

Beitrag zur Konstitutionsaufklärung der Antimonpentachlorid-Chromchlorid-Doppelsalze.

Von

P. PFEIFFER.

Vor kurzem haben R. F. WEINLAND und C. FEIGE¹ zahlreiche Doppelsalze des Antimonpentachlorids beschrieben. Mit Ausnahme einiger kompliziert zusammengesetzter Substanzen führen sie die erhaltenen Salze auf die Säuren $[\text{SbCl}_6]\text{H}$, $[\text{SbCl}_7]\text{H}_2$ und $[\text{SbCl}_8]\text{H}_3$ zurück, welche sie den Antimonsäuren SbO_3H , $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_2$ und SbO_4H_3 an die Seite stellen und daher als Metachlor-, Pyrochlor- und Orthochlorantimonsäure bezeichnen. Von der Metachlorantimonsäure leiten sich nach ihnen die Alkalisalze ab, außerdem die Körper: 2SbCl_5 , $\text{BeCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $2\text{SbCl}_5 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $2\text{SbCl}_5 \cdot \text{NiCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $3\text{SbCl}_5 \cdot \text{AlCl}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{SbCl}_5 \cdot \text{CrCl}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Zum zweiten Typus rechnen sie das Magnesiumsalz $\text{SbCl}_5 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und zum dritten das Eisensalz $\text{SbCl}_5 \cdot \text{FeCl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und das Chromsalz $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CrCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, indem sie sämtliche Halogenatome mit dem Antimonatom zu einem komplexen negativen Radikal vereinigen. Hierin liegt aber eine gewisse Willkürlichkeit, da ja a priori nicht gesagt ist, daß sich sämtliche Halogenatome des positiven Chlorids am Aufbau des negativen Radikals beteiligen und der Zusammenhang der Chloridkomponenten gerade so gut durch ein bzw. zwei Chloratome des positiven Chlorids bedingt sein kann.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß jedenfalls das Chromsalz $\text{CrCl}_3 \cdot \text{SbCl}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ sich nicht von der Orthochlorantimonsäure ableitet.

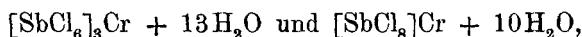
¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), 244.

Nach WEINLAND und FEIGE besteht das Chromsalz $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{SbCl}_5 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ aus grau violetten Nadeln, das Salz $\text{CrCl}_3 \cdot \text{SbCl}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ aus grün gefärbten Blättchen. Der erstere Körper konnte leicht in der angegebenen Form erhalten werden; dagegen schied sich der zweite, auch bei genauestem Einhalten der Vorschrift, in Form dicker, kompakter dunkelgrüner Krystalle ab, die zerfließlich waren, und von denen einige ein deutlich rhomboidales Aussehen hatten. Eine Analyse derselben zeigte, daß das WEINLANDSche grüne Salz vorlag.

0.2064 g	Substanz (getrocknet neben NaOH)	gaben	0.0248 g	Cr_2O_3
0.3218 g	„ „ „ NaOH	„	0.5870 g	AgCl
0.1177 g	„ „ „ NaOH	„	0.2148 g	AgCl

Berechnet für $\text{SbCl}_5\text{Cr} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
44.58	45.09 45.11% Cl
8.19	8.23% Cr.

WEINLAND erteilt den beiden Chromsalzen die Formeln:

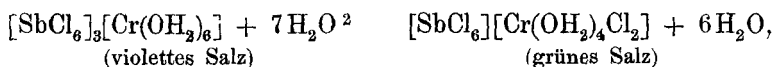


wonach also der konstitutionelle Unterschied der Körper lediglich darauf beruhen würde, daß im ersteren Falle das komplexe negative Radikal $[\text{SbCl}_6]^-$, im zweiten das dreiwertige Radikal $[\text{SbCl}_6]^{III}$ vorhanden wäre; weiterhin sollten beide Salze als positiven Bestandteil ein Chromatom besitzen. Aus dieser Theorie folgt nun notwendigerweise, daß die Lösungen beider Chromsalze nach Entfernung des Antimons identisch sein müssen. Fällt man aber aus den mit HCl versetzten wässerigen Lösungen derselben das Antimon mittels Schwefelwasserstoff als Antimonpentasulfid aus und filtriert ab, so bleiben durchaus verschiedene Filtrate zurück, bei Anwendung des grau violetten Salzes eine violette Lösung, bei Anwendung des grünen Salzes eine grüne, obgleich nach obigen Formeln in beiden Filtraten nur noch Cr^{+++} , H^+ - und Cl^- -Ionen vorhanden sein könnten. Es muß also, entgegen der WEINLANDSchen Ansicht, in den beiden Salzen notwendigerweise eine konstitutionelle Verschiedenheit im positiven Bestandteil vorhanden sein. Welcher Art dieser Unterschied ist, ergibt sich leicht aus folgender Überlegung.

Das Salz $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{SbCl}_5 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ hat fast dieselbe Farbe, wie graublaues Chromchloridhydrat, die Farbe des Salzes $\text{CrCl}_3 \cdot \text{SbCl}_5$.

10H₂O stimmt mit der des grünen Chromchloridhydrats überein; außerdem sind die wässerigen (HCl-haltigen) Lösungen der Doppelsalze und vor allem auch die Schwefelwasserstofffiltrate in ihrer Farbe von den Lösungen der bezüglichen Chromchloridhydrate nicht zu unterscheiden. Wir werden daher den Schluss ziehen dürfen, daß die WEINLANDSchen Salze in ihren positiven Bestandteilen denselben konstitutionellen Unterschied aufweisen werden, wie das grau-blaue und grüne Chromchloridhydrat. Nach WERNER und GUBSER¹ sind nun die letzteren, [Cr(OH₂)₆]Cl₃ (graublaues Salz) und [Cr(OH₂)₄]Cl + 2H₂O (grünes Salz) zu formulieren, indem in der wässerigen Lösung des grau-blauen Salzes sich sämtliche Chloratome als Ionen verhalten, in der des grünen Salzes nur ein Chloratom. Die violette Chromchloridhydratlösung (aus dem grau-blauen Chlorid) enthält demnach die Ionen [Cr(OH₂)₆]⁺⁺⁺, die grüne die chlorhaltigen [Cr(OH₂)₄Cl₂]⁺. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, daß in Betreff der Zahl der in den beiden Ionenarten vorhandenen Wassermoleküle eine gewisse Unsicherheit herrscht. Die angegebenen Zahlen 6 und 4 geben nur die kleinste Zahl von Wassermolekülen an, welche nach den Ergebnissen der Untersuchungen von WERNER unbedingt in den Ionen vorhanden sein muß, ob aber nicht in Wirklichkeit die Ionen noch wasserreicher sind, läßt sich nach den bisher zur Verfügung stehenden Methoden nicht entscheiden.

Unter Berücksichtigung dieser Erörterungen werden wir also in dem grau-violetten WEINLANDSchen Salz das komplexe Chromion [Cr(OH₂)₆]⁺⁺⁺, in dem grünen das Ion [Cr(OH₂)₄Cl₂]⁺ annehmen und die Salze schreiben:

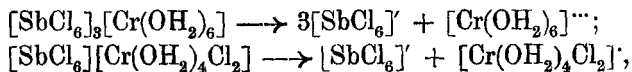


wobei über die Bindungsweise der restierenden 7 bzw. 6 H₂O nichts ausgesagt werden kann. **Wesentlich** an den Konstitutionsformeln ist, daß in dem violetten Salz die Chloratome sich sämtlich im negativen Radikal befinden, dagegen im grünen Salz auf beide Radikale verteilt sind. Das grüne Antimonpentachloridsalz ist nunmehr der dritte bekannte Repräsentant der Salze des Dichlorotetra-

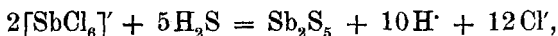
¹ Ber. deutsch. chem. Ges. **34** (1901), 1579.

² Es ist wohl denkbar, daß der Gesamtwassergehalt des violetten Salzes nicht 13, sondern 12H₂O beträgt (wie bei den Alaunen); die analytischen Daten sind bei Salzen mit 12 oder 13H₂O nur wenig von einander verschieden.

quochroms, von denen bisher nur das Chlorid und das Tetranitritodiamminkobaltit aufgefunden waren. Für die Ionenspaltung der beiden WEINLANDSchen Salze in wässriger Lösung erhält man naturgemäß folgendes Bild:¹



welches klar erkennen läßt, warum die Lösung des ersteren Salzes violett, die des zweiten grün gefärbt ist. Leiten wir in die Lösungen Schwefelwasserstoff ein, so haben wir in beiden Fällen die Reaktion:



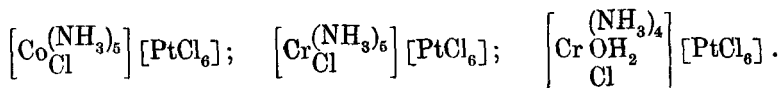
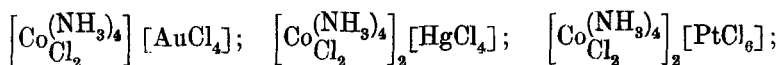
wonach also in der violetten Lösung neben H^+ - und Cl' -Ionen $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]'''$, in der grünen neben H^+ - und Cl' -Ionen $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2]'$ zurückbleiben. Die Schwefelwasserstofffiltrate müßten also mit einer salzsäurehaltigen Lösung der bezüglichen Chromchloridhydrate identisch sein, was ja, wie schon oben erwähnt, in Betreff der Farbe in der Tat der Fall ist. Weiterhin sollten aber in dem violetten Filtrat mit den Ionen $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]$ sich sämtliche Chloratome als Ionen verhalten, in dem grünen mit den Ionen $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2]$ dagegen nur ein bestimmter Bruchteil, so daß im letzteren Falle durch Silbernitrat bei schnellem Arbeiten nur ein Teil des Chlors als Chlorsilber ausgefällt werden sollte. Die daraufhin angestellten Versuche haben diesen Schluss in der Tat bestätigt. Quantitativ liefs sich aber die Zahl der komplex gebundenen Cl-Atome nicht bestimmen, da, wie WERNER und GUBSER gezeigt haben, das Ion $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2]'$ in wässriger Lösung allmählich in $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]'''$ übergeht und man daher gut stimmende Zahlen bei den partiellen Fällungen nur dann erhält, wenn man möglichst schnell bei 0° arbeitet, was natürlich nicht durchführbar ist, wenn man zuerst Schwefelwasserstoff einleiten muß.

Durch diese Betrachtungen ist vor allem gezeigt worden, daß das grüne Chromchlorid-Antimonpentachloriddoppelsalz sich nicht von der Orthochlorantimonsäure $[\text{SbCl}_6]\text{H}_3$ ableitet. WEINLAND und FEIGE rechnen zu diesem Typus außerdem noch das dem grünen Chromsalz entsprechende Eisensalz $\text{FeCl}_3 \cdot \text{SbCl}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = (\text{SbCl}_6)\text{Fe} + 8\text{H}_2\text{O}$. Letzteres formuliert man aber analog

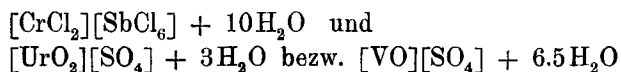
¹ Die $[\text{SbCl}_6]$ -Ionen werden natürlich bald der Hydrolyse unterliegen, welcher Vorgang durch HCl-Zusatz eingeschränkt werden kann.

dem Chromsalz wohl besser: $[\text{SbCl}_6][\text{Fe}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2] + 4\text{H}_2\text{O}$, oder, da die Bindungsweise der OH_2 -Moleküle in diesem Falle ja ganz unbekannt ist: $[\text{SbCl}_6][\text{FeCl}_2] + 8\text{H}_2\text{O}$. Ebenso läßt sich das Magnesiumsalz $\text{SbCl}_5 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, statt es nach WEINLAND von der Säure $[\text{SbCl}_7]\text{H}_2$ abzuleiten, auf die Formel: $[\text{SbCl}_6][\text{Mg}(\text{OH}_2)_5\text{Cl}] + 4\text{H}_2\text{O}$ oder hypothesenfreier $[\text{SbCl}_6][\text{MgCl}] + 9\text{H}_2\text{O}$ bringen. Nun wird es in den letzteren beiden Fällen sehr schwer sein, exakte Beweise für diese Ansicht beizubringen. Jedenfalls liegen bisher noch keine triftigen Gründe vor zur Aufstellung der Doppelsalztypen $[\text{SbCl}_7]\text{M}_2^1$ und $[\text{SbCl}_8]\text{M}_3^1$. Der bei weitem größte Teil der bisher bekannt gewordenen Chlorosalze mit fünfwertigem Antimon läßt sich ganz ungezwungen auf den WERNERSchen Grenztypus $[\text{SbCl}_6]\text{M}^1$ zurückführen. Das Vorkommen eines höheren Typus würde nur dann einwandfrei begründet sein, falls es gelänge, Alkalisalze desselben oder Salze mit alkaliähnlichen einwertigen Radikalen darzustellen, da dann die oben erörterte Unsicherheit in Betreff der Formulierung wegfällt.

In dem grünen WEINLANDSchen Salz liegt wohl der einzige bisher sicher bewiesene Repräsentant derjenigen Halogenosalze vor, bei denen die Halogenatome auf das positive und negative Radikal verteilt sind, doch werden sicherlich noch manche Beispiele gefunden werden, je mehr man Halogenosalze studiert, die aus zwei oder mehr Halogeniden mehrwertiger Elemente zusammengesetzt sind. Bei den bekannten Beziehungen zwischen Halogenosalzen einerseits und den Metallalken und Sauerstoffsalzen andererseits fragt es sich nun, ob auch zu dieser neuen Klasse von Doppelchloriden Analoga unter den Repräsentanten der letzterwähnten Körperklassen existieren. Das ist in der Tat der Fall. Es gibt zahlreiche ammoniakhaltige komplexe Halogenosalze, von fest bewiesener Konstitution, deren Halogenatome auf die beiden ionogenen Radikale verteilt sind. Die große Analogie im Aufbau des grünen Doppelsalzes $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2][\text{SbCl}_6]$ und der folgenden Kobaltiake und Chromiake fällt sofort ins Auge:



Von den Sauerstoffsalzen wären diejenigen in Parallele mit den oben erörterten Chlorosalzen zu stellen, deren Sauerstoffatome auf das positive und negative Radikal verteilt sind. Sie sind in grofser Zahl bekannt; hierher gehören unter anderen die Uranylsalze und die neuerdings von KOPPEL genauer untersuchten Vanadylsalze von Oxosäuren. Vernachlässigen wir der Einfachheit halber in den einzelnen Formeln die Bindung der Wassermoleküle, die ja ohnehin bei den Sauerstoffsalzen noch nicht bekannt ist, so tritt die Analogie zwischen:



klar hervor. Wie bei der Vereinigung der Chloride CrCl_3 und SbCl_5 nur ein Cl-Atom von CrCl_3 am Aufbau des negativen komplexen Radikals $[\text{SbCl}_6]$ teilnimmt, so bei der Vereinigung der Oxyde UrO_3 und SO_3 nur ein Sauerstoffatom von UrO_3 , und bei der von VO_2 mit SO_3 nur ein Sauerstoffatom von VO_2 , um den negativen Komplex $[\text{SO}_4]$ zu bilden.

Zürich, Chem. Universitätslaboratorium, Juli 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juli 1903.
