

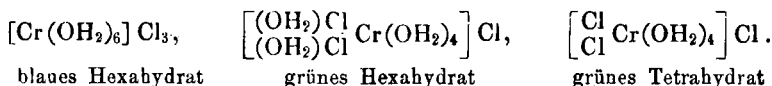
Mittheilungen.

286. A. Werner und A. Gubser: Ueber die Hydrate des Chromchlorids.

IV. Mittheilung in der Serie: Zur Kenntniss der Verbindungen des Chroms.

(Eingegangen am 3. Mai 1906.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ haben wir die Beziehungen klargelegt, die zwischen dem blauen und dem grünen Chromchloridhexahydrat, $\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, und dem grünen Tetrahydrat, $\text{CrCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, bestehen. Diese Beziehungen werden durch folgende Formeln wiedergegeben:



Der Zweck der folgenden Untersuchung war nun, auch über die Natur eines zuerst von L. Godefroy²⁾ dargestellten Dekahydrats Klarheit zu gewinnen. Das Dekahydrat hat eine grüne Farbe und entsteht aus Lösungen des grünen Hexahydrats durch Krystallisation bei tiefer Temperatur. Es bildet grosse, nadelförmige Krystalle, die, unter einer geschlossenen Glasglocke aufbewahrt, auch bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit haltbar sind.

Wir haben zunächst die elektrolytische Leitfähigkeit seiner wässrigen Lösungen bestimmt und dabei gefunden, dass es sich wie das grüne Hexahydrat verhält, d. h. dass sich von den drei Chloratomen nur eines in ionogener Bindung befinden kann. Bei Verdünnungen von 125 L wurde als molekulare Leitfähigkeit etwa 50.9 gefunden, was einem zweiionigen Salz entspricht.

Auf chemischem Wege wurden direct 13—15 pCt. Chlor als Chlorsilber abgeschieden, während sich für $\frac{1}{3}$ des Gesamtchlors 10.47 pCt. berechnet.

Titrationversuche, die in gleicher Weise durchgeführt wurden wie früher bei den Lösungen des Hexahydrats, ergaben für direct fällbares Chlor 10.97 pCt., was der für ein Chloratom berechneten Menge sehr nahe kommt.

Aus diesen Resultaten muss geschlossen werden, dass sich zwei Chloratome in directer Bindung mit dem Chromatom und ein Chloratom in indirecter Bindung befinden. Das Dekahydrat bildet sich so-

¹⁾ Diese Berichte 34, 1579 [1901].

²⁾ Compt. rend. 100, 105 [1885].

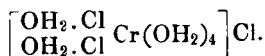
mit durch Aufnahme von Wasser aus dem Hexahydrat, ohne dass dadurch eine Aenderung der Function der Chloratome eintritt. In der That zeigen denn auch die wässrigen Lösungen der grünen Hydrate: $\text{CrCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$, ein vollkommen übereinstimmendes Verhalten und müssen deshalb als identisch angesehen werden.

Alle drei Hydrate müssen somit einen gleich gebauten Kern enthalten, dem die Formel $\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} (\text{OH}_2)_4 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]$ zukommt, und leiten sich in folgender Weise von diesem complexen Radical ab.

1. Das Hydrat mit vier Molekülen Wasser ist das normale Chlorid dieses einwerthigen positiven Radicals.

2. Im Hydrat mit sechs Molekülen Wasser sind zwei Wassermoleküle enthalten, über deren Bindungsweise uns die bis jetzt bekannten Thatsachen folgenden Aufschluss zu gewinnen erlauben. Wie aus der Zusammensetzung des früher von uns beschriebenen Tetranitritodiamminkobaltis und ebenso aus derjenigen der Chromsulfatverbindung von A. Werner und R. Huber¹⁾ hervorgeht:

$\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl} (\text{H}_2\text{O})_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{smallmatrix} \right] \left(\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_4 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{smallmatrix} \right)$ und $\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 (\text{H}_2\text{O})_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{smallmatrix} \right] (\text{SO}_4)_2 [\text{OH}_2]_6$,
müssen sich die beiden Wassermoleküle in einer innigeren Bindung mit dem Complex $\left(\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{smallmatrix} \right)$ befinden, denn sonst würden sie nicht so gleichmässig in den verschiedensten Salzen (Chlorid, Diammintetranitritokobaltis und Chromisulfat) wiederkehren. Ueber ihre specielle Bindung gewinnt man einen Anhaltspunkt durch ihre Fähigkeit, sich durch Chlorcäsium ersetzen zu lassen. Dabei bildet sich ein Salz, dem auf Grund seines Verhaltens folgende Formel zuzuschreiben ist: $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl Cs} \cdot \text{Cl} \\ \text{Cl Cs} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{Cr} (\text{OH}_2)_4 \right] \text{Cl}$, in welchem somit die beiden Wassermoleküle durch zwei Moleküle Chlorcäsium ersetzt sind. Die genauere Constitution des grünen Hexachlorids wird man deshalb etwa folgendermaassen formuliren²⁾:

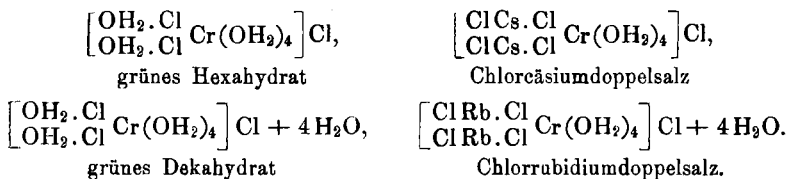


3. Das grüne Chlorid mit zehn Wassermolekülen verhält sich als grünes Hexahydrat, an das sich noch vier Wassermoleküle angelagert haben. Diese Auffassung ergibt sich daraus, dass das grüne Dekahydrat durch Verlust von 4 Mol. Wasser in das grüne Hexahydrat übergeht, und dass ebenfalls zwei seiner zehn Wasser-

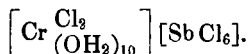
¹⁾ Diese Berichte 39, 329 [1906].

²⁾ A. Werner und A. Gubser, diese Berichte 34, 1589 [1901].

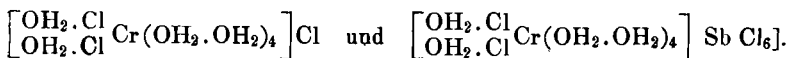
moleküle durch Metallchloridmoleküle ersetzt werden können. Wir haben nämlich ein Chlorrybidium-Salz darstellen können, welches der Zusammensetzung $\text{CrCl}_3 + 2\text{RbCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ entspricht, und die Untersuchung dieses Salzes hat gezeigt, dass von den fünf Chloratomen zwei nicht direct fällbar sind. Das Chlorrybidiumchromchlorid steht somit zum Dekahydrat in genau derselben Beziehung, wie das früher beschriebene Chlorcäsiumsalz zum Hexahydrat, was wir folgendermaassen formuliren können:



Dass in dem Dekahydrat die vier überschüssigen Wassermoleküle ebenfalls zum complexen Chromradical gehören, folgt aus der Thatsache, dass neben dem Chlorid noch ein zweites Salz besteht, das sich von diesem Radical mit 10 Mol. Wasser ableitet, nämlich das von R. Weinland und Feige¹⁾ dargestellte und in Bezug auf seine Natur durch die Arbeiten von P. Pfeiffer²⁾ und von R. Weinland und H. Schmid³⁾ aufgeklärte Chromhexachlorostibanat:



Dass aber die vier überschüssigen Wassermoleküle nicht direct mit dem Chromatom vereinigt sein können, ergibt sich aus ihrer Fähigkeit, ohne Functionswechsel aus dem Molekül auszutreten. Es bleibt also nur die Annahme übrig, dass dieselben an die vier Wassermoleküle des gewöhnlichen grünen Chromchlorids gebunden sind, wodurch Doppelwassermoleküle entstehen, die sich, wie ich früher schon entwickelt habe⁴⁾, ziemlich häufig am Aufbau von Hydraten betheiligen. Wir hätten somit im grünen Dekahydrat des Chromchlorids und seinem Chlorostibanat Hydrate, in denen drei verschiedene Bindungsweisen des Wassers zu unterscheiden sind und die structurell folgendermaassen zum Ausdruck gebracht werden können:



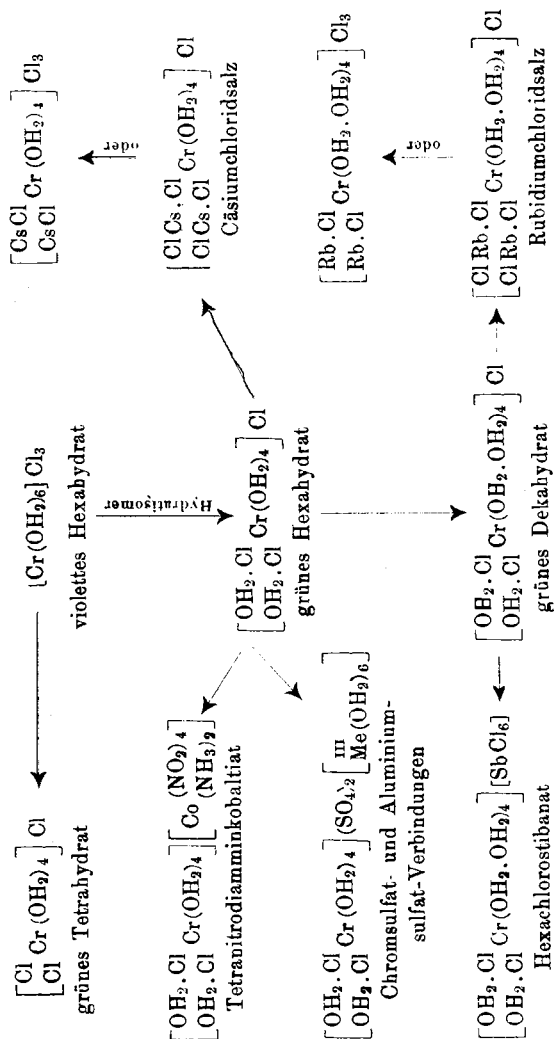
¹⁾ Diese Berichte 36, 244 [1903].

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 36, 349 [1904].

³⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 44, 37 [1905].

⁴⁾ A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, S. 136.

Jedenfalls stellt dieses Dekahydrat einen der ersten Fälle dar, in welchem es bis jetzt möglich war, einen tieferen Einblick in den Bau complexer Hydrate zu gewinnen. Zum Schlusse mögen im Folgenden unsere heutigen Kenntnisse über die Hydrate des Chromchlorids und seiner Doppelsalze tabellarisch zusammengestellt werden:



Grünes Dekahydrat des Chromchlorids, $\text{CrCl}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Löst man das grüne Chromchloridhydrat, $\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, in Wasser, so tritt für gewöhnlich eine Temperaturerniedrigung ein, denn nach

Recoura beträgt die Lösungswärme — 0.04 Cal. Es kann aber unter Umständen auch Wärmeentwicklung stattfinden. Versetzt man nämlich eine frisch bereitete concentrirte Lösung mit noch mehr grünen Hexahydrat, so scheidet sich häufig unter Wärmeabgabe ein grüner Krystallbrei aus. Die in dieser Weise gewonnenen Krystalle sind feinkörnig und dunkelgrün. Wird das Filtrat in Schnee oder Eis gestellt, so entstehen schöne, nadelförmige Krystalle, die chemisch mit dem soeben beschriebenen Product identisch, aber viel grösser ausgebildet sind.

Am bequemsten erhält man das Hydrat mit zehn Wassermolekülen in folgender Weise. Man löse reines Chromchlorid in Wasser von 30° (1 Theil Wasser, 2 Theile Chlorid), filtrire ab und stelle das Filtrat in eine Kältemischung. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Dekahydrat in nadelförmigen oder prismatischen Krystallen aus.

Da die Krystalle nicht über Schwefelsäure getrocknet werden können, weil sie Wasser verlieren und zerfallen, so wurden sie für die Analyse zwischen Filtrirpapier abgepresst.

0.4848 g Sbst.: 0.1099 g Cr_2O_3 . — 0.5122 g Sbst.: 0.1128 g Cr_2O_3 . — 0.7489 g Sbst.: 0.1669 g Cr_2O_3 . — 0.4482 g Sbst.: 0.5645 g AgCl . — 0.6104 g Sbst.: 0.7725 g AgCl .

Ber. Cr 15.38,

Cl 31.40.

Gef. » 15.52, 15.07, 15.25, » 31.12, 31.29.

Das grüne Chromchloridhydrat ist schon von L. Godefroy¹⁾ durch Eindunsten einer grünen Lösung bei niederer Temperatur im Vacuum erhalten worden. Er giebt für dasselbe einen Schmelzpunkt von 7° an. Aber sowohl das nach unserer Vorschrift als auch das nach der Methode von Godefroy erhaltene Dekahydrat konnten längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt werden, ohne dass ein Schmelzen beobachtet wurde. Am besten hält sich das Dekahydrat auf Thonplatten unter einer Glasglocke. Auf diese Weise konnte es einige Monate aufbewahrt werden.

Die Krystalle des Dekahydrates lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Aceton. Aus letzterem kann man das Dekahydrat wieder in Form schöner Nadeln erhalten, wenn die frisch bereitete Lösung auf einem Uhrglase verdunstet wird. Grössere Mengen des Salzes aus Aceton umzukrystallisiren, gelingt nicht, dagegen kann man es aus Wasser umkrystallisiren. Zu diesem Zweck giebt man einen Ueberschuss des Chlorids in Wasser von 30—35° und kühlt das abgesaugte Filtrat durch eine Kältemischung ab. In einzelnen Fällen musste die Krystallisation durch Kratzen der Gefässwände mit einem Glasstab eingeleitet werden.

¹⁾ Compt. rend. 100, 106 [1885].

Längere Zeit über Schwefelsäure aufbewahrt, verliert das Dekahydrat vier Moleküle Wasser und geht dabei zunächst, wie Godefroy¹⁾ gezeigt hat, in das grüne Hexahydrat über.

Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

0.5418 g Sbst. in 200 ccm Wasser gelöst, $v = 125.010$, Temperatur 25° .

	μ		μ
Erste Bestimmung	121.3	Bestimmung nach 45 Min. .	237.4
Bestimmung nach 3 Min. . .	121.3	» » 54 » .	246.3
» » 6 » . .	155.9	» » 75 » .	258.5
» » 9 » . .	169.2	» » 113 » .	261.8
» » 12 » . .	179.9	» » 130 » .	281.7
» » 15 » . .	189.8		
» » 27 » . .	214.4		
» » 35 » . .	226.7		

0.0542 g Sbst. in 20 ccm Wasser von 1° gelöst, $v = 124.960$, Temperatur 1° .

	μ		μ
So rasch als möglich bestimmt	50.9	So rasch als möglich bestimmt	49.3
Nach 15 Min.	52.6	Nach 9 Min.	50.7
» 23 »	54.1	» 20 »	52.2
» 35 »	56.7	» 30 »	53.6
» 46 »	58.4	» 40 »	55.0
» 150 »	69.9	» 58 »	57.6
So rasch als möglich bestimmt	50.5	Nach 40 Min. bestimmt . .	55.7
Nach 1 Min.	51.3	» 50 »	56.6
» 2 »	51.7	» 70 »	58.2
» 4 »	52.2	» 90 »	59.7
» 6 »	52.6	» 110 »	63.5
» 10 »	52.8	» 150 »	66.7
» 15 »	53.2	» 300 »	75.2
» 20 »	53.6	» 360 »	79.9
» 30 »	54.8		

Bestimmung des ionisirten Chlors.

Die Bestimmungen des im Dekahydrat enthaltenen, mit Silbernitrat direct fällbaren Chlor wurden in der früher beim grünen Hexahydrat beschriebenen Weise²⁾ durchgeführt. Das gewogene Chlorid wurde mit Wasser von 0° in die salpetersäurehaltige Silbernitratlösung gespült und möglichst rasch filtrirt.

Probe I. 0.6038 g $\text{CrCl}_3 \cdot 10\text{aq}$ gab bei 0° 0.3062 g $\text{AgCl} = 0.07572$ g Cl.

Im Filtrat: 0.4484 g $\text{AgCl} = 0.11089$ g Cl.

» II. 0.6372 g $\text{CrCl}_3 \cdot 10\text{aq}$ gab bei 0° 0.3859 g $\text{AgCl} = 0.09543$ g Cl.

Im Filtrat: 0.4187 g $\text{AgCl} = 0.10354$ g Cl.

» III. 0.4760 g $\text{CrCl}_3 \cdot 10\text{aq}$ gab bei 0° 0.2967 g $\text{AgCl} = 0.0737$ g Cl.

Im Filtrat: 0.3144 g $\text{AgCl} = 0.0777$ g Cl.

¹⁾ Compt. rend. 100, 107 [1885]. ²⁾ Diese Berichte 34, 1599 [1901].

- Probe IV. 0.5276 g $\text{CrCl}_3 \cdot 10\text{aq}$ gab bei 0° 0.2793 g $\text{AgCl} = 0.06806$ g Cl.
 Im Filtrat: 0.3928 g $\text{AgCl} = 0.09710$ g Cl.
 » V. 0.5186 g $\text{CrCl}_3 \cdot 10\text{aq}$ gab bei 0° 0.2793 g $\text{AgCl} = 0.06906$ g Cl.
 Im Filtrat: 0.3892 g $\text{AgCl} = 0.09624$ g Cl.

Daraus berechnete Procente:

Bei 0° möglichst rasch filtrirt: Im Filtrat gefunden:			Summe
I.	12.54 pCt.	18.37 pCt.	30.91 pCt.
II.	14.94 »	16.25 »	31.19 »
III.	15.41 »	16.31 »	31.72 »
IV.	12.90 »	18.40 »	31.30 »
V.	13.31 »	18.55 »	31.86 »
$\frac{1}{3}$ d. berechn. Cl 10.47 pCt.			berechnete Summe 31.40 pCt.

Auch die bei Zimmertemperatur vorgenommenen Fällungen ergaben analoge Resultate:

- Probe I. Möglichst rasch filtrirt: 0.5563 g Sbst.: 0.3584 g $\text{AgCl} = 0.08864$ g Cl.
 » II. Nach 2 Min. filtrirt: 0.6392 g Sbst.: 0.5429 g $\text{AgCl} = 0.13425$ g Cl.
 Im Filtrat: 0.2708 g $\text{AgCl} = 0.06696$ g Cl.
 » III. Nach 5 Min. filtrirt: 0.5500 g Sbst.: 0.5682 g $\text{AgCl} = 0.14052$ g Cl.
 Im Filtrat: 0.1236 g $\text{AgCl} = 0.03056$ g Cl.
 » IV. Nach 10 Min. filtrirt: 0.6033 g Sbst.: 0.6534 g $\text{AgCl} = 0.16167$ g Cl.
 Nach 16 Stunden hatten sich im Filtrat noch abgeschieden: 0.0408 g $\text{AgCl} = 0.01008$ g Cl.

Das Filtrat erwärmt: 0.0754 g $\text{AgCl} = 0.01865$ g Cl.

Daraus berechnete Procente:

Probe I.	Mögl. rasch filtrirt	15.93 pCt. Cl		Summe
» II.	Nach 2 Min.	» 21.00 » »	im Filtrat 10.47 pCt.	31.47 pCt.
» III.	» 5 » »	» 25.56 » »	» » 5.56 »	31.12 »
» VI.	» 10 » »	» 26.57 » »		
» VI.	» 16 Stdn.	» 1.65 » »	» » 3.07 »	31.29 »

Die Titration mit Silbernitrat in salpetersäurehaltiger Lösung, die in gleicher Weise wie bei dem Chlorid mit 6 aq¹⁾ ausgeführt wurde, ergab Folgendes:

$\text{CrCl}_3 \cdot 10\text{aq}$ g	Verbr. Menge AgNO_3 in g	Entsp. Menge Cl in g	Daraus ber. pCt. Cl	Die Probe
0.7393	20.7	0.0934	12.63	blieb klar
0.7294	18.4	0.0830	11.38	» »
0.5698	14.0	0.06314	11.08	» »
0.8020	19.5	0.0880	10.97	wurde rasch getrübt
0.5988	14.5	0.0654	10.92	wurde momentan getrübt
0.9694	22.9	0.1033	10.65	» » »

Für 1 Chloratom berechnet 10.47 pCt.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1600 [1901].

Rubidiumchlorid-Salz, $\text{CrCl}_3 + 3\text{RbCl} + 8\text{H}_2\text{O}$.

5 g RbCl und 6 g grünes Chromchloridhexahydrat werden in 6 g Wasser gelöst, die Lösung mit 5 g bei 0° gesättigter Chlorwasserstoffsäure versetzt, filtrirt und in eine Kältemischung gestellt. Für gewöhnlich erfolgt die Krystallisation auch ohne dass sie durch Reiben mit einem Glasstab eingeleitet wird. Die abgeschiedenen Krystalle sind prismatisch; sie werden abgesaugt und auf einer porösen Thonplatte getrocknet. Die Mutterlauge kann zur Darstellung des früher beschriebenen rothen Rubidiumchloridsalzes¹⁾ verwendet werden.

Die grünen Krystalle sind nicht sehr beständig; über Schwefelsäure zerfallen sie zu einem hellgrünen Pulver; Alkohol scheidet aus ihrer concentrirten Lösung Rubidiumchlorid aus. Auf der Thonplatte zerfließen die Krystalle mit der Zeit unter Zurücklassung von Rubidiumchlorid. Die Verbindung ist somit viel unbeständiger als das grüne Cäsiumchloridsalz, was wahrscheinlich auf die höhere Hydratform zurückzuführen ist. Zur Analyse wurden die Krystalle wiederholt zwischen Filtrirpapier abgepresst.

0.1970 g Sbst.: 0.2458 g AgCl. — 0.2815 g Sbst.: 0.3508 g AgCl. — 0.1505 g Sbst.: 0.1887 g AgCl. — 0.2361 g Sbst.: 0.3122 g AgCl. — 0.2571 g Sbst.: 0.3189 g AgCl.

Ber. Cl 30.81, 30.81, 30.94, 32.75, 30.67.

0.9068 g Sbst.: 0.1234 g Cr_2O_3 .

Ber. Cr 9.57. Gef. Cr 9.31.

Bei der Titration des direct fällbaren Chlors wurden folgende Resultate erhalten:

g Sbst.	ccm AgNO_3	g Chlor	pCt. Chlor	Die Probe
0.6274	31.0	0.13981	22.28	blieb klar
0.8454	39.2	0.1768	20.96	» »
0.5254	24.0	0.10824	20.60	wurde getrübt
0.4986	22.5	0.1015	20.36	» »
0.6652	30.1	0.1358	20.40	» »

³/₅ des Gesamtchlors entsprechen 19.54 pCt. Cl.

Zürich, Universitätslaboratorium, Mai 1906.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1603 [1901].