

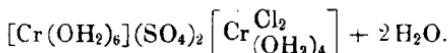
**246. Niels Bjerrum: Einige Bemerkungen über Chromchloridsulfate.**

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. April 1906.)

In der letzten Zeit sind von A. Werner und R. Huber<sup>1)</sup>, sowie von R. F. Weinland und R. Krebs<sup>2)</sup> Arbeiten über Chromchloridsulfate veröffentlicht worden. Ich bin seit einiger Zeit mit Arbeiten über Chromchlorid beschäftigt, über deren Resultate ich bald ausführlich berichten werde. Im Laufe dieser Arbeiten habe ich auch Untersuchungen über Chromchloridsulfate angestellt, und da ich zu anderen Resultaten über die Constitution dieser Körper gekommen bin als den von den angeführten Autoren vertheidigten, möchte ich hier in Kürze meine Anschauungen und die wichtigsten Thatsachen, auf welche ich sie stütze, anführen. Ferner hoffe ich auch, darlegen zu können, dass die Grundlagen für die Ansichten, die in den angeführten Arbeiten aufgestellt werden, unzureichend sind oder eine andere Deutung zulassen.

Werner und Huber haben durch Zusatz von Schwefelsäure zu einer Mischung von violettem Chromsulfat und grünem Chromchlorid ein neues Chlorosulfat dargestellt, isomer mit der Recoura'schen Verbindung  $\text{CrClSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>3)</sup> und mit ähnlichen Eigenschaften, was die Löslichkeit und Fällbarkeit der Säurereste betrifft. Ich habe schon vor einiger Zeit ebenfalls dieses isomere Salz dargestellt und kann in allen Richtungen die Angaben über das neue Salz bestätigen. Werner und Huber schliessen aus der Darstellungsweise des Salzes, dass es wahrscheinlich eine dimolekulare Verbindung ist, deren Formel sich folgendermaassen constitutionell auflösen lässt:



Durch Darstellung einer analogen Verbindung, in welcher sie den Chromsulfatrest durch Aluminiumsulfat ersetzt hatten, gewann diese Constitutionsformel eine neue Stütze. Dass diese Auffassung, zu der auch ich gekommen bin, richtig ist, vermochte ich überdies auf eine andere Weise nachzuweisen. Eine Lösung (1:10) des Salzes in verdünnter Salzsäure gab durch Sättigung mit Chlorwasserstoff einen Niederschlag von blauem Chromchlorid, der fast die Hälfte des Chroms enthielt (ber. 0.48 g, gef. 0.45 g). Da eine Lösung des blauen Chromchlorids nahezu quantitativ durch Chlorwasserstoff gefällt wird (bei 10°

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 329 [1906].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 48, 251 [1906].

<sup>3)</sup> Compt. rend. 135, 163 [1902].

bleilt nur  $\frac{1}{2}\%$  in Lösung), zeigt dieser Versuch, dass die Hälfte des Chroms sich als blaues Chromion in der Lösung befindet, ganz wie nach der Werner'schen Formel zu erwarten ist.

Für das Recoura'sche Salz glaubten Werner und Huber dieselbe Formel annehmen zu müssen. Ihre Gründe dafür scheinen mir aber nur wenig zwingend.

Es war ihnen möglich, ein wenig blaues Chromchlorid aus dem Recoura'schen Chlorosulfat darzustellen, und zwar durch wiederholtes Fällen mit Chlorwasserstoff und Aufbewahren des gefällten Salzes auf einer Thonplatte in freier Luft, wobei ein Theil desselben mit grüner Farbe in die Thonplatte geht, während violettes Chromchloridhydrat zurückbleibt. Aus diesem Versuch schliessen die Verfasser, »dass die Entstehung von violettem Chromchloridhydrat aus dem Chlorosulfat unter den beschriebenen Bedingungen sich nur dann erklären lässt, wenn man annimmt, dass sich das Radical  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]$  im Chlorosulfat schon vorfindet.«

Hierzu ist erstens zu bemerken, dass die Umwandlungen des Chromchlorids nicht so gut bekannt sind, dass man eine Bildung von  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]$  ganz ausschliessen kann, wenn sie auch unwahrscheinlich ist. Und zweitens ist es möglich, dass eine kleine Menge von  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]$  in Form des neuen Chlorosulfats sich als Verunreinigung im benutzten Chlorosulfat befunden hat. (Man vermisst Angaben über die dargestellten Mengen von violettem Chromchlorid.) Wenn ich versuchte, die Recoura'sche Verbindung aus erwärmten Lösungen von grünem Chromchlorid darzustellen, erhielt ich immer solche verunreinigte Präparate. Wenn ich dagegen das Salz nach Recoura darstellte, war es immer rein. (Kein Niederschlag durch Sättigung einer Lösung (1:10) in Salzsäure mit Chlorwasserstoff.) Es scheint mir aber sehr wohl möglich, dass die kleine Änderung der Recoura'schen Darstellungsweise, die Werner und Huber eingeführt haben (Eintrocknen der gekochten Lösung von violettem Chlorosulfat in Salzsäure im Vacuumexsiccatore statt einfachen Aufbewahrens), einen grösseren Ertrag, aber ein weniger reines Salz liefert haben mag.

Dass das Chlorosulfat in feuchter Atmosphäre, auf einer Thonplatte liegend, theilweise zerfliesst und ein wenig violettes Chromsulfat hinterlässt, scheint mir ebensowenig einen Beweis für die Werner'sche Auffassung der Constitution desselben abzugeben.

Dagegen glaube ich aus folgendem Versuche schliessen zu können, dass eine frische Lösung des Recoura'schen Chlorosulfats kein  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]$  enthalten kann. Eine Lösung von 1 g Recoura'schem Chlorosulfat in 10 ccm Salzsäure giebt mit Chlorwasserstoff keinen Niederschlag während der ersten Stunden. Wenn sich in der Lösung auch nur einige Centigramme blauen Chromchlorids befunden hätten,

müsste man einen Niederschlag erhalten haben. Eine so grosse Menge blaues Chromchlorid kann man nämlich mit Chlorwasserstoff aus 10 ccm Wasser ausscheiden.

Aus diesem Verhalten schloss ich, dass das Recoura'sche Chlorosulfat kein Dichlorochrom-chromsulfat sein konnte. Dass es wirklich Monochlorochromsulfat ist, glaube ich auf folgende Weise darthun zu können.

Ich bemerke vorerst, dass es mir gelungen ist, ein neues Chromchlorid,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , darzustellen, welches sich seinen Eigenschaften zufolge als das bisher vergebens gesuchte Monochlorochromchlorid erwies. Es wird dargestellt, indem man aus einer concentrirten, gekochten Lösung von grünem Chromchlorid erst das gebildete blaue Chromchlorid mit Chlorwasserstoff ausfällt. Wenn das Filtrat dann in eine grössere Menge mit Chlorwasserstoff gesättigten Aethers gegossen wird, scheidet sich das neue Chlorid aus, während das in der Lösung enthaltene Dichlorochromchlorid in mit *other* Farbe lösliche Verbindungen übergeht. Durch Lösen in einer Mischung von Aether und rauhender Salzsäure (1:1), worin die beiden anderen Chromchloride unlöslich sind, und Eingießen in mit Chlorwasserstoff gesättigten Aether lässt es sich umkristallisiren. Wenn das Chlorid frisch dargestellt ist — es hält sich leider nur schlecht —, werden genau  $\frac{2}{3}$  des Chlors in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat ausgefällt. Daraus kann man schliessen, dass das neue Salz Monochlorochromchlorid oder eine Verbindung von gleichen Molekülen blauen und grünen Chromchlorids sein muss. Da aber die wässrige Lösung des Salzes andere Eigenarten als eine gemischte Lösung von blauem und grünem Chromchlorid hat, z. B. Chlorwasserstoff oder concentrirter Schwefelsäure gegenüber, wird erstere Anschauung die wahrscheinlichere. Dieses neue Chlorid kann man nun mit gutem Ertrag (ca. 75 pCt.) aus Recoura's Chloridsulfat durch Lösung in Salzsäure und Giessen in einen grossen Ueberschuss mit Chlorwasserstoff gesättigten Aethers erhalten. Und ebenso giebt eine Lösung des neuen Chlorids mit concentrirter Schwefelsäure das Recoura'sche Chlorosulfat. Aus diesen Beziehungen folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass das Recoura'sche Chlorosulfat wirklich Monochlorochromsulfat,  $[\text{CrCl}]SO_4$ , ist.

Die Leitfähigkeiten und die Änderungen der Leitfähigkeiten von Lösungen der beiden Chloridsulfate stimmen gut mit diesen Constitutions-Annahmen für die Salze überein.

Die Arbeit von Weinland und Krebs berichtet über zwei isomere Chromichloridsulfate mit der Formel  $\text{CrClSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Das eine ist grün und wird durch Eintrocknen einer Lösung des grünen Chromchlorids mit zugesetzter Schwefelsäure dargestellt. Von dem ab-

weichenden Wassergehalt abgesehen, fanden die Verfasser, dass ihr Salz mit dem Recoura'schen identisch war. Das andere ist violett. Sie stellen es durch Zusatz einer molekularen Menge Schwefelsäure zu einer Lösung von blauem Chromchlorid dar. Wenn die Lösung hinlänglich concentrirt ist, wird es gleich gefällt, sonst erst durch Eintrocknen.

Aus dem Verhalten dieser Salze folgt unzweifelhaft, dass das Chlor im grünen Salz complex und im violetten ionogen gebunden ist. Wenn aber Weinland und Krebs aus ihren Versuchen schliessen, dass alles  $\text{SO}_4$  in den beiden Salzen complex gebunden ist, kann ich ihnen nicht mehr beistimmen. Sie folgern dies daraus, dass in verdünnter Lösung (weniger als 0.01-molarer), wenn man eine gewisse Menge Salpetersäure zusetzt, das  $\text{SO}_4$  mit Baryumchlorid nicht momentan gefällt wird.

Es kam mir sehr unwahrscheinlich vor, dass in diesen Salzen das  $\text{SO}_4$  complex gebunden sein sollte. Ich führe z. B. an, dass die momentane Fällung des violetten Chloridsulfats in einer blauvioletten Lösung von Chromchlorid eine komplexe Bindung höchst unwahrscheinlich macht, weil Chrom und Schwefelsäure nur langsam komplexe Bindungen mit einander eingehen. Ich suchte deshalb nach einer anderen Erklärung der Versuchsresultate von Weinland und Krebs. Und ich glaube, diese Erklärung darin gefunden zu haben, dass in verdünnter, saurer Lösung die Fällung von Baryumsulfat stets langsam stattfindet.

Es ist ja allgemein bekannt, dass viele Sulfate, z. B. Calciumsulfat, in hohem Grade befähigt sind, Uebersättigungserscheinungen zu zeigen. Daher ist es auch nothwendig, bei Schwefelsäurebestimmungen eine gewisse Zeit zu warten, bis man abfiltrirt. Dass aber diese Uebersättigungserscheinungen genügen, um die langsame Fällung des  $\text{SO}_4$  in den Chromchloridsulfaten zu erklären, habe ich dadurch nachgewiesen, dass Kaliumsulfat genau dasselbe Verhalten zeigt.

Zu 10 ccm einer 0.01-mol. Lösung von Kaliumsulfat setzte ich verschiedene Mengen 1-n. Salpetersäure und nach Abkühlung in Eis bis auf ca. 1<sup>0</sup> 1 ccm einer 0.1-mol. Baryumchloridlösung (äquimolare Menge) hinzu; es zeigte sich dann Folgendes:

Mol. $\text{HNO}_3$ auf 1 Mol. $\text{K}_2\text{SO}_4$	Zeit, bis ein Nieder- schlag sichtbar wurde
0	0
10	weniger als 1 Sec.
20	ca. 2 Sec.
50	5—10 Sec.
150 <sup>1)</sup>	2—10 Min.

<sup>1)</sup> 1 ccm 15-n. Salpetersäure zugesetzt.

Namentlich bei den stärkeren Säureconcentrationen war die Zeit, bis der Niederschlag erschien, von Versuch zu Versuch variirend.

Wenn man zu 10 ccm Wasser dieselben Mengen Salpetersäure und nach Abkühlung in Eis ca. 0.03 g Chloridsulfat zusetzte, und darauf nach Schütteln, bis Lösung eintrat ( $\frac{1}{4}$  Min.), wieder 1 ccm 0.1-mol. Baryumchloridlösung, so verflossen dieselben Zeiten, bis der Niederschlag erschien. Diese Zeitangaben sind natürlich etwas unbestimmt, wie bei solchen Erscheinungen zu erwarten steht; es war mir aber nicht möglich, durch Parallelversuche zu erfahren, ob Kaliumsulfat oder die verschiedenen Chloridsulfate (die beiden nach Weinland und Krebs dargestellten, sowie das nach Recoura bereitete Salz) den Niederschlag am langsamsten ergaben. Bald gab Kaliumsulfat den Niederschlag schneller und bald gab es den Niederschlag langsamer als die Chloridsulfate. In einer 0.01-mol. Lösung von Kaliumsulfat, mit 150 Mol.  $HNO_3$  versetzt, in welcher der Niederschlag nach zwei Minuten erschien, war nach zehn Minuten fast nur die Hälfte der Schwefelsäure gefällt. Das klare Filtrat gab nach Erwärmung und Stehenlassen einen reichlichen Niederschlag.

Weinland und Krebs schreiben<sup>1)</sup>: »Die Bestimmung des Molekulargewichtes bzw. des Dissociationsgrades der Verbindungen auf kryoskopischem Wege steht mit dem angegebenen Befund der Fällbarkeit des Chlors bzw. der Schwefelsäure im Einklang.« Sie finden nämlich für das violette Chloridsulfat eine molekulare Gefrierpunktserniedrigung, welche ungefähr doppelt so gross ist, wie für eine nicht dissociirte Verbindung zu erwarten wäre. »Beim violetten Salz stimmt die gefundene Depression mit der für ein in zwei Ionen gespaltenes Salz berechneten völlig überein.« Für das grüne Chloridsulfat finden sie die molekulare Depression etwas grösser, als sich für die nicht dissociirte Verbindung berechnet. Indessen ist die Depression nie so gross, als die einer in zwei Ionen gespaltenen Verbindung entsprechende. Die Zahlen wachsen mit der Zeit an; sie erklären deswegen die zu grossen Zahlen durch eine ziemlich rasche Hydratation der Verbindung.

Um zu zeigen, dass diese Art der Schlussfolgerung nicht zwingend, ja nicht einmal zulässig ist, werde ich in der folgenden Tabelle die nach den Angaben von Weinland und Krebs für das grüne Chromchloridsulfat berechneten molekularen Depressionen mit den für andere Sulfate divalerter Metalle gefundenen vergleichen.

	mol.	mol.
	Concentration	Erniedrigung
grünes $\text{CrClSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0.0769 <sup>1)</sup>	2.99
»	0.1044 <sup>1)</sup>	2.80
grünes $\text{CrClSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.0499 <sup>1)</sup>	2.10
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.0638 <sup>2)</sup>	2.59
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.0689 <sup>2)</sup>	2.45
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.112 <sup>2)</sup>	2.17
$\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$	0.0417 <sup>2)</sup>	2.59
»	0.104 <sup>2)</sup>	2.28

Die für das grüne Chromchloridsulfat,  $\text{CrClSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , gefundenen Werthe sind nicht kleiner, sondern im Gegentheil etwas grösser, als die für die anderen Sulfate ermittelten. Dass die Zahlen alle bedeutend kleiner sind als man für ein in zwei Ionen vollständig dissociirtes Salz berechnet (3.70), erklärt sich natürlich durch die unvollständige elektrolytische Dissociation der Verbindungen. Weil die Anionen an die Kationen gebunden sind, brauchen sie aber doch nicht complex gebunden zu sein. Man sagt ja auch nicht, dass in undissoziirtem Magnesiumsulfat der Schwefelsäurerest complex gebunden ist. Und da grünes Chromchloridsulfat,  $\text{CrClSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , sich wie diese Verbindung verbält, kann man das ebensowenig von dieser Verbindung behaupten. Dagegen scheint die Gefrierpunktsdepression des grünen  $\text{CrClSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  etwas klein zu sein, aber in dieser Verbindung ist auch unzweifelhaft ein Theil der Schwefelsäure complex gebunden.

Aehnliches, wie von der Gefrierpunktserniedrigung des grünen Chromchloridsulfats, gilt von der Gefrierpunktserniedrigung des violetten Chloridsulfats. Eben weil die Gefrierpunktsdepression dieses Salzes in 0.0822-mol. Lösung etwa so gross ist (3.98), wie sich für eine in zwei Theile vollständig dissociirte Verbindung berechnet (3.70), muss man schliessen, dass das Salz dreionig ist und nicht, dass es zweionig ist, wie dies Weinland und Krebs thun. Denn bei der angewandten Verdünnung kann es sicher nicht vollständig dissociirt worden sein. Und hier hat man zur Erklärung der etwas zu grossen Zahlen nicht die mit der Zeit anwachsende Depression.

Hier nach ist die Behauptung, dass die Schwefelsäure in den Chromchloridsulfaten complex gebunden sei, als hinfällig zu betrachten, da Weinland und Krebs keine anderen Beweise für diese Anschauung mittheilen, als die beiden hier discutirten.

Kopenhagen, Chem. Laboratorium der Universität. April 1906.

<sup>1)</sup> g-Mol. in 1000 g Wasser.

<sup>2)</sup> Arrhenius, Zeitschr. für physikal. Chem. 2, 496—497 [1888]. Die Zahlen sind g-Mol. pro Liter Lösung.