert worden ist; bei einem großen Ueberschufs desselben entstehen unlösliche, misfarbige, blätterartige, graue, metallisch aussehende Körperchen.

*Analyse.* — Etwa ein bis zwei Gramm dieser Körper auf Thonplatten im Exsiccator vollständig getrocknet, wurden in der oben beschriebenen Weise abgewogen, hierauf in einem Silbertiegel mit chlorfreier, frisch bereiteter Kalilauge abgedampft und in derselben Weise geschmolzen, wobei ein großer Ueberschufs von Kali vermieden werden muß. Das so erhaltene Nickel- oder Kobaltoxydul wurde aus dem Tiegel vorsichtig mit heißem destillirten Wasser herausgespült, mehrere Male unter Decantiren mit destillirtem Wasser aufgekocht, abfiltrirt, gut ausgewaschen, getrocknet, im bedeckten Porcellantiegel geglüht und gewogen, nachdem das Filter sorgfältig von dem Niederschlage befreit und seine Asche zu dem Inhalt des Tiegels hinzugefügt worden war. Da jedoch die Bestimmung des Kobaltoxyduls in dieser Weise ausgeführt keine befriedigenden Resultate liefert, so verwandelte ich dasselbe durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure in schwefelsaures Kobaltoxydul und rauchte die überschüssige Säure langsam ab. Nachdem das Gewicht des hierauf schwach geglühten Tiegels nach der zweiten Wägung constant blieb, wurde aus der erhaltenen Menge das Kobalt selbst berechnet, ebenso wurde aus dem Nickeloxydul das Nickel, welches im Salze enthalten war, bestimmt. Das Filtrat, welches alle Chromsäure als chromsaures Kalium und das Chlor als

Chlorkalium enthielt, wurde mit reiner verdünnter Salpetersäure fast neutral gemacht und Essigsäure nebst etwas essigsaurem Ammonium zugefügt, worauf es kochend mit chlorfreiem salpetersauren Baryt zur Ausfällung der Chromsäure behandelt wurde. In dem jetzt farblosen Filtrate wurde das Chlor mit salpetersaurer Silberlösung kochend gefällt und bestimmt. Der Krystallwassergehalt wurde in derselben Weise wie bei den übrigen Salzen mit Bleioxyd ermittelt. — Die Resultate, welche ich bei der Ausführung der beiden Analysen von jedem Körper, zu welchem je zwei verschiedene Präparate gewählt wurden, erhielt, sind folgende.

*Nickelsalz.*

1. Angew. Substanz 1,025 g, Rückstand 0.  
 Gefunden : 0,1445 NiO, enth. 0,11357 Ni;  
 0,5945 AgCl, „ 0,14684 Cl;  
 1,0405 BaCrO<sub>4</sub>, „ 0,41224 CrO<sub>3</sub>;

Wasserbestimmung desselben Salzes.

Angew. Substanz 0,850 g.	
Gesammtgew. d. Tgl. vor d. Glühen	27,8525 g
„ „ „ nach „ „	27,5580 g
Verlust an Wasser	0,2945 g.

2. Angew. Substanz 0,646 g, Rückstand 0,0020;  
 reine „ 0,6440 g.  
 Gefunden : 0,0970 NiO, enth. 0,0763 Ni;  
 0,3710 AgCl, „ 0,091637 Cl;  
 0,6560 BaCrO<sub>4</sub>, „ 0,259907 CrO<sub>3</sub>.

*Wasserbestimmung.*

Angew. Substanz 0,5325 g.	
Gesammtgew. d. Tgl. vor d. Glühen	19,6765 g
„ „ „ nach „ „	19,4985 g
Verlust an Wasser	0,178 g.

Berechnet für		Gefunden	
$\text{NiCr}_2\text{O}_6\text{Cl}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$		1.	2.
Ni	11,972	11,080	11,847
Cl	14,407	14,326	14,230
CrO <sub>3</sub>	40,746	40,203	40,898
H <sub>2</sub> O	32,875	34,647	33,427
	100,000	100,256	100,402.

*Kobaltsalz.*

1. Angew. Substanz 1,067 g, kein Rückstand.  
 Gefunden : 0,8445  $\text{CoSO}_4$ , enth. 0,18178 Co;  
 0,5885  $\text{AgCl}$ , „ 0,14412 Cl;  
 1,1075  $\text{BaCrO}_4$ , „ 0,48879  $\text{CrO}_3$ .

*Wasserbestimmung.*

Angew. Substanz 1,0485 g.  
 Gesamttgew. d. Tgls. vor dem Glühen 24,545 g  
 „ „ „ nach „ „ 24,200 g  
 Verlust an Wasser 0,345 g.

2. Angew. Substanz 1,489 g, kein Rückstand.  
 Gefunden : 0,4955  $\text{CoSO}_4$ , enth. 0,1885 Co;  
 0,8145  $\text{AgCl}$ , „ 0,20118 Cl;  
 1,545  $\text{BaCrO}_4$ , „ 0,61213  $\text{CrO}_3$ .

*Wasserbestimmung.*

Angew. Substanz 0,9225 g.  
 Gesamttgew. d. Tgl. vor d. Glühen 21,7165 g  
 „ „ „ nach „ „ 21,4120 g  
 Verlust an Wasser 0,3045 g.

	Berechnet für $\text{CoCr}_2\text{O}_8\text{Cl}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		1.	2.
Co	11,972	12,288	12,648
Cl	14,404	13,507	13,511
$\text{CrO}_3$	40,746	41,123	41,109
$\text{H}_2\text{O}$	82,875	82,904	83,008
	100,000	99,822	100,276.

Außer diesen Analysen sind noch folgende Bestimmungen gemacht worden :

*Nickelsalz.*

- Angew. Substanz 0,6355 g nach Abzug des Rückstandes.  
 Gefunden : 0,867  $\text{AgCl}$ , enth. 0,09040 Cl oder 14,22 pC. Cl.

*Wasserbestimmung.*

Angew. Substanz 0,4515 g.  
 Gesamttgew. d. Tgl. vor d. Glühen 19,8495 g  
 „ „ „ nach „ „ 19,6985 g  
 Verlust an Wasser 0,1510 g  
 oder 84,444 pC.

*Kobaltsalz.*

- Angew. Substanz 1,0070 g (reine Substanz).  
 Gefunden : 0,590  $\text{AgCl}$ , enth. 0,14573 Cl oder 14,28 pC. Cl.

*Chlorchromsaures Zink.*

*Darstellung.* — Bringt man eine abgewogene Menge kohlsauren Zinks, welche durch Ausfällen einer Lösung von reinem Zinkvitriol mit reiner Sodalösung und gutes Auswaschen des Niederschlags des basischen kohlsauren Salzes bereitet wurde, mit einer concentrirten wässerigen Lösung von fester Chromsäure zusammen und setzt, nachdem das heftige Aufschäumen der Mischung vorüber ist, die berechnete Menge Chromacichlorid hinzu, so wird eine vollkommen klare rothgelbe Lösung erhalten, die sich auch nach längerem Stehen im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr schwierig in eine krystallinische Masse verwandelt. Wird dagegen die Lösung in der Porcellanschale, in welcher alle die angegebenen Operationen vorzunehmen sind, auf dem Wasserbade möglichst eingedampft, so krystallisirt die Lösung, wenn die Schale in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz gestellt wird, in kurzer Zeit in der gleichen Weise wie das Magnesiumsalz aus. Je nach der Concentration der Mutterlauge sind die erhaltenen Präparate aus größeren oder kleineren Kryställchen zusammengesetzt und heller oder dunkler gefärbt. Da die Mutterlauge namentlich im letzteren Falle sehr schwer selbst auf den sehr absorptionsfähigen Fayenceplatten vollständig wegzubringen ist, so ist es rathsam, vor der Anwendung der Kältemischung die Art der Krystallisation der eingedampften Lösung im Uhrschildchen zu beobachten. Die erhaltenen Krystallkuchen müssen sehr schnell zwischen den Platten mechanisch zerkleinert werden und auf denselben in einem gut schließenden Exsiccator, welcher an einem Ort, wo die Temperatur möglichst niedrig ist, im Sommer z. B. im Keller, über Schwefelsäure gebracht und 4 bis 6 Tage lang unter Umwenden der Substanz und Erneuern der mit Mutterlauge gesättigten Trockenplatten aufbewahrt werden.

*Eigenschaften.* — Das auf obige Weise erhaltene Salz besteht aus dünnplattigen oder prismenartigen, dicht aneinander gelagerten Kryställchen von röthlich hellgelber, oft matter Farbe. An der Luft zerfließen sie so schnell wie Chlorcalcium zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die Wasser schön orange färbt. Werden einige Proben dieser Substanz in einem Glasröhrchen vorsichtig erhitzt, so schmilzt die Masse sogleich, und bald darauf beschlagen die inneren Wände des Röhrchens mit Wassertröpfchen, während vollständige Zersetzung unter lebhafter Entwicklung von Chromoxychlorid und Aufkochen stattfindet. Auf dem Platinblech bleibt, wenn dasselbe stark erhitzt wird, unter den gleichen Erscheinungen eine gräuliche, spröde, voluminöse Masse zurück, die in Wasser gebracht zum kleineren Theile löslich ist. Da die Lösung gelb ist, so muß noch etwas nicht reducirte Chromsäure vorhanden sein. Das in der Lösung noch nachweisbare Chlor kann sich nur als Chlorzink oder Chromchlorid in derselben befinden. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei ungefähr  $37,5^{\circ}$  C.; erst bei fast  $100^{\circ}$  C. fängt dasselbe an unter Chlorentwicklung einen Theil des Krystallwassers zu verlieren, bei  $165^{\circ}$  C. findet eine sehr heftige Entwicklung desselben unter Aufschäumen der geschmolzenen Masse statt. Bleioxyd und angefeuchtetes Zinkchlorochromat geben ebenfalls eine sehr heftige Chlorentwicklung; aus diesem Grunde ist bei der Wasserbestimmung jede Spur von Feuchtigkeit zu vermeiden. Bei längerem Aufbewahren selbst in gut schließenden Glasgefäßen kann man eine Art von Zerfließen und eine Bildung von einzelnen, dem Kaliumchlorochromate vollständig ähnlichen, größeren Krystallen beobachten, namentlich wenn einzelne Stellen der Gefäßwandung auf kurze Zeit einem Wärme ausstrahlenden Körper ausgesetzt werden.

*Analyse.* — Die quantitative Bestimmung der Bestandtheile dieses Körpers kann in ganz gleicher Weise wie bei

dem Nickel- und Kobaltsalze ausgeführt werden; anstatt Kalilauge ist jedoch ein Gemisch von  $\frac{1}{3}$  Salpeter und  $\frac{2}{3}$  Soda anzuwenden. Da nach Abfiltriren des Zinkoxyds die Lösung mit verdünnter reiner Salpetersäure neutralisirt werden muß, so ist bei dieser Operation besonders auf den tropfenweisen Zusatz der Säure zu achten.

1. Angew. Substanz 0,8575 g.

Gefunden : 0,4910 AgCl, enth. 0,1213 Cl;  
 0,1385 ZnO, „ 0,1111 Zn;  
 0,8553 BaCrO<sub>4</sub>, „ 0,3389 CrO<sub>3</sub>.

*Wasserbestimmung.*

Angew. Substanz 0,6355 g.

Gesammtgew. d. Tgls. vor dem Glühen 21,6280 g  
 „ „ „ nach „ „ 21,4170 g  
 Wasserverlust 0,2110 g.

2. Angew. Substanz 1,3790 g.

Gefunden : 0,7965 AgCl, enth. 0,1967 Cl;  
 0,2205 ZnO, „ 0,1769 Zn;  
 1,3875 BaCrO<sub>4</sub>, „ 0,5498 CrO<sub>3</sub>.

*Wasserbestimmung.*

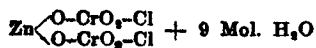
Angew. Substanz 1,0055 g.

Gesammtgew. d. Tgls. vor dem Glühen 26,4275 g  
 „ „ „ nach „ „ 26,0925 g  
 Verlust an H<sub>2</sub>O 0,3350 g.

	Berechnet für ZnCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> + 9H <sub>2</sub> O	Gefunden	
		1.	2.
Cl	14,234	14,143	14,266
Zn	13,039	12,971	12,829
CrO <sub>3</sub>	40,256	39,518	39,872
H <sub>2</sub> O	<u>32,471</u>	<u>33,202*)</u>	<u>33,367*)</u>
	100,000	99,834	100,334.

Demnach kommt diesem Körper als Ausdruck seiner Constitution die Formel

\*) Das zur Wasserbestimmung verwendete Salz war wahrscheinlich nicht trocken genug.



zu.

*Chlorchromsaures Natrium.*

Da die Reindarstellung des chlorchromsauren Natriums sehr leicht mislingt, so vermute ich, dafs dieser Umstand Peligot hauptsächlich abgehalten hat, die Bedingungen der Darstellungsweise dieses Körpers eingehender auf experimentellem Wege festzustellen. Weder eine Analyse dieses Salzes noch irgend welche Angaben über die Eigenschaften des Natriumchlorochromats sind in seiner Abhandlung zu finden.

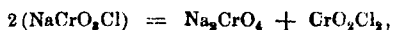
*Darstellung.* — Eine abgewogene Menge reiner krystallisirter Soda wird mit der zur Bildung von chromsaurem Natrium erforderlichen Quantität fester Chromsäure \*) in einer Porcellanschale vermengt und nur so viel destillirtes Wasser nach und nach hinzugefügt, dafs eine ziemlich concentrirte Lösung von chromsaurem Salz entsteht. War die Auflösung des kohlen-sauren Salzes in der Wärme vorgenommen worden, so mufs die Lösung erst etwas erkalten, bevor die ebenfalls abgemessene Menge von Chromacichlorid unter fortwährendem Umrühren der Flüssigkeit zugesetzt wird. Die Temperatur, welche das nach Verlauf von 6 bis 10 Tagen über Schwefelsäure im Exsiccator auskrystallisirende Salz, ohne sich zu zersetzen, vertragen kann, liegt bedeutend unter dem Siedepunkte des Wassers. Bei der Siedetemperatur desselben werden in der Lösung des Salzes sofort kleine, glänzende, weifse, hohle, vierseitige Pyramiden von Chlor-natrium ausgeschieden. Dieselben können nur sehr schwierig durch Zusatz von mehr fester Chromsäure und Wasser und schwaches Erwärmen der Lösung wieder beseitigt werden.

---

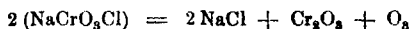
\*) Ein nicht allzugrofses Ueberschufs von Chromsäure schadet nichts, ist sogar erwünscht.



*Eigenschaften.* — Das Natriumchlorochromat stellt, wenn es langsam aus seiner dunkel gelbrothen Lösung über Schwefelsäure im Exsiccator auskrystallisirt, gut ausgebildete, harte, das Licht in herrlichster Farbenpracht brechende, dunkel rothgelbe, dicht aneinander lagernde Prismen dar. Die Mutterlauge ist selbst auf den Trockenplatten nur schwierig zu entfernen; werden die Krystalle gut zerdrückt und längere Zeit zwischen den Platten liegen gelassen, so entsteht eine amorphe gelbe Masse, die sich beim Aufbewahren in einem schlecht verschlossenen Gefäße wieder dunkler färbt. Wahrscheinlich liegt der Grund dieser Erscheinung in der Aufnahme und dem Verlust an Krystallwasser. Das Salz schmilzt bei der Temperatur der Handwärme und giebt erst bei ungefähr 110° C. unter Chlorverlust Krystallwasser ab. Es hat demnach dieses Salz in Bezug auf seine Eigenschaften sehr große Aehnlichkeit mit dem chromsauren Natrium. Auf dem Platinblech schmilzt es bei vorsichtigem Erhitzen anfangs zu einer leicht beweglichen dunkeln Flüssigkeit, welche unter heftigem Aufschäumen Chromoxychlorid ausstößt und eine grüne, weiß gesprenkelte Masse, die sich in Wasser zum größten Theil leicht mit gelber Farbe löst und noch sehr viel Chlor enthält, zurückläßt. Die Zersetzung scheint daher theils nach der Formel :



theils nach der anderen Formel :



vor sich zu gehen.

*Analyse.* — Die gut getrocknete Substanz wurde in der bei den übrigen Analysen bereits angegebenen Weise abgewogen und die Auflösung derselben in einer etwas destillirtes Wasser enthaltenden Porcellanschale vorgenommen. Ein etwa in Wasser unlöslicher Rückstand wurde durch Filtriren der Lösung entfernt und im Filtrat die Chromsäure unter Zusatz

von etwas Essigsäure und essigsauerm Ammonium durch reines, chlorfreies, salpetersaures Baryum gefällt. Zu der jetzt farblosen Lösung wurde reine Schwefelsäure gesetzt, um das überschüssige Baryumsalz auszufällen. Nachdem dies geschehen, konnte das Filtrat des schwefelsauren Barytniederschlags zur Bestimmung des Chlorgehalts mit salpetersaurem Silber versetzt werden. Hierauf wurde nach Ausfällung des überschüssigen Silbers mittelst reiner Salzsäure die filtrirte Flüssigkeit zuerst in einer Porcellanschale eingedampft und hierauf das breiartige Gemisch von Chlornatrium und schwefelsaurem Natrium in einem Platintiegel zur Trockne gebracht. Vor dem Glühen des Platintiegels wurden einige Tropfen Schwefelsäure in den Tiegel gebracht und die überschüssige Schwefelsäure und Salzsäure durch vorsichtiges Abrauchen entfernt.

1) Angew. Subst. 0,8725 g ;

gefunden :	1,1370 BaCrO <sub>4</sub> ,	enth. 0,4487 CrO <sub>3</sub> ;
	0,6210 AgCl,	„ 0,1534 Cl ;
	0,3113 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,	„ 0,1009 Na.

*Wasserbestimmung.*

Angew. Subst.	0,6590 g
Gesammtgew. d. Tgls v. d. Glühen	24,344 g
„ „ „ nach d. „	24,2164 g
Verlust an Wasser	0,1286 g.

2) Angew. Subst. 0,8070 g ;

gefunden :	1,2013 BaCrO <sub>4</sub> ,	enth. 0,4748 CrO <sub>3</sub> ;
	0,5715 AgCl,	„ 0,1412 Cl ;
	0,3043 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,	„ 0,0986 Na.

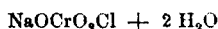
*Wasserbestimmung.*

Angew. Subst.	0,7515 g
Gesammtgew. d. Tgls v. d. Glühen	26,0515 g
„ „ „ nach d. „	25,9050 g
Verlust an Wasser	0,1465 g

Zwei andere Analysen eines später dargestellten Präparats ergaben für den Gehalt an Wasser folgende Zahlen :

Angew. Subst.		3.	4.		
		0,7775 g	0,6785 g		
Gesammtgew. d. Tgls v. d. Glühen		25,6280 g	25,8850 g		
"    "    " nach d. "		25,4825 g	25,7615 g		
Verlust an Wasser		0,1455 g	0,1235 g		
	Berechnet für	Gefunden			
	$\text{NaOCrO}_2\text{Cl} + 2 \text{H}_2\text{O}$				
		1.	2.		
$\text{CrO}_3$	51,50	51,430	50,883		
Cl	18,22	17,580	17,491		
Na	11,80	11,560	12,216		
	81,52	80,570	80,590.		
	Berechnet	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
$\text{H}_2\text{O}$	18,48	19,514	18,203	19,507	18,713.

Nach obigen Zahlenverhältnissen der procentischen Zusammensetzung der Bestandtheile des vorliegenden Salzes kommt letzterem die Formel :



zu.

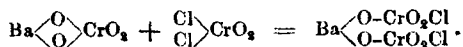
Ganz verschieden von der aller dieser bis jetzt beschriebenen Salze ist die Darstellungsweise der chlorchromsauren Salze der Baryumgruppe, welche ich dem jetzt folgenden zweiten Theile vorbehalten habe.

### Chlorchromsaures Baryum.

#### I.

Bringt man chromsauren Baryt, der mit Eisessig in einer Reibschale zu einer gelben milchartigen Flüssigkeit zerrieben ist, mit Chromoxychlorid zusammen, so findet in den ersten Augenblicken gar keine Reaction statt; erst wenn das Kölbchen, in welchem die beiden Flüssigkeiten zusammengbracht werden, bewegt wird, so dafs eine Mischung des Inhalts stattfindet, nimmt man eine Einwirkung wahr, die bald so heftig wird, dafs die Wände des Gefäßes sehr heifs werden und

kaum noch mit der bloßen Hand berührt werden können. Die gelbe Milch verwandelt sich in eine braunrothgelbe Masse, welche mit Ausnahme eines kleinen Rückstands, der oft von schwer löslichem, nicht ganz fein gepulvertem chromsauren Baryt herrührt, in einer Lösung von fester Chromsäure in Eisessig löslich ist. Zu viel Eisessig zersetzt die Masse selbst bei Gegenwart von Chromoxychlorid in ein Gemisch von chromsaurem und zweifach-chromsaurem Baryt mit Chlorbaryum. Dieselbe Zersetzung führt auch eine nicht sehr viel höhere Temperatur, als die des siedenden Wassers ist, herbei. Nimmt man nur so viel Eisessig als zur vollständigen Lösung des chromsauren Baryts in Chromoxychlorid nöthig ist, so erstarrt die breiartige Masse zu einem dicken Klumpen, der nur aus dem Gefäße herausgenommen werden kann, wenn dasselbe zerschlagen wird. Derselbe wird mit einem Spatel zerdrückt und auf Fayenceplatten ausgebreitet in einem Exsiccator über Schwefelsäure und Kalilauge längere Zeit liegen gelassen, um die Mutterlauge und den Eisessig zu entfernen. Schon nach 24 Stunden hat sich die braunschwarze Masse in einen schön orangegelben Körper verwandelt, der aus sehr kleinen krystallinischen Blättchen besteht. — Der zur Bildung dieses Salzes führende chemische Proceß wird wahrscheinlich durch folgende Gleichung ausgedrückt :



*Eigenschaften.* — Das Salz, von schön orangegelber Farbe, stellt eine zuweilen kleinblättrige, krystallinische Masse dar. Während des Trockenwerdens zersetzt es sich so beträchtlich, daß es mir nie gelungen ist, eine annähernd stimmende Analyse davon zu erhalten; es hat daher den Anschein, daß die Entfernung des Eisessigs diese Zersetzbarkeit veranlaßt. Auch in dem Falle, daß derselbe mit der Mutterlauge zugleich nur zum Theil entfernt wird, läßt sich die Substanz zu einer genauen Analyse nicht verwenden, weil man keinen

Anhaltspunkt hat, wie weit der Eisessig entfernt werden kann, ohne dafs eine Zersetzung stattfindet, und die feinblättrige Masse die Mutterlauge sehr lange zurückhält. Wird bei der Darstellung dieses Körpers eine dünnflüssige Eisessiglösung hergestellt, so setzen sich an die Wände des Kölbchens weifse Körperchen, welche aus Chlorbaryum bestehen, an. In wenig Wasser löst sich das Präparat anfangs gänzlich auf, aber nach kurzer Zeit trübt sich die schön rothgelbe Lösung in Folge der Abscheidung von chromsaurem Baryt; letztere wird durch erhöhte Temperatur beträchtlich befördert und durch Zusatz von viel Wasser oder einigen Tropfen Ammoniak bis zur vollständigen Ausfällung alles Baryums als chromsaurer Baryt gebracht. Auf dem Platinblech erleidet das Salz schon bei sehr gelindem Erwärmen durchgreifende Zersetzung; indem Chromoxychloriddämpfe entweichen und Geruch nach Chlor auftritt, bleibt ein milchfarbiger, grünlichgelber, in Wasser fast ganz unlöslicher Rückstand übrig, der Chlorbaryum, chromsauren Baryt und reducirte Chromsäure enthält. Demnach findet dieselbe Zersetzung wie bei dem Natriumsalze statt. Wird das Salz selbst in gut verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, so tritt ein sehr bemerkbarer Geruch nach Chlor auf. An der Luft wird es feucht und zerfließt. Durch Waschen mit Eisessig wird es nach und nach in Chlorbaryum verwandelt und der Eisessig färbt sich dabei gelb. Alkohol reducirt unter heftigem Zischen die Chromsäure des Salzes; dieselbe wird auch schon zum Theil reducirt, wenn die salzsaure Lösung dieser Substanz heifs durch ein Papierfilter gegossen wird.

Zur Abscheidung des Baryumchromats wurde die Lösung des Salzes mit einem kleinen Ueberschufs von Ammoniak einige Zeit in gelinder Wärme digerirt, im Filtrat das Chlor und nach Ausfällung des überschüssigen Silbers der Rest der Chromsäure reducirt und als Oxyd gewogen.

Die Analysen ergaben aber solche Resultate, dafs aus denselben für die Existenz des wasserfreien *reinen* chlorchromsauren Baryums keine Stütze hervorgeht, weshalb ich es unterlassen will, dieselben zu veröffentlichen.

## II.

Wird oben beschriebenes Gemisch von chlorchromsaurem Baryum, chromsaurem Baryum und Chlorbaryum, als welches das unreine Baryumchlorochromat betrachtet werden kann, mit einer Auflösung von fester Chromsäure in Eisessig behandelt und die Schale, in welcher die Operation am zweckmäßigsten vorgenommen wird, auf dem Wasserbade mäßig erwärmt, so krystallisirt nach Zusatz einer concentrirten wässerigen Chromsäurelösung \*) im Verlauf einiger Tage über Schwefelsäure oder Chlorcalcium und Kali im Exsiccator ein Salz aus der ganz dunkelrothgelben Flüssigkeit in gut ausgebildeten, vollkommen durchsichtigen grossen Krystallen, die oft die Oberfläche der Flüssigkeit wie eine Eisdecke bedecken, aus. Da sich die Mutterlauge von der Oberfläche der Krystalle vollständig abzieht, so sind diese Platten sehr oft auf der oberen Seite, die dem Einflusse der trockenen Atmosphäre ausgesetzt ist, mattgelb und undurchsichtig.

*Eigenschaften.* — Von allen bis jetzt dargestellten Salzen der Chlorchromsäure liefert das vorliegende Salz die schönsten und grössten Krystalle \*\*). Leider sind dieselben aber, da

---

\*) Auf ungefähr 10 g  $BaCrO_4$ , welche zur Darstellung des Präparats verwendet werden, ist von dieser Auflösung ein gewöhnliches Uhrgläschen voll anzuwenden.

\*\*\*) Mehrmals erhielt ich Tafeln von mehr als 1 bis 2 cm Länge und 1 mm Dicke, die aber an der Luft ebenfalls trüb und undurchsichtig wurden.

sie Eisessig an Stelle von Krystallwasser enthalten, auch die unbeständigsten. Trockene Luft und gesättigte Eisessigatmosphäre vertragen sie eben so wenig wie zu feuchte Luft. Im ersteren Falle entweicht eine flüchtige Chromverbindung, was am leichtesten beobachtet werden kann, wenn einige mit Seidenpapier abgepresste Krystalle in einen kleinen Exsiccator oder in ein Röhrchen gebracht werden, in welchem sich weisses Chlorcalcium und eine künstliche Eisessigatmosphäre befindet. In einigen Tagen setzt sich entweder an den Wänden des Gefäßes oder auf dem Chlorcalcium ein dunkel gelbrother Beschlag an, der höchst wahrscheinlich von Chromaichlorid herrührt. Einige Analysen, welche ich von auf diese Weise behandelten Substanzmengen ausführte, ergaben einen sehr bedeutenden Verlust an Chlor und Chromsäuregehalt. Es ist daher die Bestimmung des Eisessigs durch Gewichtsverlust nicht möglich. Das Krystallwasser der Krystalle, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen, was wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit an gewöhnlicher Luft schwer festzustellen ist, kann nur durch Gewichtsverlust ermittelt werden. Die abgepressten Krystalle werden sehr schnell mattgelb und undurchsichtig, während die von der Mutterlauge nur unvollständig befreiten Platten sich in einem verschlossenen Gefäße sehr gut aufbewahren lassen. Die Ursache, warum dieses merkwürdige Salz in ganz trockener Atmosphäre so unbeständig ist, liegt meiner Ansicht nach daran, daß ihm das Krystallwasser über Schwefelsäure oder Chlorcalcium entzogen wird und dadurch eine solche Zersetzung dieses Körpers stattfindet, daß der Krystalleisessig sich zugleich mit Chromoxychlorid verflüchtigen kann. Wie die Gegenwart von Wasser die Bedingung der Bildung dieses Salzes ist, so ist das Entziehen und Fehlen desselben die Ursache des Zerfalls seiner Molekel. Hierin verhalten sich überhaupt die Chlorochromate der Baryumgruppe vollständig analog,

denn vergebens habe ich mich bemüht, die wasserfreien Salze des Strontiums und Calciums darzustellen. — Durch einen zu grossen Zusatz von Wasser wird eine dem Ueberschuss proportionale Menge Salz zerstört. Die Vertretung des Krystallwassers durch Eisessig ist bis jetzt in dieser Art noch nicht bekannt gewesen. Gegen Wasser verhält sich das krystallisirte Baryumchlorochromat wie das amorphe unreine Salz; ersteres kann jedoch eine gröfsere Menge desselben vertragen, ohne zersetzt zu werden, als letzteres. In diesem Falle und auch wenn zu der Lösung desselben verdünnte Salzsäure gesetzt und hierauf auf dem Wasserbade erwärmt wird, erhält man nur sehr dünne, starkglänzende tobackfarbige kleine Blättchen, die sich verhältnifsmäfsig leichter von der Mutterlauge befreien lassen, als die gröfseren, tafelförmigen, dicht aneinander liegenden Krystalle, weil zwischen den Lamellen derselben Mutterlauge eingeschlossen bleibt. In gewöhnliche Kali- oder Natronlauge oder auch in Sodalösung geworfen rotiren die Krystalle so lange bis sie vollständig zersetzt sind auf der Oberfläche dieser Flüssigkeiten. — Zur Nachweisung des Krystallwassers können nur die undurchsichtigen gelben, nicht mehr nach Eisessig riechenden Krystalle verwendet werden. Werden diese in einem kleinen Glasröhrchen erhitzt, so beschlagen die inneren Wandungen desselben mit kleinen Wassertröpfchen, wobei Ströme von Chromoxychlorid entweichen. Dasselbe tritt auch auf, wenn die Eisessigkrystalle auf einem Platinblech erhitzt werden, wobei dann derselbe Rückstand bleibt wie bei dem wasserfreien amorphen Salze. — Um die Mutterlauge zwischen den Lamellen der blätterigen Krystalle zu verdrängen, versuchte ich, dieselben mit Aether zu behandeln. Durch diese Operation wurden aber die schönen orangegelben durchsichtigen Krystalle gelb und undurchsichtig, der Aether selbst mifsfarbig und durch gebildeten chromsauren Baryt getrübt. Ein Gemisch von Eis-



essig und Aether verhielt sich ebenso, löste aber noch mehr Substanz auf. Aceton verhält sich eben so lösend wie Eisessig, Benzol dagegen vermischte sich gar nicht mit der Mutterlauge.

*Analyse.* — Die Bestimmung der Essigsäure geschah in folgender Weise.

Die in einem Glaskasten möglichst schnell mit Seidenpapier von der anhaftenden Mutterlauge befreiten Krystalle wurden in einem geräumigen, leicht und gut schließenden Glaslöffelröhrchen abgewogen und ein Theil davon in ein Becherglas, welches circa 150 ccm destillirtes Wasser enthielt, gebracht, worauf das schnell wieder verschlossene Röhrchen zurückgewogen wurde. Die sich sogleich unter Abscheidung von etwas chromsaurem Baryt trübende gelbe Lösung wurde nach und nach unter beständigem Umrühren mit reiner, chlorfreier, titrirter Ammoniakflüssigkeit versetzt und von Zeit zu Zeit an einem feuchten Curcumapapierstreifen, der zweckmäfsig am oberen Rande des Becherglases anzubringen ist, der Neutralisationspunkt dadurch ermittelt, dafs derselbe mit einem ein Millimeter dicken Glasstäbchen nach jedem Zusatz von einigen Ammoniaktröpfen betupft wurde. Sobald die Stelle, welche mit der gelben Flüssigkeit benetzt worden war, eine deutliche momentane Bräunung zeigte, war die Neutralisation beendet.

Aufser diesem Verfahren zur Bestimmung der Essigsäure habe ich noch zwei andere Bestimmungsarten versucht, da die gewöhnliche Titrationsmethode der Essigsäure wegen der Gegenwart der Chromsäure nicht hinlänglich genaue Resultate lieferte. Dieselben beruhen auf Ueberführung der Essigsäure in eine entsprechende Menge von kohlensaurem Baryt, aus welchem sie direct und auch indirect bestimmt werden kann. Im letzteren Falle wird die wässerige Lösung des Baryumchlorochromats mit einer abgewogenen Menge reiner ausge-

glühter Soda im Ueberschufs versetzt und, nachdem der ausgeschiedene chromsaure Baryt abfiltrirt worden ist, die noch gelbe Lösung mit so viel reinem, neutralen, salpetersauren Baryum versetzt, dafs das nicht neutralisirte kohlen saure Natrium in eine entsprechende Menge kohlen sauren Baryums verwandelt wird. Jedoch hat dieses Verfahren wegen der Anwesenheit der Chromsäure seine Schwierigkeiten, indem die Niederschläge nicht leicht vollkommen rein erhalten werden können. — Die nach diesem Verfahren ausgeführten Analysen theile ich ebenfalls dem Resultate nach mit.

1) Angew. Subst. 1,0010 g;

gefunden : 0,3690 BaCrO<sub>4</sub>, enth. 0,1995 Ba und 0,1462 CrO<sub>3</sub>;  
0,4205 AgCl, „ 0,1039 Cl.

*Bestimmung der überschüssigen Chromsäure.*

Gefunden : 0,1084 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entspr. 0,14265 CrO<sub>3</sub>;

Gefundene Chromsäure also im Ganzen 0,2888.

*Berechnung des Essigsäuregehalts.*

Zur Neutralisation wurden verbraucht :

11,50 ccm normal NH<sub>3</sub> = 0,1955 g NH<sub>3</sub>;

davon von gefundenem Chlor = 0,10386 g = 0,04688 NH<sub>3</sub>;

„ „ überschüss. CrO<sub>3</sub> = 0,14265 g = 0,0483 „

Essigsäure = 0,1955 g NH<sub>3</sub> - (0,04688 + 0,0483)

= 0,1004 g NH<sub>3</sub>;

0,1004 g NH<sub>3</sub> entsprechen 0,35435 Essigsäure.

2) Angew. Subst. 1,0080 g;

gefunden : 0,3775 BaCrO<sub>4</sub>, enth. 0,2041 Ba und 0,1506 CrO<sub>3</sub>;  
0,4295 AgCl, „ 0,1061 Cl.

*Ueberschufs von Chromsäure.*

Gefunden : 0,1119 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entsprechend 0,1472 CrO<sub>3</sub>.

*Berechnung der Essigsäure.*

Zur Neutralisation wurden verbraucht :

11,7 ccm (normal) NH<sub>3</sub>, entsprechend 0,1989 g NH<sub>3</sub>;

davon von gefundenem Chlor = 0,1061 g, verbraucht 0,05108;

„ „ überschüss. CrO<sub>3</sub> = 0,1472 g, „ 0,04984;

Essigsäure = 0,1989 g NH<sub>3</sub> - (0,05108 + 0,04984)

= 0,0988 g NH<sub>3</sub>;

0,0988 g NH<sub>3</sub> = 0,34876 Acet.

	Berechnet für $\text{BaCr}_2\text{O}_6\text{Cl}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		1.	2.
Ba	20,00	19,938	20,245
Cl	10,37	10,375	10,523
CrO <sub>3</sub>	29,32	28,854	29,537
Acet.	35,05	35,399	34,598
H <sub>2</sub> O	5,26	5,433	5,102
	100,00	99,999	100,090.

Bei Analyse 3 und 4 wurde der Eisessig- und Krystallwassergehalt aus dem Gewichtsverlust bestimmt.

3. Angew. Substanz 1,1500 g.

Gefunden : 0,4360 BaCrO<sub>4</sub>, enth. 0,2358 Ba und 0,1732 CrO<sub>3</sub> ;

0,4820 AgCl, " 0,1191 Cl.

Ueberschufs an Chromsäure.

Gefunden : 0,1325 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entspr. 0,1743 CrO<sub>3</sub>.

4. Angew. Substanz 1,6805 g.

Gefunden : 0,6356 BaCrO<sub>4</sub>, enth. 0,3435 Ba und 0,2518 CrO<sub>3</sub> ;

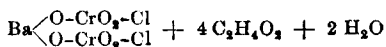
0,7110 AgCl, " 0,1756 Cl.

Ueberschufs an Chromsäure.

Gefunden : 0,1942 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entspr. 0,2555 CrO<sub>3</sub>.

	Berechnet für $\text{BaCr}_2\text{O}_6\text{Cl}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		3.	4.
Ba	20,00	20,478	20,441
Cl	10,37	10,852	10,455
CrO <sub>3</sub>	29,32	30,220	30,262
	59,69	61,046	61,158.

Aus diesen Resultaten der ausgeführten Analysen geht hervor, dafs vorliegendem Körper als chlorchromsaurem Salz des Baryums die Formel



zukommt.

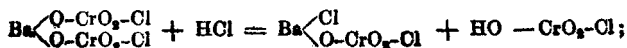
Die Resultate, welche nach den beiden anderen Bestimmungsarten der Essigsäure erhalten wurden, sind folgende :

	3.	4.
Acet.	33,304	35,033.

*Wasserfreies chlorchromsaures Chlorbaryum oder halbchlorchromsaures Baryum.*

*Darstellung.* — Wird die Mutterlauge des krystallisirten chlorchromsauren Baryums tropfenweise mit reiner concentrirter Salzsäure versetzt und auf einem kochenden Wasserbade so lange erwärmt, bis ein deutlich bemerkbarer Geruch nach Chlor auftritt, so schiefsen zu gleicher Zeit an der Oberfläche der Flüssigkeit sternförmig sich gruppirende Krystallnadelchen an. Hierauf läßt man, um eine gute Ausbeute zu bekommen, die im besten Falle kaum die Hälfte der angewandten Substanz beträgt, die Schale noch einige Zeit auf dem nicht mehr kochenden Wasserbade stehen und die Flüssigkeit hierauf in einem Exsiccator erkalten. Schon nach ein bis zwei Stunden ist das Salz vollständig in (selbst in der Mutterlauge) stark goldglänzenden prismatischen Nadelchen auskrystallisirt, welche zwischen Fayenceplatten gänzlich von der Mutterlauge befreit werden können. Die Salzsäure wird zweckmäßigerweise mit Eisessig verdünnt, um den immer bei Zusatz desselben entstehenden voluminösen Niederschlag, der zum größten Theil Chlorbaryum ist, möglichst zu vermeiden. Hat seine Bildung jedoch stattgefunden und ist derselbe beim Umrühren der Lösung nicht verschwunden, so genügt ein Zusatz von fester Chromsäure und mäßiges Erwärmen der Flüssigkeit, um denselben zu entfernen. Der Geruch des Eisessigs selbst haftet den Krystallen sehr lange an und ist nur durch wiederholtes Erneuern der Platten möglichst schnell zu vertreiben.

Der bei der Bildung dieses Salzes stattfindende chemische Proceß ist einfach zu erklären. Aus dem chlorchromsauren Baryum treibt die Salzsäure bei 100° zunächst nur ein Aequivalent Chlorchromsäure aus :



Die dadurch frei werdende Chlorchromsäure zersetzt sich wahrscheinlich zu Chromsäure, Wasser und Salzsäure, während ein kleiner Theil unter Chlorentwicklung reducirt wird. Doch ist diese Reduction nie so erheblich, dafs ich in der Mutterlauge durch Ammoniak einen Niederschlag von Chromoxydhydrat erhalten hätte.

*Eigenschaften.* — Die sehr schönen goldglänzenden Kryställchen erscheinen unter dem Mikroskop betrachtet als vermuthlich dem rhombischen System angehörende Täfelchen oder Prismen. Dieselben sind hygroskopisch, lösen sich in wenig Wasser vollständig zu einer gelben Flüssigkeit auf; auf Zusatz von mehr Wasser und beim Erwärmen scheidet sich eine Trübung von chromsaurem Baryt ab. Auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit wird die gelbe Lösung farblos. Bleibt eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit über dem Niederschlage, so rührt dieß von noch mechanisch anhaftender Chromsäure her, die nur sehr schwierig vollständig entfernt werden kann. Beim Erhitzen verschwindet der Goldglanz des Salzes und es tritt eine mehr bräunliche Farbe auf, bis es sich unter Entwicklung von Chromoxychlorid in eine graubraune amorphe Masse verwandelt, die in warmem Wasser theilweise löslich ist. Beim Aufbewahren in einem Glasstöpselgefäfs wird es feucht und läfst deutlich Chlorgeruch erkennen.

*Analyse.* — Die quantitative Bestimmung der Bestandtheile dieses Körpers ist sehr einfach. Alles Baryum fällt mit der zu bestimmenden Chromsäure auf Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak aus der wässerigen Lösung heraus. In dem so erhaltenen farblosen Filtrat wird das Chlor mit Silberlösung ausgefällt; im Falle dafs noch eine geringe gelbe Färbung vorhanden ist, die von überschüssiger Chromsäure herrührt, wird dasselbe nach Entfernung des auf Zusatz von Salzsäure ausgefallenen Chlorsilbers reducirt und das erhaltene

Chromoxyd bestimmt. Ein etwa bei der Lösung des Salzes verbliebener unlöslicher Rückstand wird mit letzterem zusammen von dem Gewicht der angewandten Substanz abgezogen. — Die Analysen, welche auf diese Weise ausgeführt wurden, ergaben folgende Zahlenwerthe für die einzelnen Bestandtheile.

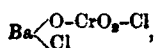
1. Angew. Substanz 1.4085 g.  
Gefunden : 1,1345 BaCrO<sub>4</sub>, enth. 0,6082 Ba und 0,4495 CrO<sub>3</sub>;  
1,2845 AgCl, " 0,3173 Cl.
2. Angew. Substanz 0,5765 g ;  
Rückstand 0,0200 g  
Ueberschüssige CrO<sub>3</sub> 0,0256 g  
0,0456 g ;

reine Substanz 0,5309 g.

- Gefunden : 0,4395 BaCrO<sub>4</sub>, enth. 0,2376 Ba und 0,1741 CrO<sub>3</sub>;  
0,4885 AgCl, " 0,12065 Cl.

	Berechnet für BaCrO <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	Gefunden	
		1. *)	2.
Ba	44,419	42,978	44,741
Cl	28,020	22,605	22,722
CrO <sub>3</sub>	<u>32,561</u>	<u>32,026</u>	<u>32,800</u>
	100,000	97,609	100,263.

Nach obigen Resultaten ist die Constitutionsformel dieses Körpers die hier angegebene



für welche der Name „chlorchromsaures Chlorbaryum“ passen dürfte.

*Chlorchromsaures Chlorbaryum mit 2 Molekeln Krystallwasser.*

Wendet man bei der Darstellung oben erwähnten Salzes nicht concentrirte, sondern verdünnte reine Salzsäure an, so

\*) Der Verlust von über 2 pC. ist durch dem Saisse noch anhaftenden Eisessig zu erklären.

erhält man bei dem sonst ganz gleichen Verfahren das wasserhaltige chlorchromsaure Chlorbaryum.

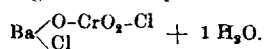
Der so erhaltene Körper bildet eine krystallinische, mattglänzende, tobackfarbige, an der Luft beständige Substanz. Unter dem 80fach vergrößernden Mikroskop kann man in der Salzmasse sechsseitige, nach einer Richtung besonders ausgebildete dünne Täfelchen erkennen, die nicht hexagonal zu sein scheinen. Das Salz ist nicht hygroskopisch und kann ohne Zersetzung in einem verschlossenen Glasgefäße aufbewahrt werden. Auf dem Platinblech erhitzt verhält es sich wie die übrigen Salze. Wird eine kleine Portion des gut getrockneten Körpers in einem Glasröhrchen erhitzt, so beschlagen die inneren Wandungen des Röhrchens mit kleinen Wassertröpfchen, indem zugleich Chromacichlorid entweicht.

Da das wasserhaltige chlorchromsaure Chlorbaryum sich gegen Wasser und Ammoniak ebenso verhält wie das wasserfreie Salz, so kann die quantitative Bestimmung der Bestandtheile desselben in gleicher Weise wie bei ersterem ausgeführt werden. — Das Krystallwasser habe ich nur indirect durch den Gewichtsverlust bestimmt.

1. Angew. Substanz	0,5622 g
Rückstand	0,0070 "
Ueberschuß von $\text{CrO}_3$	0,02365 "
reine Substanz	0,53160 "
Gefunden :	0,4205 $\text{BaCrO}_4$ , enth. 0,2279 Ba und 0,1666 $\text{CrO}_3$ ;
	0,4515 $\text{AgCl}$ , " 0,11250 Cl.
2. Angew. Substanz	0,5765 g
Rückstand	0,0100 "
Ueberschuß von $\text{CrO}_3$	0,0157 "
reine Substanz	0,5508 "
Gefunden :	0,4260 $\text{BaCrO}_4$ , enth. 0,2303 Ba und 0,1688 $\text{CrO}_3$ ;
	0,4785 $\text{AgCl}$ , " 0,1182 Cl.

	Berechnet für $\text{BaCrO}_4\text{Cl}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		1.	2.
Ba	41,98	42,874	41,981
Cl	21,76	21,162	21,580
$\text{CrO}_4$	30,76	31,339	30,754
	<hr/> 94,50	<hr/> 95,375 *)	<hr/> 94,265
Verlust an $\text{H}_2\text{O}$	5,50	4,625	5,785.

Wenn auch nach diesen Resultaten keine sehr genaue Uebereinstimmung zwischen beiden Analysen herrscht, so läßt sich doch, bei der Schwierigkeit, diese Präparate ganz rein darzustellen, folgende Formel als Ausdruck der Zusammensetzung des vorliegenden Körpers aufstellen :



#### Strontiumchlorochromat.

*Darstellung.* — Wird chemisch reiner trockener chromsaurer Strontian, aus abgewogenen Mengen reinen kohlen-sauren Strontiums und fester Chromsäure unter Zusatz von Wasser und vollständigem Abdampfen desselben auf dem Wasserbade bereitet, mit Eisessig zu einer milchartigen Flüssigkeit zerrieben, so entsteht beim Zusatz der berechneten Menge Chromacichlorid in dem Kölbchen oder der Porcellanschale, in welcher die Operation vorzunehmen ist, unter denselben Erscheinungen, wie bei gleicher Behandlung von chromsaurem Baryt, aber geringerer Wärmeentwicklung, eine syrupartige, dunkelrothe Lösung, die selbst nach Verlauf von 2 bis 3 Monaten über Schwefelsäure und Kali im Exsiccator aufbewahrt nicht krystallisirt. Durch Eindampfen wird eine dunkelrothe zuweilen krystallinische, sehr hygroskopische Masse erhalten, die auf Platten getrocknet entweder einen amorphen, krüm-

\*) Das Präparat zu Analyse Nr. 1 war durch etwas  $\text{BaCrO}_4$  verunreinigt, daher gegen 1 pC. zu wenig  $\text{H}_2\text{O}$  gefunden.



lichen, gelben Körper, oder gelbe, glänzende, kleine Nadeln darstellt. Die Analysen dieses Präparats ergaben, dafs dasselbe nicht das gewünschte Salz, sondern im Wesentlichen ein Gemisch von zweifach-chromsaurem Strontium und etwas unzersetztem chlorchromsaurem Salz war. — Behandelt man jedoch die syrupartige ursprüngliche Lösung von 10 g chromsaurem Strontium in Eisessig und Chromoxychlorid mit einem Gemisch von 15 bis 20 ccm destillirtem Wasser und 20 bis 25 ccm Eisessig, dem gegen 5 g feste Chromsäure zugesetzt worden sind, so wird nach weiterem Zusatz von Chromacichlorid beim Umrühren mit einem Glasstabe ein krystallinischer, metallischglänzender, dunkel gelbrother Brei erhalten, der zwischen Fayenceplatten \*) ausgebreitet nach 4 bis 6 Tagen eine carminrothe Krystallmasse bildet.

*Eigenschaften.* — Das krystallinische chlorchromsaure Strontium ist sehr hygroskopisch und löst sich in Wasser sehr leicht zu einer schön orangefarbigten Flüssigkeit auf, in welcher reine Sodalösung einen weissen Niederschlag von kohlensaurem Strontium hervorbringt. Das Salz enthält 4 Molekeln Krystallwasser und schmilzt in demselben beim Erhitzen bei ungefähr 72° C. ohne Zersetzung zu erleiden. Wird dasselbe hierbei keiner höheren Temperatur ausgesetzt, so erstarrt es beim Abkühlen sehr rasch zu einer gelben, strahlig-krystallinischen Masse. Ueber Schwefelsäure wird dem Strontiumchlorochromat das Krystallwasser weniger schnell als dem noch zu beschreibenden Calciumsalze entzogen. Bei höherer Temperatur verliert das chlorchromsaure Strontium unter heftiger Chlorentwicklung das Krystallwasser, welches aber mittelst Bleioxyd bestimmt werden kann. Auf dem Platinblech schmilzt es bei gelinder Erwärmung rasch zu einer leicht beweglichen

---

\*) Selbstverständlich wie bei allen Salzen der Baryumgruppe über Schwefelsäure und Kali im Exsiccator.

dunkelrothen Flüssigkeit, die bei stärkerem Erhitzen Ströme von Chromoxychlorid unter Zischen abgiebt, indem eine sehr voluminöse, schmutzig graufarbige spröde Masse als Rückstand bleibt.

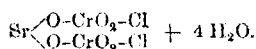
*Analyse.* — Etwa 0,7 bis 1 g des getrockneten Salzes wird unter den mehrfach erwähnten Vorsichtsmafsregeln abgewogen und in heifsem Wasser gelöst. Bleibt ein Rückstand, so wird dieser abfiltrirt und hierauf reine Sodalösung zugefügt. Nach wiederholtem Aufsieden des entstandenen Niederschlags, der farblos sein mufs, wird die gelbe Flüssigkeit durch Decantiren möglichst vollständig entfernt, nochmals etwas Sodalösung hinzugefügt und das kohlen saure Strontium nach Zusatz von etwas destillirtem Wasser kurze Zeit gekocht. Hierauf wird dasselbe abfiltrirt, gut ausgewaschen, das Silber mit etwas salpetersaurem Ammonium getränkt, getrocknet und im Platintiegel nach Zufügen der Filterasche schwach geglüht. Das erhaltene gelbe Filtrat wird eingedampft, sehr vorsichtig mit reiner Salpetersäure fast neutral gemacht, Essigsäure und essigsames Ammonium zugesetzt und die gelöste Chromsäure mit reinem salpetersauren Baryum ausgefällt. Das jetzt farblose Filtrat wird zur Bestimmung des Chlors mit Silberlösung behandelt, das erhaltene Chlorsilber schnell abfiltrirt und vorschriftsmäfsig bestimmt.

1. Angew. Substanz 0,8450 g, Rückstand 0,0025 g;  
 reine Substanz 0,8425 g.  
 Gefunden : 0,3030  $\text{SrCO}_3$ , enth. 0,1797 Sr;  
               1,0210  $\text{BaCrO}_4$ , „ 0,4045  $\text{CrO}_3$ ;  
               0,5640  $\text{AgCl}$ , „ 0,1393 Cl.
2. Angew. Substanz 0,9015 g, Rückstand 0,003 g;  
 reine Substanz 0,8985 g.  
 Gefunden : 0,3305  $\text{SrCO}_3$ , enth. 0,1960 Sr;  
               0,5965  $\text{AgCl}$ , „ 0,1473 Cl;  
               1,0945  $\text{BaCrO}_4$ , „ 0,4336  $\text{CrO}_3$ .

Krystallwasserbestimmungen.

		1.	2.
Angew. Substanz		0,4420 g	0,5520 g
Gesamtgew. d. Tgls. vor d. Glühen		27,0542 g	27,9275 g
" " " nach " "		26,9865 g	27,8413 g
Verlust an Wasser		0,0677 g	0,0862 g.
	Berechnet für	Gefunden	
	SrCr <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> + 4 H <sub>2</sub> O	1.	2.
Sr	20,287	21,327	21,823
Cl	16,459	16,535	16,397
CrO <sub>3</sub>	46,554	48,014	48,260
direct gefd. H <sub>2</sub> O	16,700	15,316	15,615
	100,000	101,192	102,095.

Werden diese erhaltenen Procentzahlen durch Rechnung zu einander in Beziehung gebracht, so erhält man als die Formel des Salzes



Chlorchromsaures Calcium.

*Darstellung.* -- Wie schon erwähnt, will Peligot dieses Salz auf dieselbe Weise dargestellt haben wie das Magnesiumsalz. Trotzdem aber habe ich mich vergebens bemüht, es auf diesem Wege zu erhalten, da ich immer nur sehr schön auskrystallisirtes Chlorcalcium bekam, welchen Temperaturgrad ich auch immer bei seiner Darstellung wählen mochte. Da Peligot keine weiteren Angaben über dieses Salz macht und dasselbe wahrscheinlich nicht näher untersucht hat, so scheint hier ein Irrthum seinerseits obzuwalten. -- Während nach dem Verfahren Peligot's chromsäurehaltiges Wasser als Lösungsmittel dient, muß bei der Bereitung des Calciumsalzes ein Gemisch von gleichen Theilen Wasser und Chromsäure enthaltendem Eisessig \*) angewendet werden. Wird ab-

\*) Die überschüssig zugesetzte Menge der Chromsäure kann auf 10 g CaO<sub>3</sub> 3 bis 6 g betragen.

gewogenes reines kohlen-saures Calcium oder auch essig-saures Calcium mit berechneter Menge fester Chrom-säure gemischt und dasselbe hierauf mit oben erwähntem Gemisch, dessen Volumen auf 10 g kohlen-saures Calcium etwa 25 bis 30 ccm betragen kann, übergossen, so entsteht unter Aufbrausen von Kohlen-säure, welches noch durch den Zusatz des abgemessenen Chrom-acichlorids vermehrt wird, eine sehr dunkle rothgelbe Lösung, die nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade, dessen Temperatur niedrig gehalten werden muß, beim Erkalten vollständig zu einer dem Zinkchlorochromate sehr ähnlichen, glänzenden gelben Krystallmasse erstarrt. Die beschriebene Lösung kann mit verdünnter Salzsäure behandelt werden, ohne eine Bildung von Chlorcalcium zu veranlassen, wenn genügend Chrom-säure zugesetzt worden ist. Für Chromoxychlorid kann auch, wie leicht verständlich ist, eine gleiche Menge einer Lösung von fester Chrom-säure in gewöhnlicher reiner Salzsäure verwendet werden, wenn dieselbe vorher bis zu demjenigen Procentgehalt an Chlorwasserstoff eingedampft worden ist, welcher der von der zur Darstellung verwendeten Quantität chrom-sauren Calciums geforderten Menge entspricht. In diesem Falle wird nur eine dem Volumen der Lösung desselben entsprechende Menge von Eisessig, dem etwas Chrom-säure zugesetzt ist, anzuwenden nöthig sein.

*Eigenschaften.* — Das Calciumchlorochromat ist, wie schon hervorgehoben wurde, ein krystallinischer, gelber, mindestens ebenso hygroskopischer zerfließlicher Körper wie Chlorcalcium selbst, weshalb es unmöglich war, die bei einigen Präparaten beobachteten kleinen Kryställchen, die kleine Prismen zu sein schienen, näher zu bestimmen. Es schmilzt bei ungefähr 56° C. in seinem Krystallwasser, von dem 5 Molekeln in demselben enthalten sind, ohne sich zu zersetzen, und erstarrt bei rascher Abkühlung dann zu einer hellgelben, federartigen, stark lichtbrechenden krystallinischen Masse. Auf

dem erwärmten Platinblech schmilzt es eben so leicht wie das Strontiumsalz und zeigt bei stärkerem Erhitzen dieselben Erscheinungen wie letzteres, nur ist das Aufblähen des grauweißen Rückstandes hier einer kleinen Pharaoschlange noch viel ähnlicher. In Wasser ist es sehr leicht zu einer orangegelben Flüssigkeit löslich, in welcher Sodalösung und auch Ammoniak einen weißen Niederschlag hervorbringt. Ist dieser nicht ganz farblos, sondern etwas bläulich, so ist reducirte Chromsäure in dem Präparate vorhanden, welcher Umstand nur sehr schwierig vermieden werden kann. Schwefelsäure entzieht dem Präparate sehr leicht viel Krystallwasser, so dafs schon nach einigen Tagen von etwa 2 g Substanz nur noch eine verschwindend kleine, gewebeartige, dunkelgelbrothe Masse auf der Platte zurückbleibt, auf welcher dieselbe aufbewahrt wurde. Wahrscheinlich entweicht dabei auch Chromäichlorid, was jedoch nicht näher untersucht worden ist.

*Analyse.* — Die quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandtheile des vorliegenden Salzes wurde in ganz derselben Weise wie bei dem Strontiumsalz vorgenommen. Ebenso konnte das Krystallwasser mit Hülfe von Bleioxyd bestimmt werden.

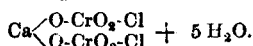
1. Angew. Substanz 0,7400 g, Rückstand 0,0050 g;  
 reine " 0,7350 g.  
 Gefunden : 0,1808 CaCO<sub>3</sub>, enth. 0,0723 Ca;  
 0,516 AgCl, " 0,12745 Cl;  
 0,9345 BaCrO<sub>4</sub>, " 0,3770 CrO<sub>3</sub>.
2. Angew. Substanz 1,1185 g, Rückstand 0,0040 g;  
 reine " 1,1145 g.  
 Gefunden : 0,2845 g CaCO<sub>3</sub>, enth. 0,1138 Ca;  
 0,8220 g AgCl, " 0,2030 Cl;  
 1,4205 g BaCrO<sub>4</sub>, " 0,5628 CrO<sub>3</sub>.

Krystallwasserbestimmung.

	1.	2.
Angew. Substanz	0,5214 g	0,5805 g
Gesammtgew. d. Tgls. vor d. Glühen	24,3174 g	25,4575 g
" " " nach " "	24,2035 g	25,3275 g
Verlust an Wasser	0,1139 g	0,1300 g

	Berechnet für $\text{CaCr}_2\text{O}_6\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		1.	2.
Ca	9,95	9,840	10,218
Cl	17,67	17,340	17,731
CrO <sub>3</sub>	49,98	50,870	50,408
direct gefd. H <sub>2</sub> O	22,40	21,860	22,377
	100,00	99,4104	100,784.

Aus diesen Procentzahlen geht für die Constitution des vorliegenden Körpers folgendes Schema hervor :



Mit der Beschreibung dieses Salzes ist die von mir dargestellte Anzahl der Salze der Chlorchromsäure erschöpft. Im Folgenden mögen nur noch die erfolglos gebliebenen Versuche Erwähnung finden.

#### *Erfolglose Versuche.*

Durch die Analogie, welche das Cadmium in einer sehr grossen Anzahl seiner Verbindungen mit dem Zink zeigt, sah ich mich veranlaßt. Versuche über die Darstellung einer Verbindung dieses Metalls mit Chlorchromsäure anzustellen. Allein schon bei Zusatz von Chromoxychlorid zu einer concentrirten wässerigen Lösung des kohlensauren Salzes in überschüssiger Chromsäure wurde stets Cadmiumchlorid abgeschieden. Weder Anwendung einer hohen Temperatur noch sehr niedrige Wärmegrade konnten diese Abscheidung verhindern. Zu demselben Resultate gelangte ich auch bei gänzlichem oder theilweisem Ausschluss des Wasser, anstatt dessen Eisessig verwendet wurde. Von ganz gleichem Erfolge waren die Versuche, das chlorchromsaure Salz des Kupfers, Silbers und Bleis darzustellen, begleitet, selbst wenn alle die zur Darstellung möglichst günstiger Bedingungen, welche ich durch die lange Beschäftigung mit dem Verhalten der Chlorchromsäure zu den kohlensauren oder chromsauren

Salzen der verschiedenen Metalle kennen gelernt hatte, auf's Beste benutzt wurden. Hieraus scheint der Schluss gefolgert werden zu können, daß diejenigen Metalle, welche elektro-positiv schwächer sind als Wasserstoff, nicht mehr die Fähigkeit besitzen Chlorochromate zu bilden, indem die elektrische Spannung der Chromsäure, diesen Metallen gegenüber, in den angewendeten Lösungsmitteln vermuthlich nicht mehr genügend groß ist, um die größere Affinität des Chlors zu denselben zu überwinden.

Obschon vom theoretischen Standpunkte aus die Existenz der Salze der dreiwertigen Elemente nicht sehr plausibel ist, bemühte ich mich doch, ein Chlorochromat des Eisenoxyds darzustellen, da dasjenige des Eisenoxyduls wegen der großen Neigung desselben sich höher zu oxydiren, zumal bei Gegenwart von Chlor und Chromsäure, mir noch weniger existenzfähig zu sein schien. Nachdem alle drei Arten der Darstellung der Chlorochromate vergebens versucht worden waren, hoffte ich mein Ziel zu erreichen, wenn die Lösungen in Glasröhren eingeschlossen längere Zeit einer höheren Temperatur und Druck ausgesetzt würden. Demnach erhitze ich die auf diese Weise bereiteten Lösungen zunächst im Wasserbade auf 100° C., wobei keine Einwirkung des Chromoxychlorids auf das in wässriger Chromsäurelösung enthaltene Eisenchlorid, oder das fein gepulverte Eisenoxydhydrat, welches angewandt wurde, beobachtet werden konnte. Die in einer solchen Röhre ebenfalls erhitze Eisessiglösung hatte sich, wie zu erwarten war, in einen dicken braunschwarzen Brei unter theilweiser Reduction der Chromsäure verwandelt. Als hierauf diese Röhren \*) in einem Luftbade einer Temperatur von 140° C. drei Tage lang ausgesetzt wurden, konnte in allen beiden

---

\*) Die dritte ganz wasserfreie, Eisessiglösung enthaltende Röhre wurde wegen reducirter Chromsäure weggelassen.

Röhren die Bildung einer gelblich gefärbten, wasserhellen Flüssigkeit bemerkt werden, welche beim Oeffnen der erkalteten Röhren unter heftigem Geräusch und starkem Chlorge-  
ruch als Gas entwich. Die fragliche Flüssigkeit war also condensirtes Chlor. Demnach muß, wie aus der Bildung des flüssigen Chlors hervorgeht, ein Druck von mehr als vier Atmosphären in den Räumen, in welchen sich die Lösungen befanden, vorhanden gewesen sein. Die erhaltenen Producte waren aber trotzdem nicht die gewünschten Körper, sondern wesentlich lösliches, wahrscheinlich saures chromsaures Eisen-  
salz, da Chromsäure im Ueberschuß vorhanden war. — Ob diese negativen Ergebnisse in positive verwandelt werden können, ist bis jetzt noch unmöglich zu entscheiden. Möglicherweise kommt hierbei wieder der Zufall dem Chemiker zu Hülfe. Vielleicht ist die Temperatur bei welcher sie existenzfähig sind eine sehr begrenzte, oder sind die angewendeten Lösungsmittel nicht die geeigneten gewesen.

---

Aus den Ergebnissen vorliegender Arbeit „über die Darstellung der Salze des Chlorchromsäure“ geht hervor, daß die Vermuthung Peligot's in Betreff der Existenz einer noch größeren Anzahl von Chlorochromaten begründet war. Weniger zutreffend ist jedoch die Ansicht dieses Chemikers über die Art ihrer Darstellung, namentlich was die Salze der Baryumgruppe angeht. Die Darstellungsweise letzterer Salze hat nur den Ausgangspunkt, als welcher nach der Peligot'schen Methode zweifachsaures Chromsalz, dem selbstverständlich ein Gemisch von kohlen-saurem Salz mit einer berechneten Menge fester Chromsäure entspricht, angesehen werden muß, mit dem Wege, auf welchem die chlorchromsauren Salze des Baryums, Strontiums und Calciums erhalten werden können, gemein. Denn während Peligot durch Kochen einer concentrirten wässerigen Lösung des zweifach-chromsauren



Kaliums und Ammoniums mit concentrirter Salzsäure das Kalium- und Ammoniumchlorochromat dargestellt hat, können die Salze der Baryumgruppe nur bei Anwendung von Eisessig, Chromoxychlorid und gewissen Mengen von Wasser erhalten werden.

Die Anzahl der somit jetzt bekannten Salze der Chlorchromsäure beträgt nicht weniger als zehn, wozu noch das wasserfreie und wasserhaltige halbchlorchromsaure Baryum oder auch chlorchromsaures Chlorbaryum genannt, hinzuzufügen ist. Es sind von der Gruppe der Alkalimetalle demnach das Kalium-, Natrium- und Ammoniumchlorochromat, von derjenigen der alkalischen Erden alle, also das Baryum-, Strontium- und Calciumsalz der Chlorchromsäure, und von der Magnesiumgruppe die Hauptrepräsentanten, das chlorchromsaure Magnesium und Zinksalz, nebst dem Nickel- und Kobaltsalz bekannt.

Mit Ausnahme des Kalium- und Ammoniumsalmes enthalten die Salze der Chlorchromsäure mehr oder weniger Procente Krystallwasser, das vom Natriumsalz an zunimmt, indem dieses zwei Molekeln, das Baryumsalz ebenfalls zwei nebst vier Molekeln Eisessig, das Strontium- vier, das Calciumsalz fünf und die Salze der Magnesiumgruppe neun desselben zur Constitution ihrer Molekeln erfordern.

Bei schwachem Erhitzen auf dem Platinblech schmelzen dieselben in ihrem Krystallwasser ohne Zersetzung zu erleiden, dieselbe tritt jedoch bei stärkerem Erhitzen unter Abgabe von Wasser und Entweichen brauner Dämpfe von Chromoxychlorid ein. Da sich das Kalium- und Ammoniumchlorochromat in letzter Beziehung den übrigen Salzen analog verhalten, so kann die Entwicklung von Chromoxychloriddämpfen beim Erhitzen derselben als für die Salze der Chlorchromsäure *charakteristisch* angesehen werden.

