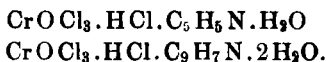


644. R. F. Weinland und M. Fiederer: Ueber Verbindungen  
des 5-werthigen Chroms. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 12. November 1906.)

Im Verein mit W. Fridrich hatte der Eine von uns früher beobachtet<sup>1)</sup>, dass aus einer Lösung von Chromsäure in bei 0° gesättigter Salzsäure, nachdem sie kurze Zeit gestanden hat, auf Zusatz einer Lösung von Pyridin und Chinolin in starker Salzsäure Verbindungen erhalten werden, welche sich von einem Oxychlorid des 5-werthigen Chroms, nämlich  $\text{CrOCl}_3$ , ableiten. Es waren Doppelsalze dieses Oxychlorids von der Zusammensetzung:



Dass das Chrom in diesen Verbindungen 5-werthig auftritt, ergab sich daraus, dass vom Gesamttchrom der Körper  $\frac{2}{3}$  sechswerthig (jodometrisch bestimmt) und  $\frac{1}{3}$  dreiwertig war, und dass das Molekulargewicht, durch Gefrierpunktserniedrigung in Eisessig bestimmt, den obigen Formeln entsprach.

Wir haben nun untersucht, ob das Chromoxychlorid,  $\text{CrOCl}_3$ , zur Bildung noch anderer Doppelsalze als der oben genannten befähigt sei, und haben gefunden, dass es sich auch mit den Chloriden der Alkalimetalle zu verbinden vermag. Diese Doppelsalze enthalten im Gegensatz zu denen des Pyridins und Chinolins auf 1 Molekül  $\text{CrOCl}_3$  2 Moleküle Metallchlorid und sind frei von Krystallwasser. Man erhält sie im Princip wie das Pyridin- und Chinolin-Salz, aber nur unter Anwendung höchst concentrirter, bei  $-20^\circ$  gesättigter Salzsäure. Die Salze bilden im auffallenden Licht braunrothe bis braunschwarze, glitzernde Kryställchen, im durchfallenden Licht sind sie dunkelgranat-roth; und zwar treten das Rubidium- und Cäsium-Salz in regulären Oktaëdern auf, das Kaliumsalz krystallisirt rhombisch, vom Ammoniumsalz konnten wir nicht entscheiden, ob es rhombisch oder tetragonal krystallisirt.

Was die Krystallform der wenigen bis jetzt bekannten, analog zusammengesetzten Alkalidoppelsalze von Oxychloriden fünfwerthiger Elemente betrifft, so sind diejenigen des Molybdänoxychlorids,  $\text{MoOCl}_3$ , von Klason<sup>2)</sup> und Nordenskjöld<sup>3)</sup> dargestellt, theils regulär (Ammoniumsalz), theils rhombisch (Rubidium- und Cäsium-Salz), diejenigen des Nioboxychlorides, von R. F. Weinland und L. Storz<sup>4)</sup> dargestellt, regulär (Rubidium- und Cäsium-Salz). Die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 3784 [1905].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 149 [1901].

<sup>3)</sup> ebenda 34, 1572 [1901].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 39, 3056 [1906].

Krystallform der Doppelsalze des Chromoxychlorides ist somit dieselbe wie diejenige der analogen Verbindungen des Molybdän- bzw. des Nioboxychlorids. Beim Pyridinsalz hatte die Bestimmung des Molekulargewichts den unter der Annahme fünfwerthigen Chroms berechneten Werth ergeben. Diese Fünfwerthigkeit des Chroms ist bei den neuen Doppelsalzen dadurch bestätigt worden, dass wir isomorphe Mischungen vom Cäsiumsalz mit dem analogen des Nioboxychlorides darzustellen vermochten. Im Nioboxychlorid ist aber das Niob zweifellos fünfwerthig. Auch die gleiche Zusammensetzung der Alkalidoppelsalze dieser drei Oxychloride fünfwerthiger Elemente ist bemerkenswerth.

Die Salze verhalten sich im übrigen wie die früher beschriebenen von Pyridin und Chinolin. Sie sind in trockenem Zustand in trockner Luft ziemlich haltbar; an gewöhnlicher Luft werden sie rasch gelb, unter Zersetzung. In starker Salzsäure sind sie unzersetzt mit braunrother Farbe löslich. Die wässrige Lösung ist gelb und giebt mit Ammoniak eine Fällung von Chromhydroxyd und mit Bleiacetat eine solche von Bleichromat. Die Reduction der Chromsäure durch Salzsäure zu Chromisalz geht hiernach über fünfwerthiges Chrom. Die Eigenschaft des Chromoxychlorides,  $\text{CrOCl}_3$ , mit positiven Metallchloriden Doppelverbindungen zu bilden, ermöglichte diesen Nachweis.

Wie Maus<sup>1)</sup> fand, löst sich Chromhydroxyd in einer wässrigen Lösung von Chromsäure mit dunkelbrauner Farbe. Nimmt man solche Mengen Chromoxyd, das sich in der Lösung  $\text{CrO}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3$  wie 4 : 1 verhalten, so entspricht dies fünfwerthigem Chrom. Es bleibt aber unentschieden, ob hier Chrompentoxyd vorliegt oder Chromichromat. Concentrirt man die Lösung, so erhält man eine schwarzbraune, nicht krystallisirte, harzartige Masse. Löst man diese in wenig Wasser und fügt sodann höchst concentrirte Salzsäure hinzu, so erhält man aus der braunrothen Lösung auf Zusatz von Chlorkalium, in wenig Wasser gelöst, indem man ausserdem noch Salzsäuregas einleitet, das schon oben erwähnte rhombische Kaliumsalz des Chromoxychlorids,  $\text{CrOCl}_3$ . Dies ist indessen kein Beweis dafür, dass jenes schwarzbraune Oxyd Chrompentoxyd vorstellt; denn Chromichromat würde in salzsaurer Lösung in Chromsäure und Chromchlorid zerfallen sein. Die salzsaure Lösung von Chromsäure liefert aber, wie wir oben schilderten, Salze des Chromoxychlorids.

### Experimenteller Theil.

#### 1. Kaliumsalz, $\text{CrOCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$ .

Man löst 2 g Chromsäure in möglichst wenig Wasser, fügt 50 ccm auf  $-20^\circ$  abgekühlte und bei dieser Temperatur mit Salzsäuregas

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 9, 127 [1827].

gesättigte Salzsäure hinzu, lässt 4–5 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen, giesst sodann vom ölig abgeschiedenen Chromylchlorid ab, stellt die abgegossene dunkelrothe Flüssigkeit in Eis, fügt 0.6–0.7 g Chlorkalium, in wenig Wasser gelöst, hinzu und leitet Chlorwasserstoff ein. Im Laufe von 5–10 Minuten scheidet sich dann das Doppelsalz aus. Man trennt es von der Mutterlauge durch Aufgiessen auf Thon und trocknet es in einem Glasröhrchen über Schwefelsäure im Vacuum. Die rothe Mutterlauge wird im Eis langsam, rascher bei gewöhnlicher Temperatur grün. Die grösseren Kryställchen des Salzes sind dunkelgranatroth, die kleineren sind heller gefärbt. Es sind prismatische Formen des rhombischen Systems und zwar Combinationen von Prisma und Doma, zuweilen mit Pinakoid; ausserdem treten häufig Durchwachsungszwillinge auf.

I. 0.0982 g Sbst.: 0.0234 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.2162 g  $\text{AgCl}$ , 0.054 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.0474 g Sbst. verbrauchten<sup>1)</sup> nach Zusatz von Jodkalium und Salzsäure zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes 5.4 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

II. 0.096 g Sbst.: 0.0224 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.2118 g  $\text{AgCl}$ . — 0.0776 g Sbst.: 0.0185 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.042 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.0536 g Sbst.: 6.0 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

$\text{CrOCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$ .

Ber. Cr (gesammt)	16.10,	Cl 54.76,	K 24.19.
Gef. »	16.32, 15.97, 16.30,	» 54.55, 54.56,	» 24.69, 24.31.
Ber. Cr (sechswerthig)	10.6.		
Gef. »	9.9, 9.7.		

Bestimmt man die Oxydationsstufe des über Schwefelsäure im Vacuum aufbewahrten Salzes von Tag zu Tag, so findet man eine langsame Abnahme derselben, welche wohl daher rührt, dass beim Oeffnen des Exsiccators etwas feuchte Luft mit dem Salz in Berührung kommt.

I. 0.0474 g des erstmals  $1\frac{1}{2}$  Tage getrockneten Salzes verbrauchten 5.4 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 9.9$  pCt.  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ .

II. 0.0626 g dieses Salzes verbrauchten 1 Tag später 6.8 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 9.4$  pCt.  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ .

III. 0.1044 g desselben Salzes verbrauchten nach einem weiteren Tag 11.1 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 9.2$  pCt.  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ .

<sup>1)</sup> Da die Salze schon durch die Feuchtigkeit der Luft Zersetzung erleiden, wodurch bei der Bestimmung der Oxydationsstufe zu niedere Werthe erhalten werden, ist es nöthig, die zu analysirende Menge in einen trockenen Kolben abzuwägen und sofort mit Jodkaliumlösung zu übergiessen und dann erst mit Salzsäure anzusäuern.

Aus demselben Grunde muss bei der Chlorbestimmung das Salz so gleich mit verdünnter schwefliger Säure übergossen werden.

2. Rubidiumsals,  $\text{CrOCl}_3 \cdot 2\text{RbCl}$ .

Zur Darstellung dieses Salzes verfährt man genau wie beim Kaliumsals unter Verwendung von 0.7 g Rubidiumcarbonat, in wenig Salzsäure gelöst, auf 2.0 g Chromsäure.

Es bildet kleine, dunkelgranatrothe, reguläre Oktaëder und ist beständiger als das Kaliumsals.

I. 0.1412 g Sbst.: 0.0258 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.0902 g  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ . — 0.084 g Sbst.: 8.1 ccm  $\frac{1}{20}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

II. 0.0944 g Sbst.: 0.0174 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.1634 g  $\text{AgCl}$ . — 0.096 g Sbst.: 9.5 ccm  $\frac{1}{20}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

$\text{CrOCl}_3 \cdot 2\text{RbCl}$ . Ber. Cr (gesammt) 12.52, Cl 42.57, Rb 41.05.  
 Gef. » 12.51, 12.62, » 42.80, » 40,90.  
 Ber. Cr (sechswerthig) 8.35.  
 Gef. » 8.40, 8.60.

3. Cäsiumsals,  $\text{CrOCl}_3 \cdot 2\text{CsCl}$ .

Ist wie die vorhergehenden Salze darzustellen (auf 2 g Chromsäure 0.7—1.0 g Cäsiumcarbonat, in wenig Salzsäure gelöst). Nach dem Zusatz des Cäsiumchlorides scheidet sich das Sals sogleich aus. Es bildet sehr kleine, granatrothe Oktaëder.

I. 0.2148 g Sbst.: 0.033 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.1524 g  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ . — 0.0826 g Sbst.: 6.65 ccm  $\frac{1}{20}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

II. 0.1276 g Sbst.: 0.019 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.179 g  $\text{AgCl}$ . — 0.0574 g Sbst.: 4.6 ccm  $\frac{1}{20}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

$\text{CrOCl}_3 \cdot 2\text{CsCl}$ . Ber. Cr (gesammt) 10.20, Cl 34.68, Cs 52.00.  
 Gef. » 10.51, 10.20, » 34.60, » 52.11.  
 Ber. Cr (sechswerthig) 6.8.  
 Gef. » 7.0, 6.96.

4. Ammoniumsals,  $\text{CrOCl}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Bei der Darstellung dieses Salzes lässt man die Lösung der Chromsäure in der starken Salzsäure mindestens 5 Minuten stehen, fügt dann auf 2 g Chromsäure 0.8—0.9 Chlorammonium, in wenig Wasser gelöst, hinzu, stellt die Flüssigkeit auf Eis und leitet Salzsäure ein. Das Sals bildet granatrothe, oktaëdrische Krystalle des rhombischen oder tetragonalen Systems.

I. 0.1588 g Sbst.: 0.0435 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.404 g  $\text{AgCl}$ . — 0.0966 g Sbst.: 13.2 ccm  $\frac{1}{20}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . — 0.1024 g Sbst. verbrauchten bei der Ammoniakbestimmung 2.8 ccm  $\frac{1}{4}$  n.  $\text{HCl}$ .

II. 0.2036 g Sbst.: 0.056 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.516 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1054 g Sbst.: 14.4 ccm  $\frac{1}{20}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . — 0.1539 g Sbst.: 4.3 ccm  $\frac{1}{4}$  n.  $\text{HCl}$ .

$\text{CrOCl}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ . Ber. Cr (gesammt) 18.52, Cl 62.98,  $\text{NH}_4$  12.82.  
 Gef. » 18.75, 18.83, » 62.75, 62.73, » 12.30, 12.60.  
 Ber. Cr (sechswerthig) 12.34.  
 Gef. » 11.87, 11.86.

Nachweis des Isomorphismus der Cäsiumdoppelsalze des Chromoxychlorides und des Nioboxychlorides.

Die Lösung des Nioboxychlorides in Salzsäure stellten wir, wie Weinland und Storz<sup>1)</sup>, durch Aufschlänmen von Niobsäurehydrat in Salzsäure und Einleiten von Chlorwasserstoff dar; sie enthielt etwa 1 pCt. Nioboxychlorid. Eine an Niob arme, isomorphe Mischung stellten wir dar, indem wir 20 ccm der Nioboxychloridlösung mit 20 ccm in der Kälte gesättigter Salzsäure versetzten, 1 g Chromsäure, in wenig Wasser gelöst, hinzufügten, nach etwa 5 Minuten vom ausgeschiedenen Chromylchlorid abgossen und 1 g Cäsiumcarbonat, in wenig Salzsäure gelöst, zusetzten. Die isomorphe Mischung schied sich sofort aus und bildete dunkelgranatrothe Oktaëder, die sich unter dem Polarisationsmikroskop nach freundlicher Mittheilung von Hrn. Prof. Dr. Plieninger als vollständig einheitlich erwiesen. Von Wasser wird das Salz unter Abscheidung von Niobsäure zersetzt.

Wir trennten die Niobsäure vom Chrom, indem wir das Salz mit Wasser erhitzen, schweflige Säure hinzufügten und erwärmten: hierbei scheidet sich die Niobsäure vollständig ab. Im Filtrat bestimmten wir nacheinander Chrom, Chlor und Cäsium. Ausserdem wurde die Oxydationsstufe des Chroms im Salze bestimmt.

I. 0.2062 g Sbst.: 0.011 g  $Nb_2O_5$  = 3.74 pCt. Nb, 0.022 g  $Cr_2O_3$  = 7.3 pCt. Cr, 0.284 g AgCl = 34.05 pCt. Cl, 0.144 g  $Cs_2SO_4$  = 51.29 pCt. Cs.  
— 0.1228 g Sbst.: 6.8 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $Na_2S_2O_3$  = 4.81 pCt.  $Cr^{VI}$ .

Hiernach verhalten sich:

Nb	:	Cr	:	Cl	:	Cs
0.206	:	0.726	:	4.98	:	2

Ausserdem verhält sich:

Cr (sechswerthig)	:	Cr (gesammt)
1	:	1.51

II. 0.1078 g Sbst.: 0.004 g  $Nb_2O_5$  = 2.60 pCt. Nb, 0.0116 g  $Cr_2O_3$  = 7.37 pCt. Cr, 0.147 g AgCl = 34.5 pCt. Cl, 0.074 g  $Cs_2SO_4$  = 50.42 pCt. Cs.

Also verhalten sich:

Nb	:	Cr	:	Cl	:	Cs
0.146	:	0.745	:	5.13	:	2

Ausserdem verhält sich:

Cr (sechswerthig)	:	Cr (gesammt)
1	:	1.53

Eine an Niob reichere, isomorphe Mischung erhielten wir, als wir zu 35 ccm obiger Nioboxychloridlösung 0.5 g Chromsäure, in wenig Wasser gelöst, hinzufügten, nach etwa 5 Minuten vom Chromyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 3056 [1906].

chlorid abgossen und dann 0.5 g Cäsiumcarbonat, in wenig Salzsäure gelöst, zusetzten. Es fiel ein Körper aus von hellrother Farbe, der Oktaëder bildete und sich unter dem Mikroskop als einheitlich erwies.

I. 0.2676 g Sbst.: 0.0282 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  = 7.41 pCt. Nb, 0.0227 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  = 5.80 pCt. Cr, 0.364 g  $\text{AgCl}$  = 33.69 pCt. Cl, 0.1364 g  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  = 51.0 pCt. Cs.  
— 0.1344 g Sbst.: 6.1 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  = 3.84 pCt.  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ .

Also verhalten sich:

Nb	:	Cr	:	Cl	:	Cs
0.409	:	0.580	:	4.94	:	2

Ausserdem verhält sich:

Cr (sechswerthig)	:	Cr (gesammt)
1	:	1.47

II. 0.3484 g Sbst.: 0.0334 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  = 6.7 pCt. Nb, 0.030 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  = 5.89 pCt. Cr, 0.470 g  $\text{AgCl}$  = 33.36 pCt. Cl, 0.244 g  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  = 51.4 pCt. Cs.

Also verhalten sich:

Nb	:	Cr	:	Cl	:	Cs
0.369	:	0.585	:	4.861	:	2

Ferner verhält sich:

Cr (sechswerthig)	:	Cr (gesammt)
1	:	1.496

Eine isomorphe Mischung, in der das Niob das Chrom bei weitem überwog, stellten wir dar, indem wir 30 ccm obiger Nioboxchloridlösung mit einer unter 0° gesättigten Salzsäure zu 45 ccm ergänzten, 0.25 g Chromsäure, in wenig Wasser gelöst, hinzusetzten und sofort 0.5 g Cäsiumcarbonat, in wenig Salzsäure gelöst, hinzufügten. Es fiel sofort der Körper aus, sehr kleine, ziegelrothe Oktaëder bildend.

0.2224 g Sbst.: 0.0418 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  = 13.2 pCt. Nb, 0.0086 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  = 2.64 pCt. Cr, 0.302 g  $\text{AgCl}$  = 33.58 pCt. Cl = 0.152 g  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  = 50.2 pCt. Cs. — 0.1138 g Sbst.: 2.2 ccm  $\frac{1}{20}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  = 1.68 pCt.  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ .

Also verhalten sich:

Nb	:	Cr	:	Cl	:	Cs
0.742	:	0.269	:	5.015	:	2

Ausserdem verhält sich:

Cr (sechswerthig)	:	Cr (gesammt)
1	:	1.57.