

303. F. W. Clarke: Einige doppelt- und dreifach oxalsaure Chrom enthaltende Salze.

(Eingegangen am 8. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Oxalsaures Chrom verbindet sich mit anderen oxalsauren Salzen, um zwei wohlbekannte Reihen von Doppelsalzen zu bilden. Eine Reihe wird durch das blaue oxalsaure Kaliumchrom, $\text{Cr}_2\text{K}_6\text{C}_{12}\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, vertreten; der Typus der anderen ist $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{C}_8\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Die in diesen Zeilen beschriebenen Salze gehören der ersteren Reihe an.

Die Baryum-, Strontium- und Calciumsalze dieser Reihe wurden von Rees-Reece entdeckt.¹⁾ Indem er Lösungen der Ammoniumsalze mit den Chloriden von Baryum, Strontium und Calcium vermischte, erhielt er Niederschläge von dunkel-violetten, seidigen Nadeln, welche die folgenden Formeln hatten:

- 1) $\text{Cr}_2\text{Ba}_3\text{C}_{12}\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,
- 2) $\text{Cr}_2\text{Ba}_3\text{C}_{12}\text{O}_{24} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,
- 3) $\text{Cr}_2\text{Sr}_3\text{C}_{12}\text{O}_{24} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,
- 4) $\text{Cr}_2\text{Ca}_3\text{C}_{12}\text{O}_{24} \cdot 36\text{H}_2\text{O}$.

Auf andere Weise bereitete Berlin²⁾ ein Calciumsalz mit 18 aq., ein Bleisalz mit 15 aq. und ein Silbersalz mit 9 aq., nebst anderen Verbindungen, welche hier nicht erwähnt zu werden brauchen.

Vor ungefähr einem Jahre bat ich Hrn. E. A. Kebler die von Rees-Reece beschriebenen Salze neu zu bereiten. Die einzige Abweichung von der Methode des letztgenannten Chemikers bestand im Gebrauch des Kaliumsalzes statt des Ammoniumsalzes als Fällungsmittel. Eine Masse von sehr dunkelgrünen, seidigen Nadeln fiel alsbald nieder und liess sich leicht aus kochendem Wasser umkrystallisieren. Zwei Hydrate des erwünschten Salzes wurden auf diese Weise gewonnen, das eine mit dem zwölf Moleküle Wasser enthaltenden Salze Rees-Reece's übereinstimmend, während das andere, heller gefärbt, nur sieben Moleküle Wassers enthielt. Für das letztere ergaben sich die folgenden analytischen Resultate:

	Gefunden	Theorie
Cr	8.94	8.90 pCt.
Ba	34.96	35.16 -
H ₂ O	10.91	10.77 -

Die Bildung dieses neuen Hydrats führte natürlicherweise auf Experimente zur Entdeckung der Bedingungen, unter welchen verschiedene Grade von Wässerung erzielt wurden. Obwohl dieser Punkt nicht definitiv bestimmt wurde, wurden doch interessante Resultate erlangt. Vier Portionen des oxalsauren Doppelsalzes wurden

¹⁾ Compt. rend. 21, 116.

²⁾ Berzelius, Jahresbericht 24, 244.

gefällt, zwei in verdünnten und zwei in concentrirten Lösungen, zwei wurden kalt und zwei kochend gefällt. Alle Niederschläge kamen als grüne, seidige Nadeln zum Vorschein, welche sorgfältig an der Luft getrocknet wurden. In diesen verschiedenen Präparaten wurden folgende Wasserprocente erhalten:

Präcip. concentrirt, kalt	9.50	9.78	9.19	Mittel	9.49
- - heiss	9.39	9.31	—	-	9.35
- verdünnt, kalt	9.98	9.90	9.43	10.10	10.72
- - heiss	12.07	12.13	11.12	—	—

Theoretisch, für 6 Moleküle Wasser, 9.38

- - 7	-	-	10.77
- - 8	-	-	12.13.

Es ist ersichtlich, dass die beiden Salze, welche in den concentrirten Lösungen gefällt wurden, genau sechsfach gewässert sind; das dritte Salz ergab zweifelhafte Resultate, während das letzte ziemlich gut mit dem Procentsatze für 8 Moleküle Wasser übereinstimmt. Offenbar ist das sechs Moleküle enthaltende Salz bestimmt und typisch; zweifellos sind die zwölf und achtzehn Moleküle enthaltenden Salze Rees-Reeces auch bestimmt; alle anderen Hydrate mögen nur Mischungen der niedersten mit einer der höheren Verbindungen sein. Dies muss die Zukunft lehren. Die Farbe ist immer dunkler, je höher die Wässerung; aber, obwohl grün unter gewöhnlichen Umständen, werden alle hier beschriebenen Salze im Gaslichte trüb-violett. Die specifischen Gewichte ergaben sich wie folgt:

$\text{Cr}_2\text{Ba}_3\text{C}_{12}\text{O}_{24}$	wasserfrei	2.570	bei	6.8°
- -	$6\text{H}_2\text{O}$	2.454	-	23.9°
- -	$12\text{H}_2\text{O}$	2.372	-	27.0°.

Hier ist das zweite Salz fast ein Mittel zwischen den beiden anderen.

Die Strontiansalze wurden auch von Hrn. Kebler bereitet, unter wechselnden Temperatur- und Lösungsverhältnissen. Diese fielen auch als schöne, mattgrüne, seidige Nadeln nieder und wurden leicht aus heissem Wasser umkrystallisirt. Aus kalten verdünnten Lösungen wurde das Salz $\text{Cr}_2\text{Sr}_3\text{C}_{12}\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ gefällt.

	Gefunden	Theorie
Cr	9.36	9.37 pCt.
Sr	23.59	23.64 -
H_2O	19.29	19.45 -

Aus der Mutterlauge dieses Salzes schied sich ein etwas niederes Hydrat aus, vielleicht eine Mischung, welche im Wassergehalte $10\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser entspricht. Specifisches Gewicht 2.148 bei 8.8°. Aus heissen, concentrirten Lösungen der Präcipitanten wurde ein

zehnfach gewässertes Salz erhalten. Wenn wir dieses Salz bezw. A und B nennen, so haben wir die folgenden analytischen Ergebnisse:

	Gefunden		Theorie, 10½ aq.	Theorie, 10 aq.
	A	B	A	B
Cr	9.55	9.52	9.59	9.67 pCt.
Sr	24.14	24.31	24.22	24.45 -
H ₂ O	17.36	16.87	17.40	16.75 -

Ich bin geneigt diese Verbindungen als Mischungen des zwölf Moleküle enthaltenden Salzes mit geringen Quantitäten eines sechsfach gewässerten Salzes, welches noch zu entdecken bleibt, zu betrachten.

Die Mutterlaugen von allen diesen Strontiansalzen wurden zusammengenommen und concentrirt. Nach längerem Stehen setzte sich eine sehr dunkelgrüne, fast schwarze, krystallinische Kruste ab. Diese, welche ein specifisches Gewicht von 2.155 bei 12.8° hatte, entpuppte sich als ein neues dreifach oxalsaures Salz mit der Formel



mit entweder 11 oder 12 Molekülen Wasser.

	Gefunden		Theorie, 5 aq.	Theorie, 6 aq.
Cr	9.51		9.60	9.44 pCt.
Sr	16.15		16.15	15.89 -
K	7.26		7.22	7.10 -
H ₂ O	18.33		18.28	19.61 -

Ich vermurthe, dass die Formel mit 12 Molekülen die richtige ist und dass das von Hrn. Kebler bestimmte Salz ein wenig efflorescirt gewesen sein mag. Jedoch ist die analytische Uebereinstimmung mit der niederen Formel merkwürdig genau.

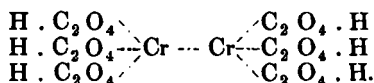
Die Entdeckung dieses neuen dreifachen Salzes führte auf die entsprechende Baryumverbindung. Das gewöhnliche oxalsaure Chrombaryum wurde also mit einer äquivalenten Quantität des Kaliumsalzes in heissem Wasser aufgelöst und die Mischung dann mit kohlen-saurem Baryum erhitzt, um ein wenig freie Oxalsäure, welche als Unreinigkeit vorhanden war, zu beseitigen. Nach dem Filtriren setzten sich blass blaugrüne Nadeln ab, welche die Composition $\text{Cr}_2\text{Ba}_2\text{K}_2\text{C}_{12}\text{O}_{24}$, mit fünf oder sechs Molekülen Wassers, hatten.

	Gefunden		Theorie, 5 aq.	Theorie, 6 aq.
Cr	9.86		9.68	9.53
Ba	24.25		25.51	25.09
K	7.41		7.28	7.14
H ₂ O	8.65		8.38	9.89.

Da die Salze, welche dieses dreifache Salz ergaben, jedes sechs Moleküle Wassers enthalten, bin ich geneigt, das als den wahren Grad von Wässerung für die eben beschriebene Verbindung zu betrachten.

In der That ist die Wässerung in dieser Reihe von complexen, oxalsauren Salzen fast durchaus sechsfach, oder durch ein grades Multipulum von sechs dargestellt. Die Hauptausnahmen sind die Blei- und Silbersalze von Berlin, mit resp. 15 aq. und 9 aq., Werthe, welche regelmässige Submultipla von sechs sind.

Die Weise, auf welche diese Baryum- und Strontiansalze aus dem Kaliumsalze bereitet werden, deutet auf ihre Constitution hin. Wir können das oxalsaure Chrom selbst als eine schwache Säure betrachten, welche die folgende Strukturformel hat:



Diese sechs Atome Wasserstoff können durch sechs Kaliumatome, durch drei Baryumatome, oder durch zwei von jedem ersetzt werden; und dasselbe gilt von allen anderen Salzen der Reihe. Wenn man Chrom als trivalent betrachtet, muss die Formel natürlich halbirt werden.

Wir machten den Versuch die sechsbasische Säure, welche hier angedeutet wurde, zu bereiten, erhielten aber keine endgültigen Resultate. Das Baryumsalz wurde durch eine genau äquivalente Menge Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Filtriren erhielten wir eine saure Lösung, welche stark zweifarbig, und dunkelviolet in durchgehendem Lichte war. Möglicherweise war dies die erwünschte Säure, aber genauer Beweis fehlt noch.

Herr Kebler machte auch den Versuch einige andere Salze der oben genannten Reihe zu bereiten, aber ohne Erfolg. Kein Calciumsalz wie das von Rees-Reece liess sich darstellen. Oxalsaures Calcium, ein wenig durch Chrom gefärbt, wurde jedes Mal gefällt.

Mit Cadmium-, Kobalt-, Eisenoxydul-, Zink-, Kupfer-, Blei- und Zinnoxidulsalzen ergiebt das blaue oxalsaure Chromkalium entweder keinen Niederschlag, oder nach einiger Zeit ein Präcipitat der gewöhnlichen oxalsauren Salze der fraglichen Metalle. Die Filtrate dieser oxalsauren Salze setzten später Krystalle ab, welche für die Analyse zu unrein sind, und welche das Kaliumchromoxydsalz der rothen Reihe zu sein scheinen.

Die Methode das oxalsaure Baryumchromoxyd mit den schwefelsauren Cadmium-, Kobalt-, Kupfer-, Eisen- und Zinksalzen zu erhitzen, wurde auch versucht. In jedem Falle bildete sich das gewöhnliche oxalsaure Salz, mit schwefelsaurem Baryum vermischt.