

**287. R. F. Weinland und Max Fiederer:  
Über Verbindungen des fünfwertigen Chroms. III.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 19. April 1907.)

In den beiden vorhergehenden Abhandlungen <sup>1)</sup> hatten wir mitgeteilt, daß sich durch Einwirkung von Salzsäure auf Chromsäure Doppelsalze des Oxychlorids  $\text{CrOCl}_3$ , dem fünfwertiges Chrom zugrunde liegt, darstellen lassen. Sie zeigten folgende 2 Formen:



worin R Kalium, Rubidium, Caesium und Ammonium bedeutet.

Wie wir in der ersten Abhandlung erwähnten, hatten Rich. Jos. Meyer und Hans Best <sup>2)</sup> durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Chromsäure und Pyridin in Eisessig eine Verbindung in prächtig schillernden, braungoldenen Blättchen erhalten, der sie die Zusammensetzung  $\text{Cr}_3\text{O}_3\text{Cl}_8 \cdot 3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})$  zuschrieben. Die Oxydationsstufe des Chroms entsprach der Formel  $\text{Cr}_2\text{O}_{4.5}$ , sie liegt somit sehr nahe dem fünfwertigen Oxyd  $\text{Cr}_2\text{O}_5$ . Wir haben daher diesen Körper aufs neue nach der Methode von Rich. Jos. Meyer und Hans Best dargestellt und gefunden, daß er der einfacheren Formel  $\text{CrOCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$  entspricht und identisch ist mit dem aus starker wäßriger Salzsäure erhaltenen, oben erwähnten Pyridinsalz. Wir hatten zwar diesem Salze 1 Molekül Krystallwasser zugeschrieben, es ist aber, wie wir weiter unten ausführen werden, wasserfrei. Die Oxydationsstufe der Verbindung hatten Meyer und Best in der Art bestimmt, daß sie die Substanz mit Salzsäure erhitzen und das entwickelte Chlor in eine Jodkaliumlösung einleiteten. Hierbei fanden sie auf 1 Atom Chrom 1.72—1.82 Atome Chlor. Für fünfwertiges Chrom hätten es 2 Atome Chlor sein müssen. Wir ermittelten die Oxydationsstufe, indem wir das Salz in jodkaliumhaltigem Wasser lösten, Salzsäure hinzufügten und das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{20}$ -n. Thiosulfatlösung titrierten. Hierbei fanden wir bei wiederholten Bestimmungen, daß auf 1 Atom Chrom genau 2 Atome Jod erhalten werden. Meyer und Best fanden sodann in dem von ihnen dargestellten Salze 18.71 bzw. 19.09 % Chrom und 46.02 bzw. 45.93 % Chlor, während die von uns dargestellten Salze 18.0 und 18.1 % Chrom und 48.4, bzw. 48.5 % Chlor enthielten. Wir schreiben den kleineren Gehalt an Chlor und den etwas höheren an Chrom des von Meyer und Best analysierten Kör-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 3784 [1905]; **39**, 4042 [1906].

<sup>2)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. **22**, 192 [1899].

pers seiner Zersetzlichkeit in einer nicht völlig wasserfreien Atmosphäre zu. Bei dieser Zersetzung durch Wasserdampf wird Chlor abgegeben, indem die zuerst gebildete Salzsäure das Chrompentoxyd teilweise reduziert. Ein solcher Körper wird demgemäß eine zu niedere Oxydationsstufe zeigen, an Chlor ärmer und an Chrom reicher sein, als der nicht zersetzte. Auf diese Weise erklären sich die Befunde von Meyer und Best.

Als beste Darstellungsweise des Körpers fanden wir die folgende: Man sättigt Eisessig mit Salzsäure, löst hierin Chromsäure, läßt einige Zeit stehen, bis die Salzsäure die Chromsäure zu fünfwertigem Chrom reduziert hat, und fügt dann das Pyridin, ebenfalls in salzsaurem Eisessig gelöst, hinzu. Das Salz scheidet sich allmählich (rascher beim Abkühlen) in rotbraunen Blättchen in guter Ausbeute aus. Man trocknet es über Schwefelsäure und Ätzkali.

Wie wir oben erwähnten, ist dieses Salz identisch mit dem von uns aus wäßriger Salzsäure dargestellten<sup>1)</sup>. Wir hatten diesem 1 Mol. Krystallwasser zugeschrieben. Dies rührt daher, daß man es über Schwefelsäure nicht völlig trocknen kann, ohne daß das fünfwertige Chrom teilweise in dreiwertiges übergeht. Wir waren daher genötigt, es bald nach seiner Darstellung zu analysieren. Die Identität beider Salze geht jedoch aus ihrer völlig übereinstimmenden Krystallform hervor. Die Krystalle sind braunrot und doppelbrechend und bilden rechtwinklig gestreckte Täfelchen, die häufig durch Domen begrenzt sind. Sie neigen zur Parallelverwachsung. Die Darstellung des Körpers in essigsaurer Lösung ist daher der anderen vorzuziehen, auch wegen der besseren Ausbeute.

In der I. Abhandlung hatten wir mitgeteilt, daß das Molekulargewicht des Salzes, auf kryoskopischem Wege in Eisessig bestimmt, der für fünfwertiges Chrom berechneten Formel entsprach. Wir fanden im Acetophenon ein geeigneteres Lösungsmittel, als es der Eisessig war. Molekulargewichtsbestimmungen hierin von ganz reinem Salz ergaben wiederum dem fünfwertigen Chrom entsprechende Werte.

Dem aus wäßriger Lösung erhaltenen Chinolinsalz<sup>2)</sup> hatten wir 2 Mol. Wasser zugeschrieben. Wir mußten es, da es noch zersetzlicher war als das Pyridinsalz, kurze Zeit nach seiner Darstellung analysieren. Auch dieses Salz erwies sich, nach der Eisessigmethode dargestellt, als wasserfrei. Die Krystallform beider Salze war wiederum identisch.

<sup>1)</sup> Weinland und Fridrich, diese Berichte **38**, 3784 [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 3784 [1905].

Nach der Eisessigmethode lassen sich auch die in der II. Abhandlung beschriebenen Alkalisalze darstellen und zwar vorteilhafter als aus wäßriger Lösung.

### Experimenteller Teil.

#### 1. Pyridinsalz, $\text{CrOCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ .

In 40—50 ccm in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig löst man 1 g Chromsäure durch längeres Schütteln. Die Reduktion der Chromsäure durch die Salzsäure verläuft unter diesen Umständen sehr langsam. Man muß daher mindestens  $\frac{1}{2}$  Stunde warten, ehe man das Pyridin (1.2 g in 10 ccm salzsaurem Eisessig gelöst und die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt) hinzufügt. Die Abscheidung des Salzes befördert man durch Abkühlung der Lösung.

I. 0.140 g Sbst.: 0.037 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 0.276 g AgCl. — 0.132 g Sbst. verbrauchten nach Zusatz von Jodkalium und Salzsäure zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 18.6 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. Natriumthiosulfat.

II. 0.224 g Sbst.: 0.059 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 0.437 g AgCl. — 0.2926 g Sbst.: 39.85 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . — 0.2472 g Sbst.: 10.4 ccm N (14°, 732 mm).

$\text{CrOCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .

Ber. Cr (gesamt) 17.97, Cl 48.90, N 4.84.

Gef. » » 18.10, 18.00, » 48.53, 48.40, » 4.82.

Ber. Cr (sechswertig) 11.98. Gef. Cr (sechswertig) 12.20, 11.83.

Molekulargewichtsbestimmung: I. 0.053 g Sbst. bewirkten, in 9 g Acetophenon gelöst, eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.12°. II. 0.045 g Sbst., 9 g Lösungsmittel, Gefrierpunktserniedrigung 0.105°.

Konstante des Acetophenons nach Garelli und Montanari<sup>1)</sup> = 56.5. Hiernach gefundenes Molekulargewicht: I. 277.3; II. 275.3; berechnet 289.9.

#### 2. Chinolinsalz, $\text{CrOCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$ .

Man löst 1 g Chromsäure in 40 ccm mit Salzsäure gesättigtem Eisessig, läßt  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen, fügt 1.0 g Chinolin in 10 ccm der Eisessigsalzsäure hinzu und leitet unter Abkühlung Chlorwasserstoffgas ein.

I. 0.087 g Sbst.: 0.020 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 0.146 g AgCl. — 0.071 g Sbst. verbrauchten 8.65 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

II. 0.1928 g Sbst.: 0.0438 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 0.3203 g AgCl. — 0.099 g Sbst.: 12 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

$\text{CrOCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$ .

Ber. Cr (gesamt) 15.33, Cl 41.71, N 4.13.

Gef. » » 15.74, 15.55, » 41.50, 41.10, » 4.10.

Ber. Cr (sechswertig) 10.12. Gef. Cr (sechswertig) 10.58, 10.53.

<sup>1)</sup> Tabellen von Landolt-Börnstein, 3. Aufl., S. 503.

