

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 Sulfiten 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.

³ E. Stiasny und O. Grimm, Collegium 1928, 49.

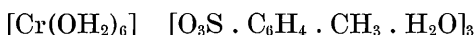
⁴ E. Moles und M. Crespi, Z. physikal. Chem. 130, 342 (1927).

⁵ F. Krauß, H. Querenhäuser 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 blauvioletttes, 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. H₂O 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 Wasserdampfdrücken konnten wir ferner die Existenz eines 9-Hydrates, welchem die Formel



zukommt, feststellen. Der isobare Abbau im Tensieudimeter 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 Etard⁶ 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 Hexaquoichromsalze 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 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6] \cdots$ 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).

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. Hierbei 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.

Versuche.

a) Darstellung der Mischhydrate.

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 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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	Cr ₂ O ₃ .
0·3811 g			0·3365 g	BaSO ₄ .

Ber. für $\text{Cr}(\text{O}_3\text{S}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)_3.12\text{H}_2\text{O}$: Cr 6·65, S 12·31 %.

Gef.: Cr 6·66, S 12·13 %.

Die Bestimmung des Chloms erfolgte in der üblichen Weise durch Fällen mit Ammoniak und Verglühen des Chromhydroxydes zum Oxyd im Wasserstoffstrom. Die Bestimmung des Schwefels nahmen wir nach der kombinierten Methode von Th. Warunis und A. v. Asbøth⁷ 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 Chloms bei einer konstanten Temperatur vorgenommen, welche über dem für die Sulfate bekannten Umwandlungspunkt lag⁸.

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 Cr_2O_3 .

0·4640 g „ „ 0·4382 g BaSO_4 .

Ber. für $\text{Cr}(\text{O}_3\text{S}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)_3.10\text{H}_2\text{O}$: 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 Abbauprobieren ergab sich jedoch, daß auch hier ein Mischhydrat vorliegt.

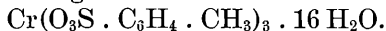
Versuche, bei 100° zu einem niederen Hydrat zu gelangen, schlugen fehl, da hierbei nur ein zäher, grüner Syrup erhalten wurde, der nicht kristallisierte. Die Lösung dieses Syrups ist tiefgrün gefärbt; die Farbe schlägt jedoch nach kurzer Zeit, einige

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.



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% 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 Cr_2O_3 .

0·3750 g „ „ 0·3074 g BaSO_4 .

Ber. für $\text{Cr}(\text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$: 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 Temperatur 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 $\text{Cr}(\text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Cr 8·16, S 15·10 %.

Gef.: Cr 8·28, S 15·48 %.

2. Überführungsversuche bei wässrigen Lösungen der Chrom-*p*-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 Hahnkükten eingefüllt und darüber genau passende Scheibchen aus gehärtetem Filtrierpapier gelegt. Die Hahnbohrungen wurden in der Weise gefüllt, daß man die Leitleitung 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 $\pm 1^\circ$.

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

Die Apparatur wurde mit CuSO_4 -Lösung als Mittelschicht und Schwefelsäure als Leitleitung 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 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 (1909).

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

Tabelle 1.

Überführungsversuche mit dem blauvioletten Chromsalz
 $\text{Cr}(\text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ bei 0° .

Versuch	Bei Versuchsbeginn		Temperatur	Volt	Versuchsdauer	Nach beendigtcm Versuche		
	Mittelschicht	Leitlösung				Anodenraum	Mittelschicht	Kathodenraum
1	$\frac{n}{2}$ Chromsalzlösung	$\frac{n}{10}$ <i>p</i> -Toluolsulfonsäurelösung	0°	70	7h	schwach gelblich gefärbt, kein Chrom nachweisbar	tiefblau gefärbt	tiefblau gefärbt, 0·0251 g Cr, kein Schwefel nachweisbar
2	$\frac{n}{1}$ Chromsalzlösung	$\frac{n}{10}$ <i>p</i> -Toluolsulfonsäurelösung	0°	70	8h	schwach gelblich gefärbt, kein Chrom nachweisbar	tiefblau gefärbt	tiefblau gefärbt, 0·0628 g Cr, kein Schwefel nachweisbar

Tabelle 2.

Überführungsversuche mit „Mischsalz“ $\text{Cr}(\text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3 x \text{H}_2\text{O}$;
 $x = 8-10$ Mole H_2O bei gewöhnlicher Temperatur.

Versuch	Bei Versuchsbeginn		Temperatur	Volt	Versuchsdauer	Bei beendigtcm Versuche		
	Mittelschicht	Leitlösung				Anodenraum	Mittelschicht	Kathodenraum
3	$\frac{n}{2}$ Mischsalzlösung	$\frac{n}{10}$ <i>p</i> -Toluolsulfonsäurelösung	13 bis 14°	70	8h	kein Chrom nachweisbar	—	0·0273 g Cr
4	$\frac{n}{1}$ Mischsalzlösung	$\frac{n}{4}$ Kaliumchloridlösung	15°	70	16h	schwach gelblich gefärbt; kein Chrom, aber Schwefel nachweisbar	0·2979 g Cr 0·5500 g S Cr : S = 1 : 2·97	kein Schwefel nachweisbar, 0·0536 g Cr
5	$\frac{n}{1}$ Mischsalzlösung	$\frac{n}{4}$ Kaliumchloridlösung	15°	70	18h	kein Chrom nachweisbar, aber 0·0395 g S	0·2943 g Cr 0·5434 g S Cr : S = 1 : 2·99	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 Acido-aquochromkomplex 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.

Versuch	Bei Versuchsbeginn		Temperatur	Volt	Versuchsdauer	Bei beendigten Versuche		
	Mittelschicht	Leitlösung				Anodenraum	Mittelschicht	Kathodenraum
6	$\frac{n}{1}$ Mischsalzlösung	$\frac{n}{2}$ Kaliumchloridlösung	50°	74	3h	kein Chrom nachweisbar, farblos	blauviolett gefärbt	kein Schwefel, aber Chrom nachweisbar, die Lösung war blau gefärbt
7	$\frac{n}{1}$ Mischsalzlösung	$\frac{n}{2}$ Kaliumchloridlösung	60°	90	4½h	kein Chrom nachweisbar, farblos	0·1688 g Cr, 0·3096 g S, Cr : S = = 1 2·978	grünes Chromhydroxyd ausgefallen, 0·0842 g Cr, kein Schwefel nachweisbar
8	$\frac{n}{1}$ Mischsalzlösung	$\frac{n}{2}$ Kaliumchloridlösung	65°	74	4½h	kein Chrom nachweisbar, farblos	blauviolett (grünlich), 0·1894 g Cr, 0·3430 g S, Cr : S = = 1 2·936	grünes Chromhydroxyd ausgefallen, 0·0723 g Cr, 0·0084 g S, Cr : S = = 1 : 0·188
9	$\frac{n}{1}$ Mischsalzlösung	$\frac{n}{2}$ Kaliumchloridlösung	70°	75	4½h	kein Chrom nachweisbar, farblos	blauviolett bis grünlich, 0·1578 g Cr, 0·2956 g S, Cr : S = = 1 : 3·038	grünes Chromhydroxyd ausgefallen, 0·0770 g Cr, 0·0103 g S, Cr : S = = 1 0·217

Versuch	Bei Versuchsbeginn		Temperatur	Volt	Versuchsdauer	Nach beendigten Versuche		
	Mittelschicht	Leitlösung				Anodenraum	Mittelschicht	Kathodenraum
10	$\frac{n}{1}$ Mischsalzlösung	$\frac{n}{2}$ Kaliumchloridlösung	85°	40	2h	die Lösung war ganz schwach gelb gefärbt, kein Chrom nachweisbar	die Lösung war rein grün gefärbt	Chrom war als Hydroxyd ausgefallen, 0·0179 g Cr, 0·0098 g S, Cr : S = 1 : 0·887
11	$\frac{n}{1}$ Mischsalzlösung	$\frac{n}{2}$ Kaliumchloridlösung	83°	84	3½h	die Lösung war ganz schwach gelb gefärbt, kein Chrom nachweisbar	die Lösung war rein grün gefärbt, 0·2999 g Cr, 0·5501 g S, Cr : S = 2·977	Chrom war als Hydroxyd ausgefallen, 0·0314 g Cr, 0·0158 g S, Cr : S = 1 : 0·816
12	$\frac{n}{1}$ Mischsalzlösung	$\frac{n}{2}$ Kaliumchloridlösung	94°	40	4½h	die Lösung war etwas gelblich, fast farblos	die Lösung war rein grün 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 wässriger 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.

Tabelle 4.

Überföhrungsversuch des bei 78° hergestellten Chrom-*p*-toluol-
sulfonats. $\text{Cr}(\text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ bei 16°.

Versuch	Bei Versuchsbeginn		Temperatur	Volt	Versuchsdauer	Bei beendigtem Versuch		
	Mittelschicht	Leitlösung				Anodenraum	Mittelschicht	Kathodenraum
13	$\frac{n}{2}$ Lösung des 10-Hydrates (Acido-aquo-salzes)	$\frac{n}{2}$ Kaliumchloridlösung	16°	70	6h	die Lösung war schwach gelblich gefärbt, kein Chrom nachweisbar	die Lösung war blaviolett gefärbt	die Lösung war tiefblaviolett gefärbt, kein Schwefel nachweisbar, 0·0657 g Cr
Überführungsversuch des bei 100° hergestellten Chrom- <i>p</i> -toluolsulfonates bei 16°								
14	Lösung des bei 100° gewonnenen Acido-aquo-salzes	$\frac{n}{2}$ Kaliumchloridlösung	16°	74	6h 15'	kein Chrom nachweisbar	die Lösung war blaviolett gefärbt, 0·2306 g Cr, 0·4218 g S, Cr : S = 1 : 2·97	die Lösung war tiefblaviolett gefärbt, 0·0514 g Cr, 0·0143 g S, Cr : S = 1 0·45

3. Feststellung der einzelnen Hydrate des *p*-toluolsulfonsauren Chrms.

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.

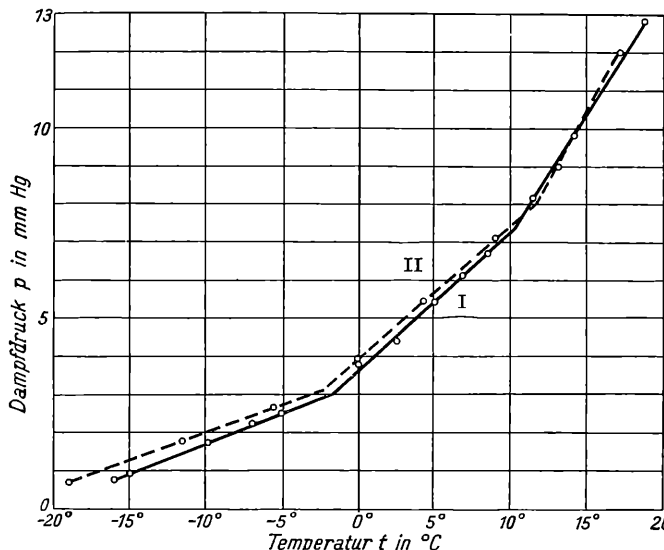
Zur Orientierung wurde zunächst die Dampfspannungskurve des violetten Salzes bei einem Temperaturintervall von -20 bis $+20^{\circ}$ aufgenommen; es geschah dies in der Weise, daß das Salz in ein langhalsiges Kölbchen mit angeschmolzenem Manometer mit Quecksilberfüllung gebracht und das Kölbchen in verschiedene Kältemischungen zur Einstellung des zugehörigen 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 $\text{Cr}(\text{O}_3\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_3\cdot 16\text{H}_2\text{O}$

berechnet: 6.09 % Cr u. 11.24 % S

gefunden: 6.06 % Cr u. 11.35 % S



I		II	
t	mm Hg	t	mm Hg
-16°	0.8	-19°	0.75
-15°	0.95	-11.5°	1.75
-9.8°	1.75		
-7°	2.25		
-5°	2.5	-5.5°	2.65
0°	3.8	0°	3.85
2.5°	4.35		
5°	5.4	4.5°	5.4
7°	6.1		
8.5°	6.7	9°	7.05
11.5°	8.15	13°	9
14.1°	9.8		
18.8°	12.8	17.2°	11.95

Fig. 1.

Darauf wurde nach der Methode von van Bemmelen¹⁰, wie sie in der letzten Zeit besonders von A. Benrath¹¹ für die Feststellung der einzelnen Hydrate bei komplexen Kobaltsalzen angewandt wurde, der isotherme Hydratabbau bei $+10^{\circ}$ und $+30^{\circ}\text{C}$ 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 $\pm 1^\circ$. Die Schälchen mit Substanz wurden in verschiedenen Zeitabschnitten in Wägegäschchen 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% $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3$. Es enthielt demnach $23.47\% = 9.51$ 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 $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	% H_2SO_4	Dampfdruck $\frac{30^\circ}{\text{mm Hg}}$ der H_2SO_4	Angewandte Substanz	Nach Tagen	Gewichts- verlust in g	Gewichts- verlust in % H_2O	Verlust an Molekülen H_2O	Bleibende Moleküle H_2O	Farbe
1.840	95.60	—	2.0362	93	0.3751	18.59	7.57	1.94	grasgrün
1.818	89.69	0.18	1.9827	93	0.3257	16.42	6.68	2.83	"
1.763	82.88	0.41	2.0547	38	0.1527	7.43	3.02	6.49	moosgrün
1.716	78.56	0.92	1.9850	69	0.0778	3.83	1.55	7.96	grünstich.grau
1.696	76.84	1.26	2.0016	27	0.0338	1.688	0.68	8.83	"
1.637	71.90	2.05	1.9705	13	0.0253	1.284	0.52	9.00	"
1.589	67.78	3.13	1.9993	17	0.0215	1.075	0.43	9.08	"
1.573	66.42	3.65	1.9668	10	0.0176	0.895	0.36	9.15	"
1.520	61.59	5.25	1.9420	23	0.0301	1.55	0.63	8.88	rötlichgrau
1.435	53.59	9.90	1.9873	23	0.0264	1.328	0.54	8.97	grau
1.372	47.15	13.75	1.9675	23	0.0241	1.225	0.50	9.01	"
1.327	42.42	16.40	2.1324	23	0.0226	1.06	0.43	9.08	"
1.315	40.93	17.32	1.9992	23	0.0192	0.96	0.39	9.12	granviolett
1.295	38.61	18.75	2.0139	23	0.0109	0.54	0.22	9.29	"
					Zunahme		Zunahme		
1.225	30.48	23.48	2.2010	13	0.0252	+ 1.14	+ 0.46	9.97	noch trock.
1.151	21.00	27.40	2.0039	13	0.2475	+ 12.35	+ 5.07	14.58	flüssig
1.119	16.88	29.80	2.0463	13	1.5396	+ 75.24	+ 30.63	40.14	
1.071	10.25	33.30	1.9962	13	1.7181	+ 85.87	+ 34.96	44.47	
1.009	1.45	40.50	1.9784	13	1.8330	+ 92.66	+ 37.73	47.24	

¹² Landolt-Börnstein II, 1395 (1923)

¹³ Chem. Kal. 1923, Bd. I, 49.

Isotherm. Hydratabbau von $\text{Cr}(\text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3 \cdot 9.51 \text{H}_2\text{O}$
bei 30°.

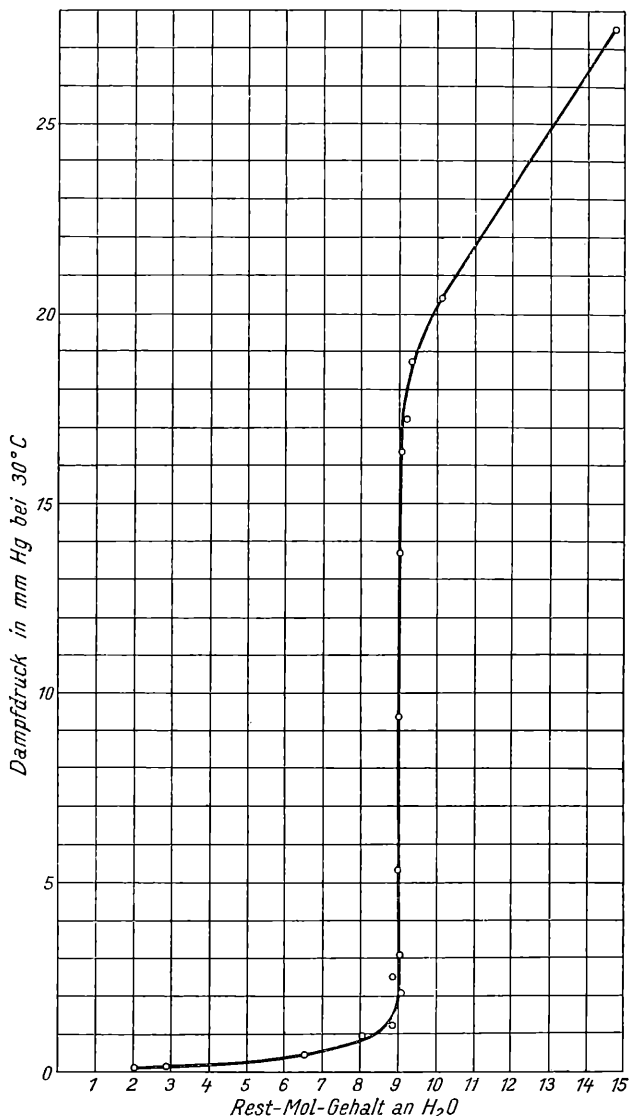


Fig. 2.

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 verdünnten

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% $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3$,

somit enthält das Salz 33·38% = 15·90 Mol. Wasser.

Die Ergebnisse des Abbaues, welche in nachstehender Tabelle

Spezifisches Gewicht $\frac{150}{40}$	% H_2SO_4	10° Dampfdruck mm Hg der H_2SO_4	Angewandte Substanz	Nach Tagen	Gewichts- verlust in g	Gewichts- verlust in % H_2O	Verlust an Molekülen H_2O	Bleibende Moleküle H_2O	Farbe
1·840	96·56	—	1·5562	32	0·2887	18·55	8·38	7·62	grünlichgrau
1·707	77·77	0·31	1·5730	20	0·2750	17·48	8·32	7·57	
1·653	73·22	0·61	1·5336	20	0·2672	17·43	8·30	7·60	
1·593	68·08	0·89	1·4863	20	0·2566	17·27	8·22	7·68	
1·549	64·17	1·19	1·5066	20	0·2585	17·16	8·17	7·73	
1·485	58·30	1·78	1·5062	20	0·2550	16·93	8·06	7·84	
1·479	57·74	2·08	1·5066	20	0·2531	16·80	8·00	7·90	
1·457	55·78	2·30	1·6599	20	0·2798	16·87	8·03	7·87	
1·429	53·01	2·85	1·5220	20	0·2529	16·61	7·91	7·99	
1·316	41·04	4·88	1·5551	20	0·2565	16·49	7·85	8·05	
1·172	23·73	7·88	1·5099	20	— 0·0069	— 0·45	— 0·21	15·68	violett, trock.
1·101	14·48	9·78	1·5381	20	Zunahme 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 Abbauprobversuche 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. H_2O	
2	6·01% Cr,	16·50 H_2O
3	6·02% Cr,	16·50 H_2O
4	5·94% Cr,	17·00 H_2O

Isotherm. Hydratabbau von $\text{Cr}(\text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{ CH}_3)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ bei 10° .

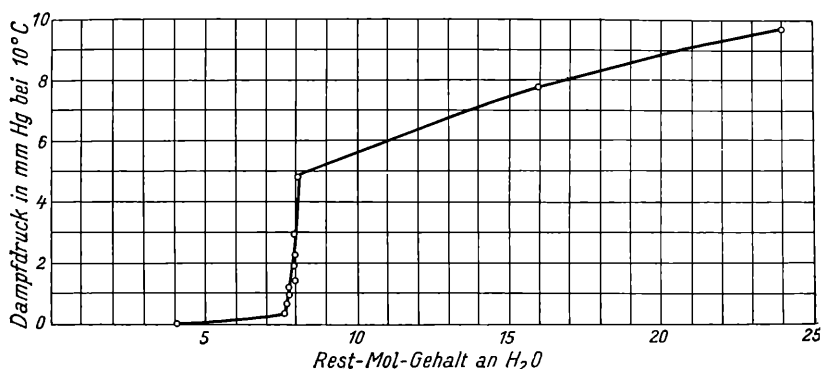


Fig. 3.

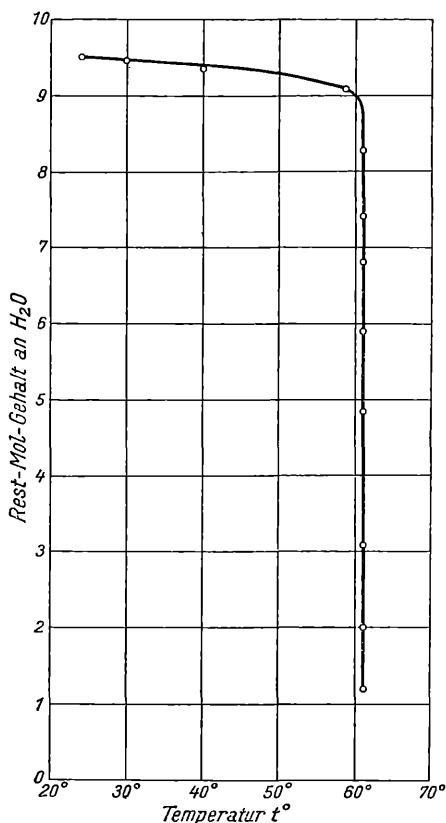
Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle mitgeteilt. Sie weisen mehr auf das Vorhandensein eines 9- als eines 8-Hydrates hin, was in Übereinstimmung stehen würde mit den Abbaubersuchen bei 30° .

Spezifisches Gewicht $\frac{15^\circ}{40^\circ}$	% H_2SO_4	10° Dampfdruck mm Hg der H_2SO_4	Salz Nr.	Angewandte Substanz	Nach Tagen	Gewichts- verlust in g	Gewichts- verlust in % H_2O	Verlust an Molekülen H_2O	Bleibende Moleküle H_2O	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	7.94	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	4.2	4	1.4932	18	0.2613	17.50	8.50	8.50	grünlichgrau
1.455	55.50	2.4	4	1.6341	18	0.2893	17.70	8.60	8.40	

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 $\text{Cr}(\text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3 \cdot 9 \cdot 51 \text{ H}_2\text{O}$
bei 10 mm Hg.



Temperatur	Rest-Mol H ₂ O
24°	9·51
30°	9·48
40°	9·37
55°	9·20
59°	9·08
61°	8·55
61°	7·93
61°	6·81
61°	5·90
61°	4·86
61°	3·09
61°	2·00
61°	1·17

Fig. 4.

Das $\text{Cr}(\text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ 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: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften 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](#)