

Studium dieser Reactionen führte zur Auffindung von Brom-, Jod- und Schwefel-Verbindungen des Antimonpentafluorids, zu einem Diamido-diantimontrifluorimid, zu einer bequemen Darstellung von Wolframhexafluorid, von Arsenpentafluorid u. a. mehr.

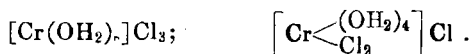
Im Anschluss an die vorstehende Untersuchung wurde auch das Verhalten des Antimontrifluorids den Halogenen, dem Schwefel und Ammoniak gegenüber studirt.

685. F. Jost: Zur Kenntniss des violetten und grünen Chromchlorids.

[Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 23. Juli 1906 von Hrn. W. Marckwald; eingegangen am 1. October 1906.)

Die Untersuchungen über die hydratisirten Chromchloride beginnen im Jahre 1844 mit den Arbeiten von Péligot¹⁾. Jedoch erst 1886 ist es Recoura²⁾ gelungen, das violette Chromchlorid in krystallinischer Form herzustellen. In neuerer Zeit haben A. Werner und Al. Gubser³⁾ eingehende Untersuchungen über das violette und grüne Chromsesquichlorid gemacht; sie stellten durch Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Gefrierpunktmethode und durch Bestimmung der Leitfähigkeit der beiden Salze in wässriger Lösung fest, dass das grüne Hydrat in wässriger Lösung einen Zerfall in zwei Ionen erleidet, das violette Salz dagegen in vier Ionen gespalten wird. Auf Grund ihrer Untersuchungen erkannten die Autoren den beiden Salzen im Sinne der Werner'schen Coordinationshypothese folgende Structur zu:



violettes Chromchlorid

grünes Chromchlorid

Auch Piccini⁴⁾ hat die Eigenschaften des grünen Chromchlorids in Aethylalkohol, Methylalkohol und Aceton untersucht und schliesst irrthümlicherweise aus seinen für Methylalkohol gefundenen Zahlen, nach denen er für Chromchlorid ein Molekulargewicht von:

44.2, 51.1, 50.7

berechnete, dass dieses grüne Hydrat in Methylalkohol »stark elektrolytisch dissociirt« sei.

¹⁾ Compt. rend. 19, 783; Ann. chim. phys. [3] 12, 537.

²⁾ Compt. rend. 102, 515, 548; Ann. chim. phys. [4] 10, 21.

³⁾ Diese Berichte 34, 1579 [1901].

⁴⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 115.

Aus allen diesen Versuchen konnten die Forscher nur folgern, dass das Chlor in den beiden Salzen verschieden gebunden ist. Ueber die Rolle, welche die sechs Wassermoleküle in den Chromchloriden spielen, lassen sich daraus keine Schlüsse ziehen.

Es schien nun von Interesse, ähnliche Versuche mit den Salzen in einem Lösungsmittel anzustellen, in dem sich mit Sicherheit die Verschiedenheit, mit der das Wasser in den beiden Chloriden gebunden ist, nachweisen liesse. Als Lösungsmittel wurde Methylalkohol gewählt und in diesem die Tensionserniedrigung und die Leitfähigkeit der beiden Salze gemessen. Methylalkohol eignete sich besonders für diese Versuche, da das Molekulargewicht des Wassers, bestimmt durch die Siedepunkterhöhung in Methylalkohol, einen ziemlich normalen Werth ergibt, was aus folgenden Zahlen hervorgeht.

Menge Wasser g	Temperatur- Erhöhung	Menge des Lösungsmittels ccm	Mol - Gewicht
0.3671	1.101 ⁰	11.23	19.3
0.6337	1.392 ⁰	14.34	20.6
0.3331	1.602 ⁰	17.80	21.3

Dieselben Bestimmungen für Wasser in Aethylalkohol ausgeführt ergaben für diese Zwecke unübersichtliche Resultate, weil der Dampfdruck des gelösten Wassers zu gross ist.

Piccini, sowie Werner und Gubser erhielten bei der Untersuchung der Siedepunkte äthylalkoholischer Lösungen des grünen Chromchlorids recht abweichende Ergebnisse, was Werner auf den theilweisen und wechselnden Austritt von Wasser aus dem Hydrat zurückführt. Für die hier zu erörternde Frage sind diese Beobachtungen nicht verwerthbar.

Auf Veranlassung der HHrn. Prof. Nernst und Prof. Marckwald unternahm ich nun Versuche in dieser Richtung mit Methylalkohol als Lösungsmittel; dabei konnte ich in der That feststellen, dass in dem grünen Chromchlorid das Wasser eine andere Rolle spielt, als in dem violetten.

Die Bestimmung des Molekulargewichts mit Hülfe der Siedepunktmethode ergab für das violette Chromchlorid folgende Werthe:

Substanz- menge g	Temperatur- Erhöhung	Menge des Lösungsmittels ccm	Mol.- Gewicht
0.1370	0.119 ⁰	12.40	60.3
0.2283	0.179 ⁰	14.62	56.7
0.3413	0.223 ⁰	16.44	60.5
0.3862	0.234 ⁰	18.60	54.7

Dabei war ein deutlicher Uebergang der violetten Farbe in grün zu beobachten, wenn man die Lösung längere Zeit kochte, was wohl auch die beiden zu niedrig gefundenen Zahlenwerthe bedingt.

Die Bestimmung des Molekulargewichts des grünen Salzes ergab:

Substanzmenge g	Temperaturerhöhung	Menge des Lösungsmittels ccm	Mol.-Gewicht
0.2317	0.406 ⁰	11.09	33.4
0.3002	0.555 ⁰	10.68	33.0
0.5055	0.714 ⁰	13.20	33.4
0.5662	0.839 ⁰	13.24	33.1

Bestimmt man die Leitfähigkeit der beiden Salze, so ergeben sich für das violette Chlorid folgende Werthe:

Substanzmenge in 10 ccm CH ₃ .OH g	Volumen, in dem 1 Mol. [Cr(OH ₂) ₆]Cl ₃ gelöst ist ccm	Molekular- Leitfähigkeit
0.0293	90 990	97.7
0.0446	59 771	90.1
0.0830	32 120	78.7
0.1050	25 391	74.1
0.1580	16 874	67.7

Die Leitfähigkeit dieses Salzes änderte sich mit der Zeit nur wenig.

Aus der Bestimmung der Leitfähigkeit der grünen Modification ergaben sich folgende Werthe:

Menge Substanz in 10 ccm CH ₃ .OH g	Volumen, in dem 1 Mol. [Cr(OH ₂) ₄] ⁺ Cl + 2 H ₂ O gelöst ist ccm	Molekulare Leitfähigkeit
0.0222	120 900	64.2
0.0480	55 541	59.0
0.0930	28 671	52.6
0.1723	15 475	46.5
0.2309	11 545	43.6

Wegen der Hydrolyse sind die obigen Zahlen nicht ohne weiteres einer einfachen Deutung fähig.

Lithiumchlorid ergab bei gleichen Concentrationen in Methylalkohol um ca. $\frac{1}{3}$ kleinere Werthe, als die ebenfalls binäre, grüne Modification. Da dies auf elektolytischer Abspaltung beruhen dürfte, so ist von einer weiteren Berechnung dieser Zahlen Abstand genommen worden.

Die Messungen wurden sofort nach Einbringen der Substanz in die Lösung ausgeführt. Lässt man jedoch die Lösung des grünen Hydrates einige Zeit stehen, so beobachtet man auch hier, wie dies Werner und Gubser bei der wässrigen Lösung schon bemerkt haben, eine Zunahme der Leitfähigkeit, nur dass diese hier viel langsamer erfolgt, als bei der wässrigen Auflösung, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

0.1000 g Sbst. in 10 ccm CH_3OH gelöst.

Zeit in Stunden	Molekulare Leitfähigkeit
0	48.6
5	52.2
22	56.7
30	58.0
72	60.2
120	61.4
144	63.2
192	64.5
216	65.6

Bei dieser Messung wurden die geringen Schwankungen der Zimmertemperatur vernachlässigt.

Aus den Versuchen, besonders aus denjenigen der Bestimmung des Molekulargewichts mit Hilfe der Siedepunktmethode, ergibt sich mit Sicherheit, dass das Wasser in den beiden Chromchloriden eine verschiedene Stellung einnimmt. Die Versuche bestätigen insofern die Werner'sche Theorie, als sie beweisen, dass in dem grünen Hydrat das Wasser lockerer gebunden ist; denn wir finden eine Tensionserniedrigung, welche zeigt, dass beim Auflösen eines Moleküls des grünen Hydrats 8 wirksame Moleküle in der Lösung entstehen, beim violetten hingegen nur 4 bis 5, obwohl die Anzahl der gebildeten Ionen im ersteren Falle eine geringere ist.

Dass in beiden Fällen die Tensionserniedrigung eine grössere ist, als sie nach den Coordinationsformeln zu erwarten gewesen wäre, dürfte sich einfach daraus erklären, dass auch in dem Kern Wassermolekeln durch Moleküle des Lösungsmittels ersetzt werden. Beim Abdampfen der methylalkoholischen Lösungen konnten die Salze nicht krystallisiert zurückgewonnen werden.