Über Chrom(III)-p-toluolsulfonate

Von

Gustav Jantsch und K. Meckenstock

Aus dem Chemischen Institute der Universität Bonn und dem Institute für chemische Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Hochschule Graz

(Mit 4 Textabbildungen)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 25. April 1929)

Während unsere Kenntnisse über die Chrom (III) halogenide, insbesondere über die Chromchloride und das Verhalten ihrer wässerigen Lösungen, ziemlich abgeschlossen erscheinen, ist dies bei den Sulfaten, besonders aber bei den Sulfaten des dreiwertigen Chroms, nicht in dem gleichen Maße der Fall. Allerdings haben hier in den letzten Jahren mehrere Untersuchungen, vor allem jene von E. Stiasny mit C. Lochmann¹, mit L. Szegö² und mit O. Grimm³, ferner die Arbeiten von E. Moles und M. Crespi⁴ und von F. Krauß⁵ wesentlich zur Klärung beigetragen.

Bekanntlich sind bei den Sulfaten und bei den Sulfiten des dreiwertigen Chroms die Hydrolysenerscheinungen stärker ausgebildet wie bei den Chloriden. Dadurch sowie wegen der Zweiwertigkeit der negativen Komponente und infolge des leichten Überganges der reinen Aquosalze in Acidoaquosalze ist die Möglichkeit zur Bildung von Salzgemischen gegeben und diese erschweren, hauptsächlich in den grünen Reihen, die Isolierung chemisch definierter Stoffe. Wir hielten es daher für zweckmäßig, einmal die Salze des dreiwertigen Chroms mit aromatischen Sulfosäuren, u. zw. wählten wir hiefür die p-Toluolsulfonate, näher zu studieren, weil bei denselben voraussichtlich wegen der Einwertigkeit der negativen Komponente die Verhältnisse einfacher liegen, als dies bei den Sulfaten und Sulfiten der Fall ist.

Bringt man, wie üblich, die durch Eindampfen konzentrierten Lösungen des p-toluolsulfonsauren Chroms bei Raumtemperatur zur Kristallisation, so erhält man graugrün gefärbte Blättchen, die, wie schon die Farbe andeutet, nicht einheitlich sind, sondern Gemische verschiedener Hydrate darstellen. Je nach der Darstellung schwankt der Wassergehalt zwischen 8 und 12 Mol. Wasser.

¹ E. Stiasny und C. Lochmann, Collegium 1925, 200.

² E. Stiasny und L. Szegö, Collegium 1926, 41.

⁸ E. Stiasny und O. Grimm, Collegium 1928, 49.

⁴ E. Moles und M. Crespi, Z. physikal. Chem. 130, 342 (1927).

⁵ F. Krauß, H. Querengässer und P. Weyer, Z. allg. u. anorg. Chem. 179, 413 (1929).

Wird das Konzentrieren der Lösungen und die Kristallisation unterhalb 12° vorgenommen, so erhält man ein blauviolettes, ebenfalls in Blättchen kristallisierendes Salz, dessen Analyse auf einen Wassergehalt von 16 Molekülen H₂O hindeutet. Da sich jedoch das Salz beim Erhitzen in seinem Kristallwasser schon bei 50° hydrolysiert, so ist eine direkte Wasserbestimmung in demselben nicht möglich.

Bei der Durchrechnung der Erhöhung bzw. der Erniedrigung des Wassergehaltes um 1 Molekül zeigt sich, daß dieselben auf die theoretischen Chrom- und Schwefelwerte nur einen geringen Einfluß ausüben, der in die Größenordnung der Analysenfehler, insbesondere bei den Schwefelbestimmungen, fällt. Eine präzise Aussage über den Wassergehalt des blauvioletten Salzes aus der Analyse ist daher nicht möglich. Trotzdem glauben wir auf Grund zahlreicher reproduzierbarer Darstellungen, denselben mit 16 Mol. $\rm H_2O$ annehmen zu dürfen. Das Salz ist, wie sich durch die Aufnahme der Dampfdruckkurve ergeben hat, zwischen — 0·5° und + 12° beständig.

Durch isothermen Abbau des blauvioletten Salzes bei 10° und der graugrünen Mischhydrate bei 30° über Schwefelsäuren mit bestimmten Wasserdampfdrucken konnten wir ferner die Existenz eines 9-Hydrates, welchem die Formel

$$[Cr(OH_2)_6]$$
 $[O_3S . C_6H_4 . CH_3 . H_2O]_3$

zukommt, feststellen. Der isobare Abbau im Tensieudiometer bei 10~mm Hg-Säule ergab, daß dasselbe bei diesen Bedingungen bis 61° beständig ist.

Werden das 16- bzw. das 9-Hydrat bei gewöhnlicher Temperatur über konzentrierter Schwefelsäure weiter entwässert, so gehen diese Salze, ähnlich wie dies Etard 6 bei der Entwässerung des violetten Chromsulfates unter den gleichen Bedingungen beobachtet hat, in ein intensiv grün gefärbtes 4er Hydrat über. Dasselbe benetzt sich sehr schwer mit Wasser und löst sich daher nur sehr langsam.

Die tiefgrüne Farbe dieser Lösung schlägt schon nach kurzer Zeit in die blauviolette der Hexaquochromsalze um, während Lösungen des Salzes in Alkohol oder in Aceton viel längere Zeit ihre grüne Farbe behalten. Es ist daher anzunehmen, daß sich aus dem grünen 4-Hydrat durch Einlagerung von Wassermolekülen das für die blauviolette Reihe charakteristische Komplexion [Cr(OH₂)₆]... bildet. Wie die Wassermoleküle in dem grünen Salze gebunden sind, vermögen wir noch nicht anzugeben, jedenfalls ist aber seine grüne Farbe auffallend.

Die Lösungen des 16-Hydrates sind rein blau, jene des 9-Hydrates blauviolett gefärbt. Beim Erhitzen schlägt die Farbe nach Grün um. Versuche, aus diesen Lösungen einheitliche Salze in der Weise zu isolieren, daß man dieselben bei konstanter Tem-

⁶ Etard, Bull. soc. chim. (2) 31, 200 (1879).

peratur zur Kristallisation zu bringen suchte, schlugen fehl. Da der Umwandlungspunkt der Aquosalze in Acidoaquosalze über 60° anzunehmen ist, wurde zunächst bei 76° gearbeitet. Dabei wurden jedoch graugrüne Mischhydrate erhalten, und als man bei 100° konzentrierte, erhielt man einen grünen Syrup, der nicht zur Kristallisation zu bringen war.

Da es somit nicht gelang, definierte Salze der grünen Acidoaquoreihe zu erhalten, versuchten wir mit Hilfe von elektrolytischen Überführungsversuchen die Art der in den Lösungen vorhandenen Ionen festzustellen. Hiebei ergab sich, daß in den Lösungen des p-toluolsulfonsauren Chroms bei gewöhnlicher Temperatur nur Aquochromkomplexe kathodisch wandern. Auch die Lösung des bei 76° hergestellten Salzes enthält bereits kurz nach dem Auflösen bei gewöhnlicher Temperatur nur Aquochromionen. Dagegen sind in der Lösung des grünen Syrups auch nach längerer Zeit noch Acidoaquoionen nachweisbar.

Um festzustellen, ab welcher Temperatur die Aquochromionen sich in Acidoaquochromkomplexe umzuwandeln beginnen, wurden mit Lösungen der Mischhydrate bei immer höher ansteigenden Temperaturen Überführungsversuche ausgeführt. Dabei ergab sich, daß unterhalb 60° nur Aquochromkomplexe, oberhalb 65° aber bereits Acidoaquochromkomplexe zur Kathode wandern.

Versuche.

1. Darstellung der Chrom-p-toluolsulfonate.

a) Darstellung der Mischhydrate.

Die für nachstehend beschriebene Versuche benötigte p-Toluolsulfonsäure wurde uns von den Oderberger Chemischen Werken in Oderberg in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt. Nach einmaligem Umkristallisieren erhielten wir dieselbe, 2 Mol. Wasser enthaltend, in vollkommen reiner Form. F. P. 103°.

Das p-toluolsulfonsaure Chrom gewannen wir durch Umsetzen von grünem Chromchlorid mit Silber-p-toluolsulfonat. Nach dem Einengen der vom Silberchlorid abfiltrierten Lösung bei Wasserbadtemperatur kristallisierte das Salz in Form graugrüner, ziemlich hygroskopischer Blättchen. Aus $5\,g$ CrCl $_3$. $6\,\mathrm{H}_2\mathrm{O}$ und $15.7\,g$ Silbersalz wurden $9\,g$ des Chromsalzes erhalten, welches bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Lösung desselben ist im durchfallenden Lichte grün, im auffallenden Lichte blauviolett gefärbt. Bei den verschiedenen Darstellungen stellte sich jedoch heraus, daß der Wassergehalt des Salzes von der Temperatur der Kristallisation abhängig ist. So erhielten wir öfters ein Salz, dessen Analysenwerte auf ein 12-Hydrat hinwiesen, doch lagen hier, wie sich später herausstellte, Mischhydrate vor.

 $^{0.3540 \} g$ Substanz gaben $0.0345 \ g$ Cr₂O₃. $0.3811 \ g$ 0.3365 g BaSO₄.

Ber. für Cr(O_3S , C_6H_4 , CH_3)_3 , 12 H_2O : Cr 6·65, S 12·31 % , Gef.: Cr 6·66, S 12·13 % .

Die Bestimmung des Chroms erfolgte in der üblichen Weise durch Fällen mit Ammoniak und Verglühen des Chromhydroxydes zum Oxyd im Wasserstoffstrome. Die Bestimmung des Schwefels nahmen wir nach der kombinierten Methode von Th. Warunis und A. v. Asböth 7 vor.

Gelegentlich erhielten wir ein 8-Hydrat, manchmal lagen auch die Analysenwerte zwischen den für das 12- und das 8-Hydrat geforderten Gehalten an Chrom und Schwefel. Im folgenden werden diese Mischhydrate als "Mischsalze" bezeichnet.

Wegen der außerordentlich großen Löslichkeit der Mischsalze konnten die Beständigkeitsbereiche der einzelnen Hydrate nicht durch Löslichkeitsbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen ermittelt werden. Es gelang aber, wie später gezeigt wird, durch isobaren und isothermen Abbau die Beständigkeitsgrenzen der Hydrate zu ermitteln.

b) Darstellung der graugrünen Hydrate bei höherer Temperatur.

Da anzunehmen war, daß bei höherer Temperatur an Stelle der blauen Aquosalze grüne Acidoaquosalze auftreten werden, wurde die Kristallisation des p-toluolsulfonsauren Chroms bei bei einer konstanten Temperatur vorgenommen, welche über dem für die Sulfate bekannten Umwandlungspunkt lag $^{\rm s}$.

Die gesättigte Lösung des Mischsalzes wurde bei 76° in einem durch Tetrachlorkohlenstoffdampf auf diese Temperatur gehaltenen Thermostaten unter Durchsaugen von Luft eingedunstet, nachdem vorher, um Gleichgewicht zu erhalten, die Lösung drei Stunden bei derselben Temperatur belassen worden war. Man erhielt dunkelblaugrüne, schuppige Kristalle, die auf einer auf der gleichen Temperatur gehaltenen Nutsche (76°) abgesaugt wurden. Die Trocknung des Salzes geschah wieder über Schwefelsäure.

Angewandt wurden 20 g Rohsalz; die Ausbeute betrug 14 g des 10-Hydrates.

0.3500 g Substanz gaben 0.0350 g Cr₂O₃. 0.4640 g " 0.4382 g BaSO₄.

Ber. für Cr(O₃S.C₆H₄.CH₃)₃.10 H₂O: Cr 6.97, S 12.90%.

Gef.: Cr 6.84, S 12.97%.

Das Salz löst sich in Wasser mit grünblauer Farbe auf, die etwas grünstichiger ist wie die Farbe der Mischsalzlösung. Nach den Abbauversuchen ergab sich jedoch, daß auch hier ein Mischhydrat vorliegt.

Versuche, bei 100° zu einem niederen Hydrat zu gelangen, schlugen fehl, da hiebei nur ein zäher, grüner Syrup erhalten wurde, der nicht kristallisierte. Die Lösung dieses Syrups ist tiefgrün gefärbt; die Farbe schlägt jedoch nach kurzer Zeit, einige

⁷ Chem. Ztg. 34, 1235 (1910).

⁸ A. Sénéchal, C. r. 156, 552 (1913); A. Schrötter, Ann. Phys. Chem. Pogg. 53, 513 (1941).

Stunden bei Zimmertemperatur belassen, in Blauviolett um. Die Umwandlung erfolgt somit auch hier ziemlich rasch. Wird der grüne Syrup in wasserfreiem Aceton gelöst, so erhält man eine tiefgrüne Lösung, deren Farbe sich auch bei tagelangem Stehen nicht ändert.

c) Darstellung des blauvioletten Hydrates. ${\rm Cr}(O_3S$. C_6H_4 . ${\rm CH}_3)_3$. $16\,{\rm H}_2O$.

Man kann das Salz erhalten, wenn man die gesättigte, in der Kälte bereitete Lösung des Mischsalzes über Schwefelsäure bei Temperaturen, die 12° nicht übersteigen, abdunsten läßt. Am besten hat sich jedoch nachstehende Methode bewährt.

Das Mischsalz wird in Aceton gelöst und zu der Lösung werden 9—10 Mol. Wasser, berechnet auf die angewandte Menge Rohsalz, hinzugefügt. Die Lösung wird in einer weithalsigen Flasche, die mit einem Gummistopfen versehen ist, durch welchen ein unten umgebogenes Glasrohr führt, einige Tage in Eis stehen gelassen und darauf wird bei 0° das Aceton durch Absaugen entfernt. Das Salz kristallisiert einheitlich in blauvioletten, glänzenden Blättchen aus. Es wird durch Abpressen auf einer Tonplatte von der Mutterlauge befreit und in gut schließenden Flaschen aufbewahrt. Da die wasserärmeren Hydrate nicht rein blauviolett, sondern grünlich gefärbt sind, so ist ihre Anwesenheit im 16-Hydrat unschwer zu erkennen.

Die Ausbeuten sind gering und betragen etwa $30^{\circ}/_{\circ}$ der Theorie.

Beim Liegen an der Luft verliert das Salz Wasser und wandelt sich in wasserärmere, graugrüne Hydrate um. In verschlossenen Gefäßen ist es dagegen in der Kälte ohne weiteres haltbar.

Die Lösung des Salzes ist rein blau gefärbt.

 $0.3042 \ g$ Substanz gaben $0.0272 \ g$ Cr₂O₃. $0.3750 \ g$, $0.3074 \ g$ BaSO₄.

Ber. für $Cr(O_3S, C_6H_4, CH_3)_3$. 16 H_2O : Cr 6 09, S 11 27 %.

Gef.: Cr 6.11, S 11.26%.

d) Darstellung eines grünen Hydrates durch Entwässern des Mischsalzes bei gewöhnlicher Temperatur.

Wie auch der isotherme Hydratabbau des Mischsalzes zeigte, gelangt man durch starke Entwässerung desselben über konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperater zu einem wasserärmeren, grasgrünen Hydrate, das sich in Wasser im Gegensatz zu den wasserreicheren Hydraten sehr schwer löst, wohl aber in Alkohol und Aceton mit rein grüner Farbe leicht löslich ist. Während die grüne Farbe der wässerigen Lösung in kurzer Zeit nach Violett umschlägt, ist dies bei den Lösungen in Alkohol bzw. Aceton nicht der Fall. Dieselben behalten ihre grüne Farbe auch nach tagelangem Stehen bei.

Die Analyse dieses Salzes ergab:

0.3891 g Substanz gaben 0.0471 g Cr_2O_3 . 0.4818 g , , 0.5430 g $BaSO_4$. Ber. für $Cr(O_3S, C_6H_4, CH_3)_3$.4 H_2O : Cr 8.16, S 15.10%. Gef.: Cr 8.28, S 15.48%.

2. Überführungsversuche bei wässerigen Lösungen der Chromp-toluolsulfonate.

Um den Umwandlungspunkt, bei welchem aus den reinen Aquosalzen Acidoaquosalze entstehen, festzustellen, wurden nachstehend beschriebene Überführungsversuche ausgeführt. Dieselben wurden zuerst in dem von A. Coehn⁹ beschriebenen einfachen Apparat vorgenommen. Da sich dabei jedoch infolge Erwärmung der Lösung bei den Elektroden Strömungen einstellten und dadurch die Wanderung der Ionen verschleiert wurde, schmolzen wir an die Schenkel des Coehnschen Apparates noch je einen weiteren Schenkel an.

Bei der Überführung bei niederen Temperaturen wurde die zu prüfende Lösung in den Apparat so eingeführt, daß dieselbe über die offenen Hähne zu stehen kam und Luftblasen vollständig vermieden wurden. Dann wurden die beiden Hähne geschlossen, die überstehende Lösung abgegossen, die Schenkel mit destilliertem Wasser ausgespült und darauf die Lösung des Leitsalzes eingefüllt. Bei Überführungsversuchen oberhalb 50° wurde die Lösung in dem Mittelschenkel nur bis zu den Hahnküken eingefüllt und darüber genau passende Scheibchen aus gehärtetem Filtrierpapier gelegt. Die Hahnbohrungen wurden in der Weise gefüllt, daß man die Leitlösung mittels einer Pipette bei halbgeöffnetem Hahn zutropfen ließ, während der andere geschlossen blieb. Darauf wurden die Schenkel mit der das Leitsalz enthaltenden Lösung angefüllt und die Elektroden, aus kleinen Platinblechen bestehend, in die äußeren Schenkel eingesetzt. Für das Gelingen des Versuches ist es wesentlich, daß die beiden Hähne so angebracht sind, daß die Mitte ihrer Bohrungen in einer zu den oberen Marken der Apparatur parallelen Ebene liegt und daß die Hahnbohrungen gleich weit wie die Schenkel des Apparates sind. Die Regulierung der Temperatur bei Versuchen bis 16° geschah im Wasserbad durch Zufluß von Wasser konstanter Temperatur, bei höheren Temperaturen mittels Gasheizung bei Benutzung eines Temperaturregulators. Die Temperaturschwankungen beliefen sich auf höchstens ± 1°.

Zur Dichtung der Hähne oberhalb 50° hat sich Ramsayfett, in welches Graphit eingerieben war, bewährt.

Die Apparatur wurde mit ${\rm CuSO_4\text{-}L\ddot{o}sung}$ als Mittelschicht und Schwefelsäure als Leitlösung auf Diffusion geprüft. Die Versuche ergaben, daß bei dieser Anordnung selbst bei 95° die Diffusion vollständig vermieden werden kann.

Nach beendetem Versuche wurden noch unter Stromdurchgang die Hähne geschlossen und die Flüssigkeit der Schenkel in Bechergläser entleert. Eventuell abgeschiedenes Chromhydroxyd wusch man mit verdünnter Salzsäure aus. Dann wurde auch die Mittelschicht zur Analyse bereitgestellt.

Qualitativ wurde auf Chrom mit der Wasserstoffsuperoxydreaktion geprüft, nachdem die Lösung vorher eingedampft und im Nickeltiegel mit KOH und $\rm Na_2O_2$ geschmolzen worden war. In diesem Rückstande prüfte man nach der bereits angegebenen Methode auch auf Schwefelsäure.

Quantitativ: Das Chrom wurde mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt und darauf zum Oxyd verglüht. Im Filtrat geschah die Bestimmung des Schwefels nach Asboth.

⁹ A. Coehn, Z. Elektrochem, 15, 653 (1999).

Die Ergebnisse unserer zahlreichen Versuche sind in den nachstehenden Tabellen auszugsweise zusammengefaßt.

 $\begin{array}{c} {\rm Tabelle~1.} \\ {\rm Uberf\"uhrungsversuche~mit~dem~blauvioletten~Chromsalz} \\ {\rm Cr}(O_3S~.~C_6H_4~.~CH_3)_3~.~16~H_2O~bei~0^\circ. \end{array}$

ersuch	Bei Versu	ıchsbeginn	ratur	1t	uchs-	Nach beendigtem Versuche				
Vers	Mittel- schicht	Leit- lösung	Temperatur	Volt	Versu	Anodenraum	Mittel- schicht	Kathoden- raum		
1	$rac{n}{2}$ Chromsalz- lösung	$n \over 10$ p -Toluolsulfonsäurelösung	00	70	7h	schwach gelb- lich gefärbt, kein Chrom nachweisbar	tiefblau gefärbt	tiefblau ge- färbt, 0·0251 g Cr, kein Schwe- fel nachweis- bar		
2	$rac{n}{1}$ Chromsalz-lösung	$rac{n}{10}$ $p ext{-Toluol-}$ sulfon- säure- lösung	00	70	8h	schwach gelb- lich gefärbt, kein Chrom nachweisbar	tiefblau gefärbt	tiefblau ge- färbt, 0·0628 g Cr, kein Schwe- fel nachweis- bar		

Tabelle 2. Überführungsversuche mit "Mischsalz" $Cr(O_3S.C_6H_4.CH_3)_3xH_2O$; x=8-10 Mole H_2O bei gewöhnlicher Temperatur.

nch	Bei Versu	ıchsbeginn	ratur	Volt Versuchs- dauer		olt uchs-		Bei b	eendigtem Ver	suche
Versuch	Mittel- schicht	Leit- lösung	Temperatur	Λ	Versu dau	Anodenraum	Mittel- schicht	Kathoden- raum		
3	$rac{n}{2}$ Misch- salz- lösung	$rac{n}{10}$ $p ext{-Toluol-}$ sulfon- säure- lösung	13 bis 14°		8h	kein Chrom nachweisbar	_	0·0273 g Cr		
4	$rac{n}{1}$ Misch- salz- lösung	$rac{n}{4}$ Kalium- chlorid- lösung	150	70	16h	lich gefärbt;	0.5500 g S Cr : S ==	kein Schwefel nachweisbar, 0 0536 g Cr		
5	$rac{n}{1}$ Misch- salz- lösung	$\frac{n}{4}$ Kalium- chlorid- lösung	150	70	18h	kein Chrom nachweisbar, aber 0·0395 g S	$0.5434 \ g \ S$	kein Schwefel nachweisbar, 0.0608 g Cr		

Zu den Versuchen 1—5: Die Verwendung von p-Toluolsulfonsäure bzw. ihres Natriumsalzes oder von Kaliumchlorid als Leitsalz übt auf die Ionenwanderung keinen Einfluß aus. Bei allen Versuchen wandert Chrom nur kathodisch. Schwefel ist im Kathodenraum nicht nachweisbar.

Um den Umwandlungspunkt festzustellen, bei welchem neben Chrom auch p-Toluolsulfonsäure kathodisch wandert und mithin die Umwandlung des reinen Aquochromkomplexes in einen Acidoaquochromkomplex eintritt, wurden Überführungsversuche des "Mischsalzes" in der Weise ausgeführt, daß die Lösungen im Überführungsapparat zunächst während etwa drei Stunden auf einer bestimmten Temperatur gehalten und nachher erst bei der gleichen Temperatur der Strom eingeschaltet wurde.

Tabelle 3. Überführungsversuche mit "Mischsalz" bei höheren Temperaturen.

_					,,			inperaturen.
uch	Bei Versu	chsbeginn	ratur	1t	ichs-	Bei b	eendigtem Vei	suche
Versuch	Mittel- schicht	Leit- lösung	Temperatur	Volt	Versuchs-	Anodenraum	Mittel- schicht	Kathoden- raum
6	$rac{n}{1}$ Misch- salz- lösung	$rac{n}{2}$ Kalium- chlorid- lösung	500	74	3h	kein Chrom nachweisbar, farblos	blauviolett gefärbt	kein Schwefel, aber Chrom nachweisbar, die Lösung war blau ge- färbt
7	n 1 Misch- salz- lösung	n/2 Kalium- chlorid- lösung	600	90	<u>4</u> չի	kein Chrom nachweisbar, farblos	0·1688 g Cr, 0·3096 g S, Cr : S = = 1 2·978	grünes Chromhydro- xyd aus- gefallen, 0·0842 g Cr, kein Schwefel nachweisbar
8	$rac{n}{1}$ Mischsalz- lösung	$rac{n}{2}$ Kalium- chlorid- lösung	650	74	4 <u>ֆ</u> հ	kein Chrom nachweisbar, farblos	blauviolett (grünlich), 0·1894 g Cr, 0·3430 g S, Cr: S = = 1 2·936	grünes Chromhydro- xyd aus- gefallen, 0·0723 g Cr, 0·0084 g S, Cr: S = = 1:0·188
9	$rac{n}{1}$ Mischsalz- lösung	$rac{n}{2}$ Kalium- chlorid- lösung	70°	75	41h	kein Chrom nachweisbar, farblos	blauviolett bis grünlich, 0·1578 g Cr, 0·2956 g S, Cr S = = 1:3·038	grünes Chromhydro- xyd aus- gefallen, 0.0770 g Cr, 0.0103 g S, Cr S = = 1 0.217

_	T T		H	ĺ .		1				
nch	Bei Versu	chsbeginn	eratu	Volt	ersuchs- dauer	Nach	beendigtem Ve	rsuche		
Versuch	Mittel- schicht	Leit- lösung	Temperatur	Δ	Versi	Anodenraum	Mittel- schicht	Kathoden- raum		
10	$rac{n}{1}$ Misch- salz- lösung	$rac{n}{2}$ Kalium- chlorid- lösung	850	40	2h	die Lösung war ganz schwachgelb gefärbt, kein Chrom nach- weisbar	die Lösung war reingrün gefärbt	Chrom war als Hydroxyd ausgefallen, 0 · 0179 g Cr, 0 · 0098 g S, Cr S = = 1 0 · 887		
11	n 1 Misch- salz- lösung	n 2 Kalium- chlorid- lösung	830	84	3 <u>1</u> h	die Lösung war ganz schwachgelb gefärbt, kein Chrom nach- weisbar	war reingrün gefärbt,	Chrom war- als Hydroxyd ausgefallen, 0 · 0314 g Cr, 0 · 0158 g S, Cr S = = 1 0 · 816		
12	$rac{n}{1}$ Misch- salz- lösung	n 2 Kalium- chlorid- lösung	940	40	41h	die Lösung war etwas gelblich, fast farblos	die Lösung war reingrün gefärbt, 0·1603 g Cr, 0·2952 g S, Cr S = = 1:2·988	Chrom war als Hydroxyd ausgefallen, 0·0337 g Cr, 0·0181 g S, Cr: S = = 1 0·871		

Ergebnis: Diese Überführungsversuche zeigen, daß bis 60° im Kathodenschenkel kein Schwefel nachgewiesen werden kann, während bei 65° im Kathodenraum neben Chrom auch p-Toluolsulfonsäure vorhanden ist. Ab 60° wandern demnach bereits Acidoaquokomplexe. Oberhalb 85° ist das Verhältnis von Chrom zu Schwefel in der Kathodenflüssigkeit auf 1:0°871 gestiegen. Ob dann nur Monoacidoaquochromkomplexe vorliegen, oder ob neben Diacidoaquochromkomplexen noch Aquochromkomplexe vorhanden sind, darüber kann natürlich nichts ausgesagt werden.

Um einen Überblick zu erhalten, ob die bei höheren Temperaturen gewonnenen Acidoaquokomplexe in Lösung bei gewöhnlicher Temperatur haltbar sind, wurden nachstehende Versuche angestellt. Es zeigte sich dabei, daß in wässeriger Lösung das bei 78° gewonnene grüne Acidoaquochromsalz sich bei gewöhnlicher Temperatur rasch in das reine Aquosalz zurückverwandelt. Bei dem bei 100° erhaltenen Acidoaquosalz ging dagegen die Umwandlung langsamer vor sich.

 $\begin{array}{c} {\rm Tabelle~4.} \\ \ddot{\rm U} {\rm berf\ddot{u}hrungsversuch~des~bei~78^o~hergestell ten~Chrom-p-toluol-sulfonats.~Cr(O_3S~.~C_6H_4~.CH_3)_3~.10~H_2O~bei~16^\circ. \end{array}$

nch	Bei Versu	chsbeginn	ratur	1t	chs-	Bei l	eendigtem Ve	rsuch
Versuch	Mittel- schicht	Leit- lösung	Temperatur	Volt	Versuchs- dauer	Anodenraum	Mittel- schicht	Kathoden- raum
13	$rac{n}{2}$ Lösung des 10- Hydrates (Acido- aquo- salzes)	$rac{n}{2}$ Kalium- chlorid- lösung			bei	die Lösung war schwach gelblich ge- färbt, kein Chrom nach- weisbar	war blau- violett ge- färbt	war tiefblauviolett gefärbt, kein Schwefel nachweisbar, 0.0657 g Cr
-			1	su	iona	tes bei 10°		
14	Lösung des bei 100° ge- wonnenen Acido- aquo- salzes	$rac{n}{2}$ Kalium- chlorid- lösung	160	74	6h 15'	kein Chrom nachweisbar	die Lösung war blau- violett ge- färbt, 0·2306 g Cr, 0·4218 g S, Cr: S = = 1:2·97	war tiefblauviolett gefärbt, 0.0514 g Cr, 0.0143 g S, Cr : S =

3. Feststellung der einzelnen Hydrate des p-toluolsulfonsauren Chroms.

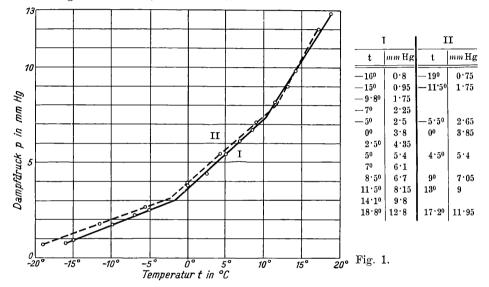
Da die Bestimmung des Wassergehaltes in den einzelnen Salzen nach den üblichen Methoden des Trocknens bei 110° versagt, indem bei diesen Temperaturen und auch schon bei niederen (50°) bereits hydrolytische Erscheinungen eintraten, was sich dadurch zeigte, daß die getrockneten Salze in Wasser nicht mehr restlos löslich waren und weil, wegen der zu großen Löslichkeit der Salze, Löslichkeitsbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen schwer durchführbar waren, mußte die Ermittlung des Existenzbereiches der einzelnen Hydrate auf dem Wege des isothermen und des isobaren Hydratabbaues versucht werden.

Zur Orientierung wurde zunächst die Dampfspannungskurve des violetten Salzes bei einem Temperaturintervall von —20 bis $+20^{\circ}$ aufgenommen; es geschah dies in der Weise, daß das Salz in ein langhalsiges Kölbchen mit angeschmolzenem Manometer mit Quecksilberfüllung gebracht und das Kölbchen in verschiedene Kältemischungen zur Einstellung des zugehörenden Dampfdruckes längere Zeit eingetaucht wurde. Die Ablesung der Dampfdrucke geschah mit einem Kathetometer. Die Versuchs-

ergebnisse sind in nachstehender graphischer Darstellung, bei welcher auf der Abszisse die Temperatur und auf der Ordinate der Dampfdruck in mm Hg-Säule aufgetragen wurde, mitgeteilt. Bei -0.5° und bei $+12^{\circ}$ sind je ein Knickpunkt vorhanden; zwischen diesen Punkten wie auch von -20° bis -0.5° und oberhalb 12° baut sich das Salz kontinuierlich ab. Diese Knickpunkte zeigen Umwandlungspunkte bestimmter Hydrate an.

 $Dampfspannungskurve\ des\ violetten\ Cr(O_3S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_3\cdot 16\ H_2O$

berechnet: 6:09 % Cr u. 11:24 % S gefunden: 6:06 % Cr u. 11:35 % S



Darauf wurde nach der Methode von van Bemmelen 10 , wie sie in der letzten Zeit besonders von A. Benrath 11 für die Feststellung der einzelnen Hydrate bei komplexen Kobaltsalzen angewandt wurde, der isotherme Hydratabbau bei $+10^{\circ}$ und $+30^{\circ}$ C über Schwefelsäure von bestimmtem Dampfdruck vorgenommen. Die Apparatur von A. Benrath wurde für unsere Zwecke dahin abgeändert, daß man hiezu Glasgefäße von etwa $250~cm^3$ Inhalt mit eingeschliffenen Stöpseln benützte, die innen, etwa 5~cm vom Boden, mit 3 Glashäkchen versehen waren, an denen mittels Ösen ein Kupferdrahtnetz hing. Auf diesem stand ein Glasschälchen mit dem zu untersuchenden Salz. Es wurden stets ca. 2~g desselben eingewogen. Die Gefäße wurden mit Schwefelsäuren von bestimmtem Wasserdampfdruck bis zum vierten Teil angefüllt.

Die Konzentrationen der verschiedenen Säuren mit bestimmter Wasserdampfspannung wurden aus den Tabellen von

¹⁰ Z. anorg. Chem. 13, 239 (1897).

¹¹ Z. anorg. Chem. 138, 65 (1924).

Regnault-Sorel¹² und die dazugehörigen spez. Gewichte derselben mit Hilfe der Tabellen von Lunge, Isler und Naef¹³ extrapoliert. Die Einstellung der benötigten Schwefelsäuren von bestimmtem Wasserdampfdruck nach den spezifischen Gewichten geschah mit der Mohr-Westphalschen Waage.

Die einzelnen Gefäße wurden in einen hierzu hergerichteten Thermostaten gestellt, der aus einem doppelwandigen Blechkasten bestand und zur Vermeidung von Wärmeausstrahlungen von einer Kieselgurschicht umgeben war. Bei Versuchen bei 30°C wurde der Kasten mittels eines Heizdrahtes elektrisch geheizt und bei 10° C durch fließendes Wasser gekühlt. Die Temperaturschwankungen betrugen in beiden Fällen maximal ± 1°. Die Schälchen mit Substanz wurden in verschiedenen Zeitabschnitten in Wägegläschen gewogen und bis zur Gewichtskonstanz über den Schwefelsäuren gelassen. Das Chrom-p-toluolsulfonat wurde vorher, um sicher zu sein, daß dieses auch einen einheitlichen Wassergehalt besaß, über verdünnter Schwefelsäure bestimmter Konzentration ins Gleichgewicht gebracht. Der Hydratabbau bei 30°C wurde mit einem graugrünen Hydrat (Mischsalz) vorgenommen. Dasselbe ergab folgende Analysenwerte: 7.09% Cr und 69.44% $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3$. Es enthielt demnach $23^{\circ}47^{\circ}/_{0} = 9^{\circ}51$ Moleküle Wasser. Das Salz wurde so lange über Schwefelsäure gelassen. bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgte.

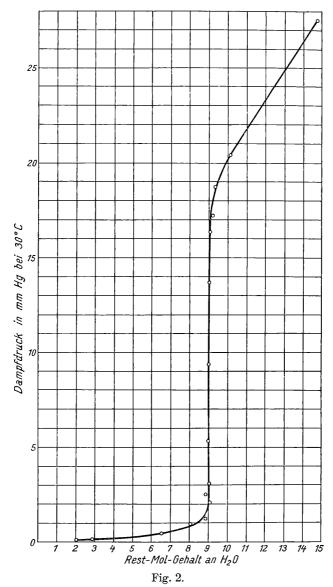
Die Versuchsergebnisse sind aus nachstehender Tabelle und Kurve ersichtlich.

Spezifisches Gewicht 150	% H2SO4	300 Dampfdruck mm Hg der H2SO4	Angewandte Substanz	Nach Tagen	Gewichts- verlust in g	Gewichts- verlust in % H2O	Verlust an Molekülen H2O	Bleibende Moleküle H20	Farbe
1.840 1.818 1.763	95·60 89·69 82·88	$\begin{bmatrix} -0.18 \\ 0.41 \end{bmatrix}$	2.0362 1.9827 2.0547	93	$0.3751 \\ 0.3257 \\ 0.1527$	16.42	7·57 6·68 3·02		grasgriin " moosgriin
1.716 1.696 1.637	78 · 56 76 · 84 71 · 90	$1.26 \\ 2.05$	$1.9850 \\ 2.0016 \\ 1.9705$	27 13	0·0778 0·0338 0·0253	$3.83 \\ 1.688 \\ 1.284$		7·96 8·83 9·00	grünstich.grau
1 · 589 1 · 573 1 · 520	67·78 66·42 61·59	$3.65 \ 5.25$	1.9993 1.9668 1.9420	$\frac{10}{23}$	$0.0215 \ 0.0176 \ 0.0301$	$ \begin{array}{c c} 1.075 \\ 0.895 \\ 1.55 \\ 1.220 \\ \end{array} $	0.89	9·08 9·15 8·88	rötlichgrau
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	53·59 47·15 42·42 40·93	13.75 16.40	1.9873 1.9675 2.1324 1.9992	23 23 23 23	0.0264 0.0241 0.0226 0.0192	$egin{array}{c} 1 \cdot 328 \\ 1 \cdot 225 \\ 1 \cdot 06 \\ 0 \cdot 96 \\ \end{array}$	0.54 0.50 0.43 0.39	$ \begin{array}{c} 8 \cdot 97 \\ 9 \cdot 01 \\ 9 \cdot 08 \\ 9 \cdot 12 \end{array} $	grau grauviolett
1.295	38.61	18.75	$2 \cdot 0139$	23	0·0109 Zunahme	0.54	0 22 Zunal	9·29 ime	
1·225 1·151 1·119 1·071 1·009	$\begin{vmatrix} 30.48 \\ 21.00 \\ 16.88 \\ 10.25 \\ 1.45 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 27 \cdot 40 \\ 29 \cdot 80 \end{vmatrix}$	$2 \cdot 2010$ $2 \cdot 0039$ $2 \cdot 0463$ $1 \cdot 9962$	13 13 13	0.0252 0.2475 1.5396 1.7181 1.8330		$ \begin{array}{r} + 0.46 \\ + 5.07 \\ + 30.63 \\ + 34.96 \\ + 37.73 \end{array} $	9·97 14·58 40·14 44·47 47·24	noch trock. flüssig

¹² Landolt-Börnstein II, 1395 (1923)

¹⁸ Chem. Kal. 1923, Bd. I, 49.

Isotherm. Hydratabbau von Cr (O₃S·C₆H₄·CH₃)₃·9·51 H₂O bei 30°.



Die Kurve zeigt deutlich, daß bei der angewandten Temperatur von 30° nur das 9-Hydrat beständig ist. Das Mischsalz, welches sich über den konzentrierteren Schwefelsäuren befand, baut sich bis zum Wasserdampfdruck von 1'26 mm kontinuierlich ab. Von da ab tritt die stabile Existenz des 9-Hydrates deutlich hervor, während das Salz, welches sich über verdünnteren

Säuren als 23[·]48 mm Wasserdampfdruck befand, Wasser aufnimmt und sich allmählich verflüssigt.

Der Hydratabbau bei 10°.

Hiezu wurde das bei 0° hergestellte blauviolette Salz verwendet. Die Analyse desselben ergab einen Gehalt von

6.06% Cr und 60.56% CH₃ . C₆H₄ . SO₃,

somit enthält das Salz $33.38^{\circ}/_{\circ} = 15.90$ Mol. Wasser.

Die Ergebnisse des Abbaues, welche in nachstehender Tabelle

Spezifisches Gewicht 150	0/0 H2SO⁴	10° Dampfdruck mm Hg der H2SO4	Angewandte Substanz	Nach Tagen	Gewichts- verlust in g	Gewichts- verlust in % H2O	Verlust an Molekülen H ₂ O	Bleibende Moleküle H ₃ O	Farbe
1.840	96.56	_	1.5562	32	0.2887	18.55	8.38	1	grünlichgrau
$\begin{vmatrix} 1.707 \\ 1.653 \end{vmatrix}$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	0.31	1·5730 1·5336	$\begin{vmatrix} 20 \\ 20 \end{vmatrix}$	$0.2750 \\ 0.2672$	17·48 17·43	8·32 8·30	7.60	1
1.593 1.549	$ 68.08 \\ 64.17 $	0·89 1·19	1 · 4863 1 · 5066	20 20	0·2566 0·2585	$17 \cdot 27$ $17 \cdot 16$	$\begin{array}{ c c }\hline 8.22\\8.17\end{array}$	1	
1·485 1·479	$58.30 \ 57.74$	$\begin{vmatrix} 1.78 \\ 2.08 \end{vmatrix}$	1·5062 1·5066	$\begin{vmatrix} 20 \\ 20 \end{vmatrix}$	$0.2550 \\ 0.2531$	16·93 16·80	8.00		1
1·457 1·429	55·78 53·01	$2.30 \ 2.85$	1.6599 1.5220	$\begin{vmatrix} 20 \\ 20 \end{vmatrix}$	$0.2798 \\ 0.2529$	16·87 16·61	$8.03 \\ 7.91$	ıl I	
1·316 1·172	$\begin{vmatrix} 41.04 \\ 23.73 \end{vmatrix}$	4·88 7·88	1·5551 1·5099	$\frac{20}{20}$	0·2565 0·0069	16·49 - 0·45	7.85	i i	
					Zunahme				,
$ 1\cdot101 $	$ 14\cdot48 $	9.78	1.5381	20	0.2611	+16.97	+8.08	23.98	dunkelviolett, feucht

und Kurve dargestellt sind, lassen erkennen, daß bis zum Wasserdampfdruck von 4'88 mm ein 7- oder 8-Hydrat beständig ist, während das Salz, welches sich über den verdünnteren Säuren, also von höherem Wasserdampfdruck, befand, sein Wasser beibehält bzw. Wasser aufnimmt und sich allmählich verflüssigt.

Da dieses Ergebnis nicht mit jenem des Abbaues bei 30°, wo ein 9-Hydrat festgestellt wurde, übereinstimmt, wurden noch mit vier weiteren Salzen Abbauversuche bei 10° vorgenommen, u. zw. wurden jene Punkte bestimmt, welche sich bei Anwendung von Schwefelsäuren mit einem Wasserdampfdruck von 4'3 mm und 2'4 mm Hg-Säule bei 10° ergeben.

Die angewandten Salze hatten folgende Zusammensetzung:
Salz 1 gef. 6:00 % Cr., daraus ber. sich ein Wassergehalt von 16:75 Mol. H₂O
2 6:01 % Cr.
16:50 H₂O

H₂O

3 6·02 % Cr, 16·50 4 5·94 % Cr, 17·00 Isotherm. Hydratabbau von Cr (O₃S·C₆H₄ CH₃)₃ 16 H₂O bei 10°.

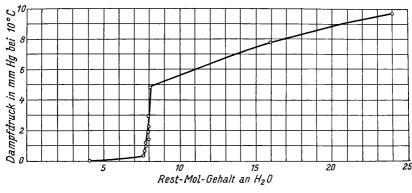


Fig. 3.

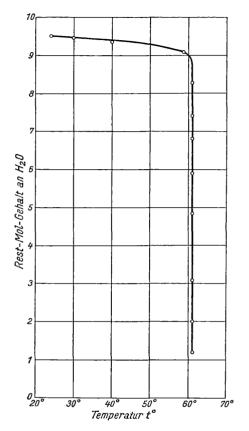
Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle mitgeteilt. Sie weisen mehr auf das Vorhandensein eines 9- als eines 8-Hydrates hin, was in Übereinstimmung stehen würde mit den Abbauversuchen bei 30°.

Spezifisches Gewicht $\frac{15^0}{4^0}$	% H ₂ SO4	100 Dampfdruck mm Hg der H ₂ SO ₄	Salz Nr.	Angewandte Substanz	Nach Tagen	Gewichts- verlust in g	Gewichts- verlust in 0/0 H2O	Verlust an Molekülen H2O	Bleibende Moleküle H2O	Farbe
1.351	44.95	4.2	1	1.5308	18	0.2506	16.37	7.88	8.87	grünlichgrau
1.455	55.50	2.4	1	1.5024	18	0.2476	16.48	7.93	8.82	
1.351	44.95	4.2	2	1.5187	18	0.2511	16.53	$7 \cdot 94$	8.57	grünlichgrau
1.455	55.50	2.4	2	1.5002	18	0.2533	16.88	8.11	8.39	
1.351	44.95	4.2	3	1.6540	18	0.2649	16.02	7.68	8.82	grünlichgrau
1.455	55.50	2.4	3	1 • 4710	18	0.2638	16.10	7.72	8.78	
1.351	44.95	$-{4\cdot 2}$	$\frac{}{4}$	1.4932	18	0.2613	17:50	8.50	8.50	grünlichgrau
1.455	55.20	2.4	$\frac{1}{4}$	1 · 6341	1	0.5893		8.60	8.40	BBran

Diese Unsicherheit in der Ermittlung des beständigen Hydrates ist bedingt durch die Ungenauigkeit der Errechnung des Wassergehaltes des blauvioletten Salzes. Letzteres läßt sich aber nur aus den bei der Analyse sich ergebenden Chrom- und Schwefelwerten feststellen. Alle Fehler bei der Methode der Bestimmung dieser Werte müssen daher auch die Genauigkeit der Ermittlung des beständigen Hydrates beeinflussen.

Schließlich hatte Herr Dr. L. Klebert noch die Freundlichkeit, die obere Beständigkeitsgrenze des 9-Hydrates durch isobaren Abbau desselben im Tensieudiometer festzustellen.

Isobarer Hydratabbau von Cr(O₃S·C₆H₄·CH₃)₃ 9.51 H₂O bei 10 mm Hg.



Temperatur	Rest-Mol H ₂ O
r	
$24^{ m o}$	9.51
300	9.48
400	9.37
55⁰	9.20
59∘	9.08
610	8.55
61°	7.93
610	6.81
610	5.90
610	4.86
610	3.09
610	2.00
610	1.17

Fig. 4.

Das $Cr(O_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_3 \cdot 9 H_2O$ ist somit bei 10 mm Hg-Druck bis 61° beständig.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: <u>Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften</u> mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138 2b

Autor(en)/Author(s): Jantsch Gustav, Meckenstock K.

Artikel/Article: Über Chrom (III)-p-toluolsulfonate. 337-352