

Vollständige Löslichkeit des Chromihydrates in Ammoniak

von

Milorad Z. Jowitschitsch.

Aus dem Laboratorium der Bergbau-Abteilung in Belgrad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1912.)

Die vollkommene Löslichkeit des Chromihydrates in Ammoniak ist bis jetzt unbekannt geblieben. In allen Lehrbüchern wird nur so viel angegeben, daß es sich nur äußerst wenig mit hellvioletter Farbe darin auflöst. Vor 4 Jahren¹ verwies ich auf die Möglichkeit einer vollständigen Löslichkeit, weil es mir mehrere Male gelang, nicht unbedeutende Mengen des Chromihydrates in ammoniakalischer Lösung zu erhalten. Dies geschah aber, ohne zu wissen wie, ganz zufällig, da bei wiederholten Versuchen, scheinbar unter ganz denselben Bedingungen, nur die Bestätigung der Literaturangaben über äußerst geringe Löslichkeit aufrecht erhalten werden konnte, bis sich die Sache endlich in Wirklichkeit als äußerst einfach erwiesen hat.

Das Chromihydrat läßt sich unter Einhaltung ganz einfacher Bedingungen in Ammoniak mit rubinroter Farbe zu jeder Zeit vollständig in Lösung bringen.

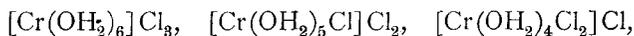
So wie die Cuprisalze mit wenig Ammoniak ein Hydrat liefern, das sich im Überschuß des Fällungsmittels auflöst, so werden auch die Chromisalze mit wenig Ammoniak als graue Niederschläge gefällt, welche sich im Überschuß von Ammoniak auflösen. Diese Ähnlichkeit des dreiwertigen Chroms mit zweiwertigem Kupfer geht noch weiter und nähert sich derjenigen

¹ Diese Sitzungsberichte, CXVII. Bd., Abt. IIb, p. 821.

des Magnesiums in seinem Benehmen dem Ammoniak gegenüber. In Anwesenheit sehr großer Quantitäten von Ammonchlorid werden die Chromsalze fast gar nicht gefällt; es tritt meistens bläulichrote Färbung auf unter Ausscheidung eines nur geringeren Niederschlages, der nach einiger Zeit auch in Lösung mitgerissen wird. Somit steht diese letztere Tatsache in Widerspruch mit einigen Literaturangaben, nach welchen die Gegenwart von Ammonchlorid keinen Einfluß auf die Löslichkeit des Chromhydrates in Ammoniak ausübt.¹ Aus der Chromgruppe von allen dreiwertigen Elementen verhält sich, soweit mir bekannt, nur Mangan so wie Magnesium dem Ammoniak gegenüber und dieses nur in Manganosalzen, welche aus ammoniakalischer Lösung Luftsauerstoff absorbieren und Mangan vollständig als Oxyhydrat ausscheiden.

Aus der rubinroten Lösung wurden Substanzen erhalten, die in sich neben Hydroxylgruppen nur Ammoniak oder dieses und Säurereste zu gleicher Zeit enthielten, darunter eine, deren Chlor durch Silbernitrat nicht direkt fällbar ist.

Chromverbindungen, welche in ihren Molekülen neben Hydratgruppen Ammoniak und Säurereste enthalten, sind schon in der Literatur bekannt. Jörgensen hat ein Chromhexaminchlorid, Christensen² ein Monoaquopentaminchlorid beschrieben und Werner-Klien³ ein solches Chromchloridderivat, welches neben 4 Molekülen Ammoniak 2 Moleküle Wasser und 3 Chloratome besitzt. Das Verdienst für die Andeutungen von Bindungen aller dieser Gruppen und Elementaratome hat sich Werner erworben, indem er auf Grund der verschiedenen Ionisation von Chloratomen der drei verschiedenen Chromchloride, denen eine gemeinsame empirische Formel $\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ zugrunde lag, zuerst eine Erklärung gab.⁴ Allein oder in Gemeinschaft mit anderen Autoren schrieb Werner allen diesen Körpern folgende Formeln zu:



¹ Anleitung zur quant. chem. Analyse von Fresenius, 6. Aufl. (1910), p. 162.

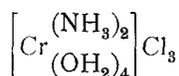
² Journ. für prakt. Chemie, [2], 24, 73.

³ Ber. d. Deutschen chem. Ges., 35, 280.

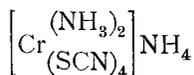
⁴ Ebenda, 34, 1579.

womit keine, beziehungsweise leichte Ionisation durch die innerhalb und außerhalb der Klammer sich befindenden Chloratome veranschaulicht wird.

Da einzelne Metalle statt Wasser ebensogut Ammoniak binden und so Aminchloride liefern können, faßte sie Werner auf dieselbe Weise zusammengesetzt auf. Bei Chrom ist zwar kein solches mit verschiedenen stark gebundenen Halogenatomen Aminchlorid bekannt, dagegen existieren solche Produkte bei Kobalt, von welchen nur das Dibromtetraminkobaltbromid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Br}$ erwähnt sei. Schließlich vermutete Werner auch solche Metallhalogenverbindungen, bei welchen gegenseitig Ammoniak und Wasser sich vertreten können, als welche er das von Christensen zuvor erwähnte Produkt ansah, und strebte selber danach ähnliche Chromverbindungen mit zweifacher Natur, hydratischer und ammoniakalischer, zu gleicher Zeit darzustellen. Bis jetzt ist es ihm gelungen, nur das Diamintetraaquochromichlorid

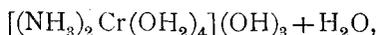


durch Oxydation von entsprechendem Ammondiaminchromtetrarhodanat



mittels Chlor neben Wasser zu erhalten und zu beweisen, daß alle diese leicht jonisierbare Halogenatome enthaltenden Körper bei der Behandlung mit Ammoniak dieselben gegen Hydroxyle ersetzen und so in basenähnliche Verbindungen übergeführt werden können.

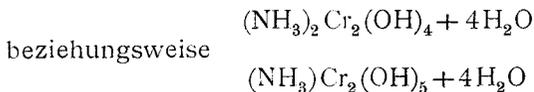
Für die hier vorliegende Arbeit beansprucht das Interesse nur die aus diesem letzten Körper sich bildende Base



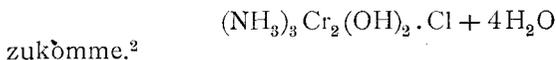
deren Eigenschaften und die Formel auf den ersten Blick mit denen des aus rubinroter Lösung zuerst gewonnenen, 2 Moleküle Ammoniak enthaltenden Produktes sich zu decken schienen. Diese Base stellt ein amorphes, in Wasser unlösliches, dem Aussehen nach dem Chromihydrat sehr ähnliches

Pulver dar. All dies trifft bei meinem Produkt ebenfalls zu, dessen Analyse auf die obige Formel, aber nur minus 1 Chromatom, stimmt. Außerdem ist der Werner-Klien'sche Körper an feuchter Luft unbegrenzte Zeit beständig, meiner dagegen verliert in feuchtem Zustande langsamer, in trockenem schneller 1 Molekül Ammoniak und geht in die Monoaminverbindungen über. Des weiteren absorbiert die Base nach der ausdrücklichen Betonung keine Luftkohensäure, meine Verbindung dagegen zieht sie an.

Obwohl damit die Verschiedenheit bewiesen wurde, führte mich die eben entwickelte Anschauung über die Formulierung der Metallaquoaminsalze zum Schlusse, daß neue Produkte schematisch ganz gleich dargestellt und vom normalen Chromhydrat $\text{Cr}_2(\text{OH})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ durch Ersetzen von Hydroxylgruppen gegen Ammoniakmoleküle und Chloratome abgeleitet werden können. Daher meinte ich anfangs,¹ daß den Verbindungen mit Ammoniak allein folgende Formel:



und der mit Chlor zu gleicher Zeit die Formel eines Triaminmonochlorchromihydrates

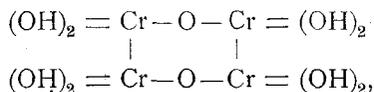


Infolge leichter hydrolytischer Abspaltung des letzteren gelang es mir nach vielen vergeblichen Versuchen nicht, zum zweiten Male seine Ausscheidung zu bewerkstelligen und die Natur dieses auf Grund einer einzigen Analyse aufgefaßten Körpers genauer zu bestimmen, zumal der Chromoxydwert um einige Prozente geringer ausfiel. Dies veranlaßte mich, die Löslichkeit des Chromihydrates in Anwesenheit von Ammonsulfat und Ammonnitrat zu erproben.

¹ »Glas« der königl. serb. Akad. der Wissenssch. [81], p. 187.

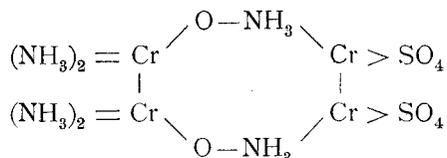
² Diese Formel wäre analog mit der des Monoaquoammonobromtetramin-kobaltdibromids $\left\{ \begin{array}{c} (\text{OH}_2) \\ \text{Br} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right\} \text{Br}_2$, wo im Moleküle zu gleicher Zeit Ammoniak, Hydroxyle und Säurereste mit einem Metallatom gebunden sind.

Die leichter zugänglichen Produkte, besonders das des Sulfats, dessen Ausscheidung zu jeder Zeit gelingt, erwiesen sich nicht als Derivate eines normalen, sondern als solche eines kondensierten, von Colson¹ zuerst erkannten hypothetischen Oxyhydrates

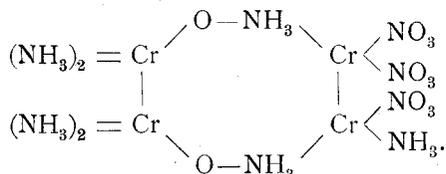


das er auf Grund thermischer Bestimmungen als Mutter-substanz für sein grünes Sulfat $\text{Cr}_4\text{O}(\text{SO}_4)_5$ aufstellte.

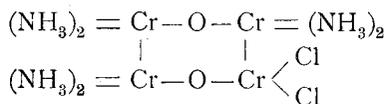
Dem aus der Ammonsulfat enthaltenden rubinroten Lösung isolierten gehört daher folgende Konstitution:



und dem aus der ebenfalls rubinroten Lösung erhaltenen Nitratprodukte, dem Tetrachromoxydheptammoniaktrinitrat $\text{Cr}_4(\text{NH}_3)_7\text{O}_2(\text{NO}_3)_3$, kommt ähnliche Strukturformel zu



Demnach soll auch dem zuerst bekannt gewordenen Chlorprodukt die Formel eines Tetrachromoxydhexammoniakdichlorids $\text{Cr}_4(\text{NH}_3)_6\text{O}_2\text{Cl}_2$ mit der entsprechenden Konstitution



zufallen, dessen Reindarstellung infolge Beimengungen von hydrolytischen Produkten äußerst schwierig ist.

¹ Ann. chim. Phys., [8], p. 12 (1907).

Diese nicht uninteressanten Körper sind keine Additionsprodukte von Chromi- und Ammonsalzen, weil

erstens das Chlor aus der wässerigen Lösung des Chlorproduktes durch Silbernitrat nicht direkt fällbar ist und

zweitens weil aus allen durch bloßes Erwärmen ihrer wässerigen Lösungen alles Ammoniak, inwiefern es an den dabei abgespaltenen Säuren nicht gebunden, ausgetrieben wird.

Da die Formel eines normalen Hydrates $\text{Cr}_2(\text{OH})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ von der des hypothetischen $\text{Cr}_4\text{O}_2(\text{OH})_8 + 10\text{H}_2\text{O}$, beziehungsweise seiner einfacheren Form $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ sich im Molekulargewicht nicht unterscheidet, so fragt sich, welche Gründe es waren, die mich veranlaßten, für die Chromammoniakverbindungen dieses Oxyhydrat als Grundlage aufzustellen. Hier sind die Gründe:

1. Die Zahl der Ammoniak- und Säuregruppen betrug in allen zur Analyse gelangten Substanzen nie über die Zahl der zur Verfügung stehenden Valenzen, was offenbar nicht auf Zufall beruhen kann, da ihrer mehrere Dutzende ausgeführt wurden. Bei Sulfat und Nitrat sind im ganzen 10 zu sättigende Valenzen, die mit 6 Ammoniak- und 2 Sulfat-, beziehungsweise 7 Ammoniak- und 3 Nitratgruppen verbraucht sind. Sollte diesen Verbindungen normales Hydrat als Grundlage dienen, so müßten noch unsubstituierte Hydroxyle vorhanden sein, was mit sehr leichter Löslichkeit des Nitrats und Chlorids nicht gut zu vereinbaren wäre, da ihre hydrolytischen Produkte in Wasser unlöslich sind. Die Unlöslichkeit des Sulfats kann mit der Unlöslichkeit von Sulfaten der Erdalkalien, deren Nitrate und Chloride löslich sind, verglichen werden.

2. Für das Chromammoniaknitrat wäre die Formel des normalen Hydrates als Base überhaupt nicht geeignet, da $3\frac{1}{2}$ Hydroxylgruppen gegen $3\frac{1}{2}$ Ammoniak- und $1\frac{1}{2}$ Hydroxyl- gegen $1\frac{1}{2}$ Nitratgruppen zu vertreten wären. Diese Verbindung drängt gerade zur Annahme des kondensierten Oxyhydrates als deren Grundlage.

3. Für das über Schwefelsäure getrocknete Sulfat von der Formel $\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_3\text{OHSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, welches nach Art des Chromhydrates im Exsikkator 2 Moleküle Wasser verlieren sollte, müßten $50 \cdot 16\%$ Cr_2O_3 gefunden werden; indessen zeigten fast

alle Analysen einen Wert dafür, der nur etwas über 47% hinausging, soviel der Formel $\text{Cr}_4(\text{NH}_3)_6\text{O}_2(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Bei allen drei Hauptprodukten stimmen die analytischen Zahlen der unter einer Glocke an der Luft getrockneten Substanzen auf oben ausgeschriebene Formeln plus 10 Moleküle Wasser und bei Sulfat ist nachgewiesen, daß es beim Trocknen im Exsikkator 4 Moleküle Wasser verliert.

4. Die Löslichkeit des normalen Hydrates in Ammoniak war bis jetzt unbekannt. Es ist fast unerklärlich, wie eine so einfache Eigenschaft übersehen werden konnte. Durch die vorgeschriebene Manipulation des lichtblauen Niederschlages, wodurch dieser in einen lichtgrauen übergeführt wird, ist ein Grund von hoher Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß dabei intermediär sich Oxyhydrat bildet, welches leichter als das normale Hydrat in Lösung geht.

5. Zugunsten des normalen Hydrats als Base spricht die sehr leichte Zersetzung dieser Verbindungen beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösungen sowie die leichte Gegenwirkung des Wassers, welche Eigenschaften aber ebensogut mit der Formel des Oxyhydrates in Einklang gebracht werden könnten.

Durch diese Erläuterungen ist auch der Unterschied zwischen diesen und den zuvor erwähnten Werner'schen Körpern genügend hervorgehoben. Somit ist nachgewiesen, daß zwei verschiedene Arten von Chromammoniakverbindungen existieren.

Experimenteller Teil.

Wie wird die Auflösung von Chromhydrat ausgeführt?

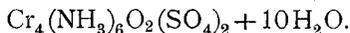
Über die verschiedensten, zu wiederholten Malen vorgenommenen Versuche, das Chromhydrat in Lösung zu bringen, die alle mehr oder weniger erfolglos verlaufen sind, weil sie nicht gestatteten, die Auflösung zu jeder Zeit zu wiederholen, gehe ich hinweg und beschränke mich auf die Mitteilung nur zweier Versuche.

Das Chromhydrat wird in größerem Überschuß von nicht ganz verdünnter Salzsäure gelöst, kurze Zeit gekocht und, nachdem die Lösung soweit abgekühlt, daß man das Gefäß gut

in Händen halten kann, setzt man Ammoniak im Überschuß hinzu. Nach Umrühren und Absitzenlassen gießt man die violettrote Flüssigkeit ab, löst von neuem den Rest in warmer Säure auf, versetzt mit Ammoniak, rührt um, gießt wieder ab und verfährt so, bis der letzte Niederschlag in Lösung übergegangen ist. Bei der Bestimmung des in tieferer Lösung enthaltenen Ammonchlorids erwiesen sich gewöhnlich 10 bis 15 g des auf 1 g angewandten Chromhydrates als hinreichend. Demnach versetzte ich 1 g des in wenig kochender, verdünnter Säure gelösten Hydrates mit etwa 12 g Ammonchlorid, gelöst in Wasser, was auf dasselbe hinausging, und übergieß dann mit Ammoniak im Überschuß. Die Flüssigkeit wird sofort rotbläulich, deren Färbung von dem etwa ausfallenden Ammoniakchromhydrat herrührt, welches nach Umrühren nach kurzer Zeit ebenfalls in Lösung übergeht. Dadurch wird bewiesen, daß auf die Löslichkeit Ammonchlorid von Einfluß ist.

Die zweite, viel einfachere, nur wenig Ammonchlorid fordernde und zu jeder Zeit gelingende Methode besteht in folgendem:

Etwa 0·5 bis 1 g des unterhalb 100° getrockneten Chromhydrates wird mit so viel verdünnter Salzsäure, beziehungsweise Schwefelsäure oder Salpetersäure versetzt, daß es eben beim Erwärmen in Lösung geht, und dann noch etwa 10 Minuten lang unter Zusatz von Wasser, wenn nötig, über einer Asbestplatte erhitzt. Nachdem die grüne Flüssigkeit fast kalt geworden ist, setzt man noch 2 bis 3 cm^3 Säure, füllt mit Wasser auf, bis das ganze Quantum 20 bis 25 cm^3 ausmacht, und fügt soviel Ammoniak hinzu. Um dieses Abmessen zu beseitigen, empfiehlt sich, das Auflösen und Erhitzen in einem etwa 60 cm^3 fassenden Erlenmeyer auszuführen, dann bis zur Hälfte dessen mit Wasser zu verdünnen und schließlich mit Ammoniak zu übergießen. Der fast graue Niederschlag, manchmal ohne irgendwelche merkliche Färbung der Flüssigkeit ist eine Gewähr dafür, daß er unter zeitweisem Umschütteln anfangs nach einigen Stunden (das ist verschieden) vollständig in Lösung übergehen wird. Dadurch ist der Beweis erbracht, daß das Chromhydrat nicht nur in der Ausscheidung verhindert, sondern, einmal ausgeschieden, vollkommen gelöst werden kann.

Tetrachromoxydhexaammoniakdisulfat

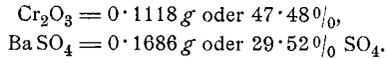
Sollte bei der beschriebenen Gewinnung der rubinroten Lösung ein Niederschlag, der hauptsächlich von unlöslichen Ammoniakchromhydraten herrührt, sich zu Boden setzen, so gießt man die Flüssigkeit langsam ab und bringt den Rest auf das Filter, ohne mit Wasser zu verdünnen. Beim Hinzufügen von Alkohol zur klaren Lösung entsteht innige Mischung, aus welcher nach einigen Minuten die ölartige rote Flüssigkeit sich zu Boden senkt und die oberhalb stehende, den größten Teil Ammonsulfat enthaltende ganz farblos wird. Ausschließlich dem Umstand ist es zu verdanken, daß Chromammoniumsulfat den Vorzug in Reindarstellung hat, da die nachteilige Wasserwirkung fast ausgeschlossen, was bei den Nitraten und Chloriden nicht der Fall ist.

Getrennt mittels eines Scheidentrichters, mit sehr wenig Wasser und nachher wieder mit Alkohol versetzt, wird die rote Flüssigkeit abermals zu Boden gesetzt und von Ammonsulfat befreit. Durch mehrmalige solche Manipulation erhält man zuletzt eine zähe rote Flüssigkeit, die nicht mehr in Wasser löslich ist. Von der Geschicklichkeit der Befreiung roter Flüssigkeit von allem Ammonsulfat, wobei das Wasser keine schädliche Wirkung auf das darin enthaltende Chromammoniumsulfat ausüben soll, hängt es ab, ob der zähe Rest, ausgewaschen mit Alkohol, nach kurzer Zeit zu einer lackähnlichen, vom Gefäß sehr schwer herunterzukratzenden Masse erstarren wird, die reines Tetrachromoxydhexaammoniakdisulfat ist. Aufs Filter gebracht, mit wenig Wasser noch ausgewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet, gelangte es zur Analyse:

I. 0·362 g, suspendiert in einem Kolben in Wasser, ergaben beim Erwärmen ohne Alkalien 18·6 cm³ NH₃ und bei Zusatz dieser noch 15·6, im ganzen 34·2 cm³ = 0·05814 g oder 16·05%.

$$\begin{aligned}\text{Cr}_2\text{O}_3 &= 0\cdot171 \text{ g oder } 47\cdot23\% \\ \text{Ba SO}_4 &= 0\cdot263 \text{ g oder } 29\cdot9\% \text{ SO}_4.\end{aligned}$$

II. 0·235 g von dieser Partie ergaben 12·1 cm³ NH₃ ohne und beim Alkalizusatz noch 9·9 cm³; insgesamt 22·0 cm³ = 0·0374 g oder 15·91%.



Unter einer Glocke wurde bis zum konstanten Gewicht eine andere Partie an der Luft getrocknet und dann über H_2SO_4 bis zum konstanten Gewicht stehen gelassen.

0.242 g, an der Luft getrocknet, verloren 0.0243 g im Exsikkator binnen 4 Tagen oder 9.98%₀.

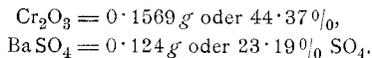
Die Formel $\text{Cr}_4(\text{NH}_3)_6\text{O}_2(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ erfordert:

	Gefunden	
	I.	II.
NH ₃	16.05% ₀	15.91% ₀
Cr ₂ O ₃	47.23	47.48
SO ₄	29.90	29.52

Auf obige Formel mit 10 Molekülen H_2O berechnet sich der Verlust von 4 Molekülen dieses auf 10.05%₀.

Da dieses rote Produkt nur sehr wenig, die durch den Alkohol sich zu Boden senkende rote Flüssigkeit aber leicht im Wasser löslich ist, so stellt sie zweifelsohne eine doppelte Verbindung aus dem obigen und Ammonsulfat dar, welche durch Wasserwirkung zersetzt wird. Wenn auch viel schwieriger als beim Nitrat und Chlorid, so erstreckt sich doch diese hydrolytische Wirkung auch auf das Hexaammoniakdisulfat selbst, falls es mit Wasser längere Zeit in Berührung steht; die rote Farbe wird heller, Säure- und Ammoniakgehalt geringer. Ist die angegebene Behandlung mit Wasser und Alkohol nicht genug vorsichtig und in kurzer Zeit ausgefällt, so entstehen statt der roten lackartigen dessen heller gefärbte hydrolytische Produkte. Wie ersichtlich, ist es schwer, diese in reinem Zustande zu isolieren, jedoch aus den weiter unten angegebenen Analysen kann der Weg der hydrolytischen Wirkung erkannt werden. Aus drei verschiedenen, über Schwefelsäure getrockneten Partien wurden ziemlich annähernde Resultate erreicht.

I. 0.3516 g ergaben ohne Alkali 15.2 cm³ NH₃ und mit Alkalien noch 14.9 cm³, im ganzen 30.1 cm³ = 0.05117 g oder 14.62%₀.



II. 0·219 g ergaben insgesamt $19\cdot6\text{ cm}^3\text{ NH}_3 = 0\cdot03352\text{ g}$ oder $15\cdot18\%$.

$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0\cdot1003\text{ g}$ oder $45\cdot55\%$, $\text{BrSO}_4 = 0\cdot124\text{ g}$ oder $23\cdot28\%$ SO_4 .¹

III. 0·2296 g ergaben ohne $10\cdot5\text{ cm}^3\text{ NH}_3$ und mit Alkalien noch $10\cdot3\text{ cm}^3$,
insgesamt $20\cdot8\text{ cm}^3\text{ NH}_3 = 0\cdot03536\text{ g}$ oder $15\cdot24\%$.

$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0\cdot1066\text{ g}$ oder $45\cdot51\%$, $\text{BaSO}_4 = 0\cdot136\text{ g}$ oder $24\cdot33\%$ SO_4 .

Für eine Formel des obigen Sulfats, in welchem eine Sulfatgruppe zur Hälfte mit Hydroxyl vertreten und die Zahl der Wassermoleküle auf 9 gestiegen, können diese Werte annähernd gut stimmen. Die Aufgabe dieser Arbeit ist aber nicht, die Reinerhaltung auch dieser hydrolytischen Produkte zu erzielen. Es genügt nur, zu konstatieren, daß eventuell eine Spaltung auch bei der Darstellung des Sulfats vor sich gehen kann, da das Wasser dem Ammoniak ganz entgegengesetzt wirkt.

Die Reaktion zwischen dem in Schwefelsäure gelösten Chromihydrat und Ammoniak ist daher so aufzufassen, daß in das gebildete basische Chromisulfat von der Art Colsons' soviel Ammoniak hineingeht, als es noch substituierbare Hydroxyle gibt. Anwesenheit von Ammoniak und Ammonsulfat verhindert die entgegengesetzte Wasserwirkung, welche in Berührung des isolierten Produktes mit reinem Wasser sich kundgibt, aber bedeutend langsamer vor sich geht, als es beim Nitrat und Chlorid der Fall ist.

Tetrachromoxydhexaammoniakdisulfat, suspendiert in absolutem Alkohol, kann wochenlang unverändert bleiben. An der Luft stehen gelassen, zieht es Kohlensäure an und verliert dabei nur sehr langsam einen Teil seines Ammoniaks. Dasselbe geschieht beim Erhitzen.

0·259 g, über Schwefelsäure getrocknet und auf 95° während 40 Minuten erwärmt, ergaben einen Verlust von $0\cdot015\text{ g}$. In dem Gewicht $0\cdot244\text{ g}$ fand man $19\cdot6\text{ cm}^3\text{ NH}_3$ oder $13\cdot2\%$.

Tetrachromoxydheptaammoniaktrinitrat



Auch hier wird bis 1 g des unterhalb 100° getrockneten Chromihydrates mit so viel verdünnter Salpetersäure digeriert,

¹ Die Analyse gehört einem aus einem lackähnlichen, durch Auswaschen auf dem Filter während einer halben Stunde lang erhaltenen Produkt.

wieviel es solcher bedarf, um beim Erwärmen gerade in Lösung zu gehen. Man setzt das Erwärmen unter Zusatz von Wasser noch 10 Minuten lang fort. Nach dem Erkalten fügt man einige Kubikzentimeter Salpetersäure hinzu, verdünnt mit Wasser in einem Erlenmeyer, überschichtet mit Ammoniak, wie schon angegeben, verstopft und schüttelt einige Male um. Obwohl man unter ganz denselben Bedingungen zu arbeiten glaubt, ist die Zeit der Auflösung des zuerst ausgeschiedenen grauen Niederschlages verschieden (zwischen 1 bis 5 Stunden).

Zu der tiefrot gefärbten Flüssigkeit, welche, wenn nötig, abgegossen und der Rest abfiltriert wird, setzt man so viel Alkohol hinzu, bis sie zu opalisieren begonnen hat. Schnell nachher findet, je nachdem die Auflösung gedauert hat, die Ausscheidung eines flockigen, in größeren oder kleineren Mengen gebildeten, blaßrot gefärbten Produktes statt, welches hauptsächlich Ammoniakchromihydrat darstellt. Nachdem man die noch immer starkrote Flüssigkeit von demselben an der Pumpe befreit, setzt man Alkohol so lange hinzu, bis die Ausscheidung begonnen hat, und läßt absetzen. Scharlachroter, dichter, in Wasser klar löslicher Niederschlag samtartigen Aussehens ist eine Gewähr dafür, daß man es mit reinem Heptammoniaktrinitrat zu tun hat, dem öfters hydrolytische Produkte beigemischt zu sein pflegen, welche den Säuregehalt bei sonst wenig differierendem Chromoxyd- und Ammoniakwert herabsetzen.

Der Niederschlag wird an der Pumpe von der Mutterlauge möglichst befreit, anfangs mit wasserhaltigem, später weniger Wasser enthaltendem und schließlich mit reinem Alkohol ausgewaschen, unter einer Glocke an der Luft bis zum konstanten Gewicht getrocknet und analysiert. Salpetersäure ist als Stickstoffoxyd durch Reduktion mittels FeCl_2 in Anwesenheit von starker Salzsäure bestimmt worden.

$$0.2518 \text{ g ergaben insgesamt } 22.8 \text{ cm}^3 \text{ NH}_3 = 0.0387 \text{ g oder } 15.39\%.$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.1052 \text{ oder } 41.77\%.$$

$$\text{NO bei } t = 15^\circ \text{ und } b = 745 \text{ mm } 24.1 \text{ cm}^3 \text{ oder } 12.3\%.$$

Von derselben Partie, welche noch 3 Tage an der Luft gestanden hat:

II. 0.2425 g ergaben $22.3\text{ cm}^3\text{ NH}_3 = 0.03791\text{ g}$ oder 15.62% .

$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.1015\text{ g}$ oder 41.85% .

NO bei $t = 16^\circ$ und $b = 760\text{ mm}$ 24.4 cm^3 oder 12.43% .

Die Formel $\text{Cr}_4(\text{NH}_3)_7\text{O}_2(\text{NO}_3)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ erfordert:

	Gefunden	
	I.	II.
NH_3	16.35%	15.39%
Cr_2O_3	42.09	41.77
NO	12.37	12.30
		12.43

Man sieht, daß auch dieses Produkt in trockenem Zustande relativ ganz beständig ist. Anders verhält es sich in Berührung mit Wasser. Während es noch feucht ist, in wenig Wasser mit roter Farbe gelöst, wird durch Alkohol nichts ausgeschieden. Erst nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit unter Verlust ihrer roten Farbe in einen gallertartigen Brei umgewandelt, der in der Hauptmasse Ammoniakchromhydrat ist. In Anwesenheit von Ammonnitrat und Ammoniak ist die hydrolytische Wirkung herabgesetzt, aber immerhin eine merkliche, falls die eingangs angegebenen Bedingungen nicht eingehalten werden. Es soll bei der Reaktion ein Zustand geschaffen werden, wo die Mengen von Ammonnitrat, Ammoniak und Wasser sowie die Zeitdauer der Auflösung sich in einem chemischen Gleichgewicht befinden, so daß der Zusatz von Alkohol nur noch die Ausscheidung des in ihm unlöslichen Produktes zu verursachen hat.

Reines Heptaammoniaktrinitrat ist auch in trockenem Zustande, viel leichter aber in feuchtem in Wasser löslich. Bei der Hydrolyse scheinen auch hier wie beim Sulfat die Säurereste bevorzugter als Ammoniakmoleküle zu sein. Dies ergibt sich aus den mit über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrockneten hydrolytischen Produkten ausgeführten Analysen.

I. 0·263 *g* ergaben ohne Alkalien 10·9 *cm*³ NH₃ und mit Alkalien noch 10·7 *cm*³, insgesamt 21·6 *cm*³ NH₃ = 0·03672 *g* oder 14·12 0/0.

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0\cdot128 \text{ g oder } 49\cdot23 0/0.$$

NO bei $t = 19^\circ$ und $b = 752 \text{ mm}$ 21·9 *cm*³ oder 9·98 0/0.

Von einer anderen Partie:

II. 0·3576 *g* ergaben ohne Alkalien 17·6 *cm*³ und mit Alkalien noch 12·4 *cm*³, im ganzen 30 *cm*³ oder 14·26 0/0.

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0\cdot199 \text{ g oder } 50\cdot05 0/0.$$

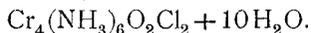
NO bei $t = 15^\circ$ und $b = 762 \text{ mm}$ 23·6 *cm*³ oder 7·24 0/0.

Der höher gefundene, in beiden Analysen gut übereinstimmende Wert für Chromioxyd rührt nicht nur von dem beim Trocknen stattfindenden Wasserverlust her, sondern auch von dem verminderten Molekulargewicht durch Säureverlust, an dessen Stelle Hydroxyl gekommen ist.

Sollte man auf eine Formel spähen, so könnten die Werte auch hier mit der Formel des obigen Nitrats, in welchem eine Nitratgruppe gegen Hydroxyl umgetauscht und die Zahl der Wassermoleküle auf 9 gestiegen, in Einklang gebracht werden. Die zweite Analyse verweist auf eine noch tiefer gehende Hydrolyse behufs des Säurerestes.

Das Tetrachromoxydheptaammoniaktrinitrat ist, in absolutem Alkohol aufbewahrt, beständiger. An der Luft zieht es Kohlensäure an. Mit Silbernitrat versetzt, gibt seine wässrige Lösung erst nach einigen Stunden ein gallertartiges Salz, welches in seinem Molekül Chrom, Nitrogruppe, Silber und Ammoniak enthält.

Tetrachromoxydhexaammoniakdichlorid



In der ersten Arbeit über die Löslichkeit des Chromhydrates in Ammoniak, welche ausschließlich in Anwesenheit von Ammonchlorid durchgeführt wurde, betonte ich die große Schwierigkeit, das Hauptprodukt der Reaktion infolge entgegengesetzter Wirkung des Wassers in reinem Zustande zu erhalten, wobei meistens Produkte mit geringerem Chlor- und Ammoniakwerte aus der intensiv rot gefärbten Lösung durch

Alkohol ausgeschieden wurden. Es gelingt also nur selten, einen solchen chemischen Zustand zu erzielen, wobei nur ein violetter, dicker, samtartiger, in Wasser klar löslicher Niederschlag, der reines Hexaammoniakdichlorid darstellt, ausgefällt wird. An der Pumpe von der Mutterlauge befreit, wurde er mit Alkohol verschiedener Konzentration und schließlich mit absolutem ausgewaschen und an der Luft bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

I. 0·1628 g ergaben $16\cdot1\text{ cm}^3\text{-NH}_3 = 0\cdot0272\text{ g}$ oder $16\cdot76\%$.

$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0\cdot0775\text{ g}$ oder $47\cdot58\%$.

II. 0·1897 g ergaben 0·089 g AgCl oder $11\cdot6\%$ Cl.

III. Aus einer anderen, ebenfalls an der Luft getrockneten Partie ergaben $0\cdot192\text{ g}$ $0\cdot0976\text{ g}$ Cr_2O_3 oder $50\cdot88\%$.

IV. 0·175 g einer anderen Partie ergaben $0\cdot0874\text{ g}$ oder $49\cdot44\%$ Cr_2O_3 .

Die Formel $\text{Cr}_4(\text{NH}_3)_6\text{O}_2\text{Cl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ erfordert:

	Gefunden		
	I.	II.	III.
NH ₃	17·10%	16·76%	—
Cr ₂ O ₃	51·51	47·58	50·88%
Cl	11·78	11·60	49·94%

Durch viele Versuche, bei welchen die Schwierigkeit der Reindarstellung nicht behoben werden konnte, ergab sich auf Grund analytischer Resultate ein sicheres Ergebnis bezüglich der bei der Bildung des Chromammoniakchlorids beteiligten Bestandteile; man fand nie mehr von Ammoniak und Chlor, als dem obigen Hexaammoniakdichlorid zukommt.

In allen drei Hauptprodukten der Chromammoniakverbindungen ist somit die Zahl der Ammoniakmoleküle fast dieselbe, dagegen die der Säurereste eine verschiedene und vom Chlor über Nitrat- zum Sulfatprodukte eine steigende. Dies soll kein Zufall, sondern vielmehr die Folge ihrer Beständigkeit sein. Ammoniakmoleküle sind fester gebunden als die Säurereste, was aus der leichteren Abspaltbarkeit der letzteren durch Hydrolyse folgt, besonders beim Chlorprodukt. Daher kam es, daß unter diesen Verbindungen auch solche isoliert wurden, welche nur einige Prozente Chlor enthielten.

Reines Dichlorid löst sich wie Nitrat sehr leicht in Wasser mit roter Farbe auf. Die hydrolytischen Verbindungen sind nicht in Wasser, dagegen in verdünnter Salzsäure ebenfalls leicht mit roter Farbe löslich. Es entsteht sehr wahrscheinlich obiges Chlorprodukt, welches in saurer Lösung beständiger ist, da die rote Farbe wochenlang fast unverändert bleibt. Derselbe Fall ist bei den hydrolytischen Produkten von Nitrat und Sulfat. Aus diesen Lösungen scheidet Alkohol nichts aus.

In Wasser gelöst und mit Silbernitrat versetzt, gibt es keine Fällung. Erst nach 15 bis 20 Stunden, wobei die rosa Farbe der Flüssigkeit in eine eisenoxydrote umschlägt, scheidet sich ein gallertartiger, dem Ferrihydrat sehr ähnlicher Niederschlag. An der Pumpe abfiltriert, ausgewaschen, an der Luft über 2 Wochen getrocknet, gelangte er zur Analyse.

0.196 g ergaben $0.4 \text{ cm}^3 \text{ NH}_3 = 0.0063 \text{ g}$ oder 0.35% .

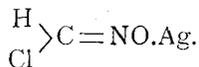
$\text{AgCl} = 0.0689 \text{ g}$ oder 34.61% ,

$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.0698 \text{ g}$ oder 35.6% .

Die Formel $\text{Cr}_4(\text{OH})_6\text{O}_2\text{O}_2(\text{AgCl})_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ erfordert:

	Gefunden
AgCl	<u>34.61%</u>
Cr ₂ O ₃	35.66

Das Ammoniak ist, wie man sieht, fast verschwunden, an dessen Stelle die Luftkohlenensäure gekommen ist, da das Salz beim Übergießen mit Säuren stark aufschäumt. Es ist nicht ohne Interesse, daß das sonst leicht abspaltbare Chlor in Gegenwart von Silbernitrat diese Eigenschaft einbüßt und im Molekül fest gebunden wird. Es mangelt an solchen Beispielen nicht, wo das Chlor neben Silber im Moleküle existieren kann. Das charakteristischste von allen ist das dargestellte Additionsprodukt von Nef¹ aus dem Silberfulminat und verdünnter Salzsäure

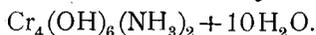


¹ Ann. d. Chemie, 280, 303.

Das Silber des Knallsilbers ist bedeutend labiler gebunden als das Chlor des Chromammoniakchlorids und doch scheidet Salzsäure es nicht aus. So geschieht es auch hier, wo umgekehrt das Silbernitrat das labile Chlor nicht ausscheidet.

Diese Silberverbindung könnte man als ein Salz des basischen Chromichlorids auffassen.

Diammoniakchromihydrat



Beim Neutralisieren der rubinroten Lösung scheidet sich nichts aus, nicht einmal die Farbe wird verändert; ebenso beim Ansäuern, ja sogar Kochen bleibt sie eine Zeitlang unverändert, bis sie schließlich in eine grüne umschlägt. Beim Stehenlassen scheidet sich aus der ammoniakalischen Lösung nach 24 Stunden ein violettbläulicher Niederschlag aus. Die Ausscheidung ist nicht vollständig, weshalb man die Mutterlauge so lange stehen läßt, bis sie farblos geworden ist. Die einzelnen Ausscheidungen sind nur wenig voneinander verschieden, verunreinigt durch eventuelle Säureprodukte. Da sie alle aber zur Beseitigung von Ammonsalzen und Ammoniak gut mit Wasser ausgewaschen werden müssen, führen sie alle zu einem Produkt. Wie daraus ersichtlich, ist die Anwesenheit von Ammonsulfat ausgeschlossen.

Der etwa 3 Tage unter einer Glocke getrocknete Niederschlag wurde analysiert.

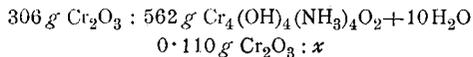
- I. 0·397 g ergaben $13\cdot9\text{ cm}^3\text{ NH}_3 = 0\cdot02363\text{ g}$ oder $5\cdot96\%$ statt $6\cdot05\%$.
- II. 0·235 g einer anderen Partie ergaben $8\cdot1\text{ cm}^3\text{ NH}_3 = 0\cdot0136\text{ g}$ oder $5\cdot79\%$.
- III. 0·339 g einer dritten Partie ergaben $13\cdot3\text{ cm}^3\text{ NH}_3 = 0\cdot0227\text{ g}$ oder $6\cdot58\%$.
- IV. Von einer Partie, die mehrere Tage an der Luft gestanden hat, wurden $0\cdot3194\text{ g}$ bis zum konstanten Gewicht bei 105° getrocknet; es ergab sich ein Verlust von $0\cdot0764\text{ g}$. Dieselbe Menge, $0\cdot3194\text{ g}$, ergab $0\cdot0162\text{ g NH}_3$, somit ist der eigentliche Wasserverlust $0\cdot0602\text{ g}$ oder $18\cdot8\%$ statt $19\cdot69\%$.
- V. 0·298 g ergaben $0\cdot156\text{ g}$ oder $52\cdot3\%$ Cr_2O_3 statt $54\cdot4\%$.
- VI. 0·321 g ergaben $0\cdot1665\text{ g}$ oder $51\cdot86\%$.

Den Analysen nach ist die untersuchte Substanz nicht ganz rein. Es gibt aber keine Mittel, sie zu reinigen.

Äußerlich ähnelt sie sehr dem Chromihydrat, indem sie nur mehr blaue Farbe hat. Trocken ist die Verbindung vollkommen unlöslich; im feuchten Zustand wird etwas von Wasser trüb gelöst. Beim Stehen an der Luft verliert sie etwas von ihrem Ammoniak, aber auch nach wochenlangem Stehen geht dieser Verlust kaum über die Hälfte seines Gehaltes, während welcher Zeit es sich mit Luftkohensäure bereichert hat.

Wenn man die Ausfällung der rubinroten Lösung, wie es beim Nitrat angegeben, vornimmt, so entsteht ein blaßrosa, flockiger Niederschlag, der im trockenen Zustande immer mehr Ammoniak aufwies, als es der vorigen Verbindung entspricht und in feuchtem Zustand fast doppelt so viel Ammoniak enthält.

I. Aus einer beliebigen, frisch vom Filter in einen Kolben heruntergespülten Menge wurde Ammoniak durch Kochen ausgetrieben und in 30 cm^3 $\frac{1}{10}$ normaler H_2SO_4 aufgefangen. Bis zur Neutralisation brauchte man 16·9 cm^3 $\frac{1}{10}$ normaler NaOH, daraus 0·0227 g. Im Hydrat fand man 0·110 g Cr_2O_3 , woraus sich das Gewicht der trockenen Substanz nach der einfachen Rechnung



zu 0·201 g berechnen läßt. In dieser Menge ist also 0·0227 g NH_3 enthalten oder 11·03% statt 12·1%, wie viel die eben aufgeschriebene Formel verlangt.

II. Von einer anderen Partie fand man in beliebiger Menge 16·7 cm^3 $NH_3 = 0\cdot0283 \text{ g}$ und 0·142 g Cr_2O_3 , daraus nach obiger Rechnung das Gewicht der trockenen Substanz 0·258 g. In dieser Menge sind also 0·0283 g NH_3 enthalten oder 10·99%.

Auch diese Chromammoniakhydrate ziehen die Luftkohensäure an.

Hydrate mit höherem Ammoniakgehalt wurden nicht erhalten, obwohl man, um Wasserwirkung zu beseitigen, alkoholische Verbindungen und trockenes Ammoniak benutzte.

Nach Schluß dieser Arbeit fand ich, daß zuerst Löwel ammoniakalische amaranthrote Chromlösungen (Pharm. C. B. für 1845, J. p. 577 und 861), später Lefort (J. B. für 1850, p. 310) und Fremy (Compte r. 47, p. 884) erhalten haben. Cleve war der erste (C. B. für 1862, J. p. 651), der einige von meinen total verschiedene Chromammoniakverbindungen beschrieben hat.