

431. R. F. Weinland und Theodor Schumann: Über

Monochlorochromsulfat, $\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ 5 \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right] \text{SO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 25. Juni 1907.)

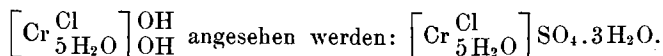
In Gemeinschaft mit R. Krebs hatte der eine von uns ein grünes und ein violettes Chromchloridsulfat der Zusammensetzung $\text{CrClSO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ beobachtet¹⁾. Das grüne Salz war aus einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung des grünen Chromchloridhexahydrats erhalten worden, das violette durch Zusatz von Schwefelsäure zu einer Lösung des dem grünen Chromchlorid isomeren violetten.

Zur Darstellung des grünen Chromchloridsulfats wurde zu einer konzentrierten Lösung von grünem Chromchloridhydrat (1 Mol.) Schwefelsäure (1 Mol. mit 2 Mol. Wasser verdünnt) hinzugesetzt. Diese Flüssigkeit ließ man über Schwefelsäure bei $+10^\circ$ verdunsten. Es entwich etwas Salzsäure und nach einigen Tagen schied sich das Salz in blaßgrünen, feinen, flachen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen aus. Bei dieser Darstellungsmethode des Salzes wurde die Schwefelsäure zu der Chromchloridlösung sogleich nach ihrer Bereitung hinzugefügt und das Salz schied sich erst nach Verlauf einiger Tage aus.

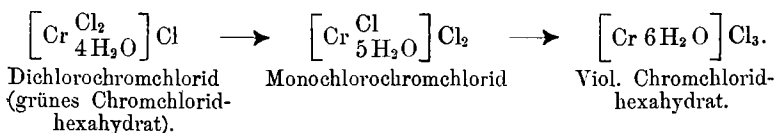
Wir haben nun gefunden, daß, wenn die Chromchloridlösung bestimmte Zeit gestanden hat, bei Zusatz von Schwefelsäure sogleich ein grünes Chloridsulfat derselben Zusammensetzung, $\text{CrClSO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, in plattenförmigen Krystallen sich ausscheidet. In diesem Salze ist das Chlor komplex gebunden, es befindet sich nach der Formulierung von Werner innerhalb der Koordinationssphäre. In schwach salpetersaurer Lösung wird das Chlor durch Silbernitrat nicht sogleich gefällt. Dagegen befindet sich die Schwefelsäure außerhalb der Koordinationssphäre, sie wird durch Bariumchlorid in neutraler und angesäuerter Lösung sofort niedergeschlagen. Leitet man in eine 20-prozentige Lösung des Salzes unter Abkühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, so wird weder grünes Dichlorochromchlorid, noch violettes Chromchloridhydrat ausgeschieden. Wäre das Salz polymer und wäre in ihm die Base des violetten Chlorids enthalten, so müßte nach den Untersuchungen von Bjerrum²⁾ unter diesen Umständen violettes Chlorid ausfallen. Für das grüne Dichlorochromchlorid haben wir nachgewiesen, daß es aus einer 10-prozentigen Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas gefällt wird. Hiernach kann in dem Salz

¹⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **48**, 251 [1906].²⁾ Diese Berichte **39**, 1597 [1906].

auch Dichlorobase nicht enthalten sein. Es muß daher als Sulfat der Monochlorochrombase



Die drei getrennt geschriebenen Wassermoleküle verliert das Salz im Vakuum über Schwefelsäure. Hierdurch ist auf präparativem Wege bewiesen, daß die von Recoura erstmals beobachtete Umwandlung des grünen Chromchloridhydrats in das violette über Monochlorochromchlorid verläuft.



Daß in einer gekochten Lösung von grünem Chromchloridhydrat Monochlorochromchlorid sich befindet, hatte N. Bjerrum¹⁾ so nachgewiesen, daß er zunächst durch Einleiten von Chlorwasserstoffsäure das gebildete violette Chlorid ausfällte und hierauf durch Eingießen der Lösung in salzsauren Äther das Monochlorochromchlorid zur Abscheidung brachte. Dieses Salz ist aber nach seinen Angaben sehr zersetzlich, so daß es schwer ist, mit ihm zu experimentieren²⁾. Den schrittweisen Übergang des Dichlorochromchlorids über Monochlorochromchlorid in violettes Chlorid hatte zuerst Pfeiffer vermutet. Sodann hatte ihn A. B. Lamb³⁾ aus Leitfähigkeitsmessungen geschlossen. Ganz neuerdings hat N. Bjerrum⁴⁾ auf physikalisch-chemischem Wege die Bildung des Monochlorochromchlorids als Zwischenglied durch genaues Studium der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit gefunden.

Die in grünen Chromchloridlösungen nach bestimmten Zeiten vorhandenen Mengen violetten Chlorids hat J. Olie jr.⁵⁾ für verschiedene Konzentrationen bei verschiedener Temperatur bestimmt. Beispielsweise befindet sich nach seiner Kurve in einer Lösung von 49.74 % bei 25° nach 1½ Tagen eine annähernd gleiche Anzahl Moleküle

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1599 [1906].

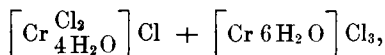
²⁾ Die Mitteilung der experimentellen Daten über dieses Salz, die Bjerrum in jener Abhandlung (vom April 1906) auf später in Aussicht gestellt hat, ist bis jetzt nicht erschienen.

³⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **28**, 1710 [1906].

⁴⁾ Ztschr. f. physikal. Chem. **59**, 336 [1907].

⁵⁾ J. Olie bestimmte das, indem er feststellte, wieviel der vorhandenen Chloratome in salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat gefällt werden. Ztschr. für anorgan. Chem. **51**, 29 [1906].

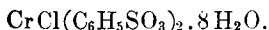
grünen und violetten Chlorids. Je ein Molekül grünes und violettes Chlorid enthalten vier ionisierte Chloratome,



d. h. auf ein Atom Chrom kommen zwei Atome ionisiertes und ein Atom komplex gebundenes Chlor. Dies entspricht durchaus dem Monochlorochromchlorid. Daß die Lösung in diesem Stadium grünes und violettes Chromchloridhydrat nur in ganz geringer Menge enthalten kann, geht daraus hervor, daß beim Einleiten von Salzsäuregas unter Abkühlung weder grünes noch violettes Chromchloridhydrat gefällt werden, sondern daß bei sehr hoher Konzentration und langem Einleiten ein grünes nadliges Salz (Monochlorochromchlorid?) sich abscheidet, das wir wegen seiner großen Hygroskopizität und leichten Zersetzlichkeit bis jetzt nicht zu isolieren vermochten. Leitet man dagegen Salzsäuregas in eine frisch bereitete Lösung von grünem und violettem Chromchloridhydrat, so scheiden sich beide Salze unverändert wieder aus. Erwärmt man die Lösung des grünen Dichlorochromchlorids, so wird der Punkt, bei dem im wesentlichen Monochlorochromchlorid vorhanden ist, viel schneller erreicht. Man braucht eine 50-prozentige Lösung nur einmal zum Sieden zu erhitzen, abzukühlen, dann Schwefelsäure zuzusetzen, um sogleich eine reichliche Abscheidung des Monochlorochromsulfats zu erhalten.

Unsere Untersuchungen über die Identität des auf die angegebene Weise erhaltenen plattigen Salzes mit dem früher von Weinland und Krebs hergestellten nadligen ist noch nicht abgeschlossen; die bis jetzt angestellten Versuche machen die Identität wahrscheinlich.

Fügt man zu der einen Tag alten 50-prozentigen Lösung des grünen Dichlorochromchlorids, welche, wie oben ausgeführt, im wesentlichen Monochlorochromchlorid enthält, die berechnete Menge Benzolsulfonsäure oder Phenolsulfonsäure, so erhält man deren Salze von der Monochlorobase; diese enthalten wie das Sulfat 8 Moleküle Wasser:



Läßt man die Lösung des Dichlorochromchlorids länger als 24 Stunden stehen, so ist das zunächst entstandene Monochlorochromchlorid teilweise in violettes Chromchloridhydrat übergegangen und man erhält jetzt durch Einleiten von Salzsäuregas eine Abscheidung des letzteren Salzes. Fügt man zu dieser Lösung Schwefelsäure, so scheiden sich Chloridsulfate aus, denen gleichzeitig Monochlorobase und Hexaquobase zu Grunde liegen. Mit ihrer Untersuchung sind wir noch nicht beschäftigt.

Experimenteller Teil.

1. Monochlorochromsulfat, $\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ 5\text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right] \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Man löst 26.6 g Dichlorochromchlorid in ebensoviel Wasser, läßt 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und fügt dann 10 g konzentrierte Schwefelsäure, die vorher mit 4 g Wasser verdünnt wurde, hinzu. Die Abscheidung des Salzes erfolgt bald. Es bildet hellgrüne, zuweilen schief abgeschnittene Tafeln, welche nach freundlicher Mitteilung von Hrn. Prof. Dr. Plieninger das Licht gerade auslöschen.

a) 0.2446 g Salz verbrauchten zur Chrombestimmung¹⁾ 22.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung. — 0.2219 g Sbst.: 0.0964 g AgCl. — 0.2837 g Sbst.: 0.2022 g BaSO₄.

b) 0.3451 g Salz verbrauchten 31.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung. — 0.3506 g Sbst.: 0.1528 g. — 0.2663 g Sbst.: 0.1879 g BaSO₄.

CrClSO₄·8H₂O. Ber. Cr 15.90, Cl 10.81, SO₄ 29.31.

Gef. » 16.12, 15.99, » 10.86, 10.80, » 29.32, 29.03.

0.3049 g Sbst. bewirkten, in 10.38 g Wasser gelöst, eine Gefrierpunkts-erniedrigung von 0.24°, somit gefundenes Molekulargewicht 226.

Die Untersuchung der Fällbarkeit des Chlors mit und ohne Zusatz von Salpetersäure, ausgeführt bei 0°, ist in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle.

Chlorfällungen im plattenförmigen Chromchloridsulfat durch für 1.5 Atome Chlor berechnetes Silbernitrat in neutraler und salpetersäurehaltiger Lösung; Gesamtlüssigkeit 40 ccm; Temperatur 0°; Fällungen sofort auf Goochtiiegeln abfiltriert.

CrClSO ₄ ·8H ₂ O g	Mol. NO ₃ H auf 1 Mol. CrClSO ₄ ·8H ₂ O	sofort gefällt		aus dem Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1193	—	0.0323	6.69	0.0188	3.90	10.59
0.1215	5	0.0026	0.53	0.0492	10.01	10.54

Man sieht aus der Tabelle, daß, wenn die Lösung auf 1 Molekül Chloridsulfat 5 Moleküle Salpetersäure enthält, nur noch 0,5 % Chlor sofort gefällt werden.

Um die Fällbarkeit der Schwefelsäure festzustellen, wurden je 0.3 g Salz mit der für $1\frac{1}{2}$ Moleküle Schwefelsäure berechneten Menge Bariumchlorid ohne Zusatz von Salpetersäure und mit Zusatz von 10 und 20 Molekülen bei 0° gefällt. Gesamtlüssigkeit 40 ccm. Die Fällungen wurden sofort auf Gooch-Tiegeln abfiltriert, die mit einer etwa 2 cm dicken Schicht aufgeweichten Fil-

¹⁾ Siehe Ztschr. für anorgan. Chem. **49**, 156 [1906].

trierpapiers gefüllt waren, so daß eine sehr rasche Filtration möglich war. Bei sämtlichen drei Versuchen war das Filtrat frei von Schwefelsäure.

Läßt man das Salz über Schwefelsäure im Vakuum verwittern, so ist es nach 2 Monaten gewichtskonstant und enthält nur noch 5 Mol. Wasser.

0.2032 g Sbst.: 0.1036 g AgCl. — 0.2000 g Sbst.: 0.1694 g BaSO₄.

CrClSO₄·5 H₂O. Ber. Cl 12.95, SO₄ 35.09.

Gef. » 12.60, » 34.85.

Fügt man zu einer mit Salpetersäure (10 Mol.) versetzten Lösung des Salzes (1 Mol.) die genau berechnete Menge Bariumchlorid und sodann die für 4 Atome Chlor berechnete Menge Silbernitrat bei 0° und filtriert sogleich ab, so findet man im Filtrat die nicht ganz 1 Atom Chlor entsprechende Menge Chlorsilber. Hiernach war in der mit Bariumchlorid versetzten Lösung Monochlorochromchlorid neben wenig violettem Chlorid enthalten.

a) 0.3000 g Sbst. lieferten im Filtrat 0.1250 g AgCl = 10.31 % Chlor.

b) 0.2360 g » » » » 0.0967 g » = 10.13 % »

Ber. für 1 Atom Chlor: 13.3 %.

2. Monochlorochrombenzolsulfonat, CrCl(C₆H₅SO₃)₂·8H₂O.

Man verfährt wie beim Sulfat, fügt aber statt Schwefelsäure die berechnete Menge Benzolsulfonsäure hinzu. Das Salz bildet grüne, säulenförmige Krystalle. Fügt man zur salpetersauren Lösung des Salzes Silbernitrat, so wird das Chlor nicht sogleich gefällt.

0.2156 g Salz verbrauchten 12.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung. — 0.2058 g Salz verbrauchten 12.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung. — 0.2132 g Sbst.: 0.0586 g AgCl. — 0.2239 g Sbst.: 0.1880 g BaSO₄ (nach Carius).

CrCl(C₆H₅SO₃)₂·8H₂O. Ber. Cr 9.54, Cl 6.49, S 11.75.

Gef. » 10.40, 9.83, » 6.70, » 11.53.

3. Monochlorochromphenolsulfonat, CrCl(C₆H₄OHSO₃)₂·8H₂O.

Darstellung wie diejenige der obigen Salze mittels Phenolsulfonsäure. Das Salz ist grün, feinkrystallinisch. Es zersetzt sich beim Liegen in gewöhnlicher Luft.

0.2044 g Salz verbrauchten 11.05 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung. — 0.1976 g Sbst.: 0.0501 g AgCl. — 0.2667 g Sbst.: 0.2119 g BaSO₄.

CrCl(C₆H₄OHSO₃)₂·8H₂O Ber. Cr 9.02, Cl 6.13, S 11.10.

Gef. » 9.37, » 6.27, » 10.91.

Tübingen, 25. Juni 1907.