

## Werk

**Label:** Rezension

**Ort:** Braunschweig

**Jahr:** 1896

**PURL:** [https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110\\_0011](https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0011) | LOG\_0659

## Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)  
SUB Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen

✉ [info@digizeitschriften.de](mailto:info@digizeitschriften.de)

Organe, aber mit ausserordentlicher Geschwindigkeit und Intensität. Hierzu kommt die höchst zweckmässige Verwerthung der locomotorischen Muskelarbeit und der Locomotion selbst für die Lufterneuerung.

Bemerkt sei noch, dass sämtliche Wandervögel bei ihrer Reise beträchtliche Höhen einhalten; so ist selbst für die niedrig ziehenden Brachvögel eine Höhe von 3000 bis 5000 m festgestellt worden; es wird aber als sehr wahrscheinlich angenommen, dass manche Zugvögel in der staunenerregenden Höhe von 10000 bis 12000 m ziehen (nach Gätke).

Mit Rücksicht hierauf dürfen auch für die unter gewöhnlichen Lebensverhältnissen in Höhen von etwa 6000 m emporsteigenden Vögel (Condor, Geier u. s. w.) besondere anatomische Einrichtungen nicht vorausgesetzt werden.“

**A. Recura:** Ueber eine neue Klasse von Chromverbindungen. (Revue scientifique. 1896, Sér. 4, T. VI, p. 65.)

Vom Vorstande der chemischen Gesellschaft zu Paris aufgefordert, die Resultate seiner mehrjährigen Studien über die Chromverbindungen mitzutheilen, hat Herr Recura in seinem Vortrage nicht allein ein lange bekanntes, räthselhaftes Verhalten der Chromverbindungen aufzuklären vermocht, sondern auch die wichtige Rolle klargelegt, welche der Thermochemie bei der Erforschung der Constitution chemischer Verbindungen zufällt.

Von den Chromsalzen weiss man längst, dass sie verschiedene Modificationen bilden, dass ein und dasselbe Salz, je nach den Umständen, bald violett, bald grün ist, und dass es in jeder dieser Formen verschiedene Eigenschaften besitzt. Diese Eigenheit theilen merkwürdiger Weise alle Salze des Chromsesquioxids, und es ist begreiflich, dass sie Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, welche zwar das Thatachenmaterial in interessanter Weise vermehrten, aber eine Erklärung der Erscheinung nur noch mehr erschwerten; denn oft haben sehr zuverlässige Beobachter die widersprechendsten Angaben über die Eigenschaften dieser Modificationen gemacht. Dies führte Herrn Recura auf die Vermuthung, dass die Aenderung der Farbe und der Eigenschaften nicht eine einfache durch eine Ursache veranlasste Erscheinung sei, sondern dass sie durch verschiedene Ursachen veranlasst werden konnte und daher verschiedene Folgen hervorbringe, die leicht zu Wechselungen Anlass geben können.

In der That ergaben die weiter zu beschreibenden Versuche, dass die grünen Chromsalze zwei vollkommen verschiedene Kategorien von Verbindungen darstellen; denn jede Lösung eines violetten Chromsalzes wird durch Kochen grün, erlangt dabei neue Eigenschaften, und jedem festen violetten Salze entspricht ein isomeres, festes, grünes Salz, das wieder andere Eigenschaften besitzt. Löst man dieses grüne Salz in Wasser, so giebt es eine grüne Lösung, die nichts gemein hat mit der grünen

Lösung, die man durch Aufkochen der violetten Lösung erhalten. Es existiren also von ein und demselben Chromsalz drei verschiedene Lösungen: 1. eine violette Lösung, die man durch Auflösen des violetten, krystallisirten Salzes in Wasser erhält; 2. eine grüne Lösung, die man durch Kochen der violetten Lösung gewinnt; 3. eine grüne Lösung, die entsteht, wenn man das grüne, feste Salz in Wasser auflöst. Der Umstand, dass man die beiden grünen Lösungen mit ihren ganz verschiedenen Eigenschaften nicht unterschieden hat, veranlasste die Schwierigkeit, welche dem Verständniss dieser Umwandlungen sich bisher entgegengestellt hat.

Neben der Thatsache, dass die Lösungen der violetten Chromsalze sich durch Kochen in grüne verwandeln, wusste man auch, dass die grüne Modification eine sehr unbeständige ist; sich selbst überlassen, nimmt sie nach einiger Zeit ihre ursprüngliche, violette Färbung wieder an. Die Dauer dieser Rückbildung ist bei ein und demselben Salze von der Concentration der Lösung abhängig und hängt bei verschiedenen Salzen von der Natur der Säure ab; Nitrate z. B., die durch Kochen der Lösung grün geworden, werden beim Abkühlen sofort wieder violett, während Sulfate erst nach mehreren Tagen sich wieder in die violette Form zurückverwandeln. Man wusste ferner, dass die durch Kochen erhaltenen, grünen Lösungen niemals krystallisiren, und dieser Umstand sowohl, wie die Unbeständigkeit der grünen Lösungen hatten die Erkennung des Wesens dieser Modification unmöglich gemacht. Herr Recura hat diese Schwierigkeiten durch Verwendung der thermochemischen Methoden zu beseitigen vermocht.

Die Versuche wurden vorzugsweise mit Chromsulfat angestellt, weil, wie erwähnt, die grüne Lösung dieses Salzes sich sehr langsam in die violette zurückverwandelt. Wurden der grünen Lösung steigende Mengen Natron zugesetzt, und jedesmal die dabei entwickelte Wärme gemessen, so ergab sich, dass die Wärme, welche durch Zusatz einer Natronmenge entsteht, die äquivalent ist dem sechsten Theil der Schwefelsäure des Sulfats, genau gleich ist der Wärme, welche bei der Verbindung von Natron mit freier Säure entsteht, während alle weiteren Natronmengen viel weniger Wärme ergaben. Daraus folgte, dass die grüne Lösung ein Gemisch ist von Schwefelsäure mit einem bestimmten löslichen basischen Sulfat, d. h., dass durch das Kochen von der violetten Lösung ein Sechstel der Schwefelsäure abgespalten und freigeworden ist, nach der Gleichung  $2 [\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SO}_3] + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SO}_3 + \text{SO}_4\text{H}_2$ .

Die durch das Kochen bewirkte Spaltung des Sulfates ist aber keine einfache, denn das entstandene basische Sulfat  $2 \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SO}_3$  ist kein gewöhnliches basisches Salz; es zeigt vielmehr die Eigenthümlichkeit, dass bei der Behandlung mit Chlorbaryum die Lösung nur ein Fünftel ihrer Schwefelsäure fallen lässt, während die vier übrigen Schwefelsäuremoleküle als Radical mit dem Chrom fest verbunden sind; die Constitution des gelösten, grünen Salzes ist also

$[4\text{SO}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3]\text{SO}_3$ , es ist ein Sulfat der löslichen Base  $[4\text{SO}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3]\text{H}_2\text{O}$ , die der Verf. auch isoliren konnte und „Sulfochromylhydrat“ genannt hat.

Dass das Sulfat beim Kochen diese tiefe Umgestaltung in der That erlitten hat, beweist auch die Reaction mit Alkalien. Behandelt man das violette Sulfat mit einem Alkali, so erhält man bei den erforderlichen Vorsichtsmaassregeln das normale Chromoxydhydrat,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , das, mit Schwefelsäure behandelt, drei Molecüle aufnimmt und das violette Sulfat bildet. Von der grünen Lösung erhält man mit Alkali auch die Fällung eines Hydrats, das aber, mit Schwefelsäure behandelt, nur zwei Molecüle aufnimmt und das basische Salz  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$  bildet.

Ueberlässt man die grüne Lösung, die, nach Vorstehendem, ein Gemisch von Schwefelsäure mit dem grünen Sulfat des Radicals  $4\text{SO}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$  ist, sich selbst, so verbindet sich die freie Säure wieder inniger mit dem Sulfat und es entsteht das beständige, violette Sulfat, welches durch Kochen so tief umgewandelt worden war.

Ganz anders beschaffen ist das feste, grüne Chromsalz, welches ein Isomeres des violetten Salzes ist. Wird das feste, violette Chromsulfat, dessen Zusammensetzung  $\text{Cr}_2\text{3SO}_4 + 18\text{H}_2\text{O}$  ist, so lange auf  $90^\circ$  erwärmt, bis seine Zusammensetzung  $\text{Cr}_2\text{3SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$  geworden, so erhält man eine feste, grüne Verbindung, die in Wasser löslich ist und ganz andere Eigenschaften besitzt, als die violette und die oben beschriebene, grüne Lösung. Die grüne Verbindung zeigt nämlich weder die Charaktere eines Sulfats noch die eines Chromsalzes. Bei Zusatz einer Chlorbaryumlösung zur verdünnten Lösung des grünen Salzes erhält man keine Fällung, während sowohl die violette Lösung wie die durch Kochen grün gewordene sofort einen Niederschlag gegeben. Die Verbindung ist also kein Sulfat mehr, sondern ein Radical, in welches alle drei Schwefelsäuremolecüle eingetreten.

Diese Modification ist im festen Zustande vollkommen beständig; Verf. ist im Besitz einer Probe, die sich mehrere Jahre unverändert gehalten. In der Lösung ist ihre Beständigkeit nicht sehr gross; in wenigen Tagen verwandelt sie sich in die violette Lösung; sogar schon nach einer Stunde hat die Umwandlung begonnen, denn eine Chlorbaryum-Lösung giebt dann schon einen schwachen Niederschlag.

Eine weitere Eigenthümlichkeit des festen, grünen Chromsulfats, die es vor den anderen Metallsalzen unterscheidet, ist seine Fähigkeit, mit anderen Körpern Verbindungen einzugehen. Das Sulfat verbindet sich mit Schwefelsäure und mit Kupfersulfat so, dass Zusatz von Chlorbaryum keinen Niederschlag giebt. Und in gleicher Weise verbindet es sich mit einem beliebigen anderen Metallsulfat; man erhält so Verbindungen wie  $\text{Cr}_2\text{3SO}_4 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$  oder  $\text{Cr}_2\text{3SO}_4 \cdot \text{SO}_4\text{K}$  oder  $\text{Cr}_2\text{3SO}_4 \cdot \text{SO}_4\text{Cu}$  u. s. w., Verbindungen, in denen die Schwefelsäure fest gebunden ist, während das Metall in Reaction treten kann; sie sind also weder gewöhnliche Sulfate noch Chromsalze, sondern Salze eines complicirten Säureradicals  $(\text{Cr}_2\text{4SO}_4)\text{H}_2$ ,

das Herr Recura „Chromschwefelsäure“ genannt hat. Sie lassen sich in festem Zustande darstellen und sind dann grün und vollkommen beständig, während sie in Lösung sich bald in violettes Chromsulfat und Metallsulfat verwandeln. Die alkalischen Chromsulfate sind den Chromalaunen isomer und können durch passendes Erwärmen und Entwässern der letzteren aus diesen erhalten werden.

Das grüne Chromsulfat hat jedoch seine Verbindungsfähigkeit durch die Aufnahme von 1 Mol. Schwefelsäure oder Sulfat nicht erschöpft; es kann sich vielmehr mit 2 oder 3 Mol. Schwefelsäure verbinden und bildet beziehungsweise die vierbasische Chromodischwefelsäure und die sechsbasische Chromotrischwefelsäure. Alle drei Chromschwefelsäuren sind viel kräftigere Säuren als die Schwefelsäure selbst; ihre Neutralisationswärme ist grösser als die dieser Säure; sie sind im festen Zustande sehr beständig und können bis  $170^\circ$  erwärmt werden, ohne Schwefelsäure zu verlieren.

Erwärmt man im Sandbade 1 Mol. grünes Chromsulfat mit 4 Mol. Schwefelsäure, so erhält man einen dunkelgrünen Syrup, der bei  $115^\circ$  eine tiefe Umgestaltung erleidet; er verliert seine Farbe, erstarrt als durchscheinende, glasige Masse und hat die Zusammensetzung  $\text{Cr}_2\text{3SO}_4 + 4\text{SO}_4\text{H}_2$ . Seine Constitution ist eine andere geworden als die der Chromschwefelsäuren; denn während diese bis  $170^\circ$  unzersetzt erwärmt werden konnten, giebt die neue Verbindung schon bei  $120^\circ$  3 Mol. Schwefelsäure ab und es bleibt ein Körper zurück von der Zusammensetzung  $\text{Cr}_2\text{3SO}_4 + \text{SO}_4\text{H}_2$ . Die in dieser Weise entstandene Verbindung hat zwar die gleiche Zusammensetzung wie die Chromschwefelsäure, aber sie hat weder die Eigenschaften dieser noch die des Chromsulfats, noch auch die einer Chromverbindung überhaupt, sondern bildet eine ganz neue Art von Körpern. Sie zeichnet sich besonders durch ihre Farblosigkeit aus, bildet ein graues Pulver und giebt eine grüngelbliche Lösung, welche alle Lösungen der Metallsalze, selbst die Lösungen der Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze als grünlichweisse, in Wasser vollkommen unlösliche Flocken fällt. Diese Niederschläge haben stets dieselbe Zusammensetzung; sie enthalten alles Chrom, alle Schwefelsäure und ein Molecül des Metalloxyds; aber die Constitution der Verbindung ist eine ganz andere als die der Chromsulfate; denn das Metalloxyd ist mit dem Chromoxyd verbunden, welches mit der Schwefelsäure ein Säureradical bildet, das „Sulfochromsäure-Hydrat“,  $[\text{SO}_3]_4\text{Cr}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$ .

Die Umwandlungen, welche das Chromoxyd in den Chromsalzen unter den verschiedenen Umständen erleidet, sind höchst interessant, und die Verschiedenheit der Eigenschaften, welche die Chromsalze in ihren verschiedenen Modificationen darbieten, erklären sich durch die verschiedene Constitution des Radicals, welches das Chrom enthält. Dieselben Vorgänge, welche hier für das Chromsulfat ausführlicher mitgetheilt sind, spielen sich bei den Umwandlungen