

## Notizen über Chromylchlorid, Chlorchromsäure und Amidochromsäure.

Von

RICHARD JOS. MEYER und HANS BEST.

Die nachstehenden Versuche sind im Anschluß an die bei der Darstellung der höheren Chloride des Mangans<sup>1</sup> gemachten Beobachtungen ausgeführt worden und verfolgten den Zweck, die Einwirkung von alkoholischer Salzsäure und von Eisessig-Salzsäure wie dort auf die höheren Oxyde des Mangans und die Übermangansäure, so hier auf die Chromsäure zu studieren.

Die Einwirkung von Alkohol und Salzsäure auf Chromsäure führt, wie vorauszusehen war, auch bei sorgfältigster Ausschließung von Wasser und bei niedrigen Temperaturen direkt zur Bildung von Chromtrichlorid, ohne daß sich Zwischenprodukte fassen lassen. Gegen Essigsäure ist die Chromsäure dagegen, wie bekannt, sehr beständig. Leitet man in eine Lösung von Chromsäure in Eisessig unter Kühlung trockene gasförmige Salzsäure ein, so tritt keine Chlorentwicklung auf, die Lösung färbt sich tief dunkelrot und enthält Chromylchlorid,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ . Es übt hierbei also die Essigsäure dieselbe wasserentziehende Wirkung aus, wie bei der gewöhnlichen Darstellungsweise des Chromylchlorids die konz. Schwefelsäure. Leider bietet diese Bildungsweise keinen neuen Weg, um reines Chromylchlorid darzustellen, da sich Essigsäure und Chromylchlorid infolge ihrer beiderseitigen sehr hohen Tension unter keinem Druck durch fraktionierte Destillation von einander trennen lassen. Wir haben nun versucht, die Lösung von Chromylchlorid in Essigsäure zur Darstellung von Derivaten desselben zu benutzen, in ähnlicher Weise wie beim Manganchlorid, indem wir organische Basen einwirken ließen. Fügt man zur Lösung von Chromsäure in Eisessig

---

<sup>1</sup> Siehe die vorstehende Abhandlung.

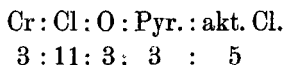
gleichfalls in Eisessig gelöstes Pyridin und leitet dann unter Kühlung gasförmige Salzsäure ein, so scheiden sich prächtig schillernde, braungoldene Blättchen ab. Zugleich beobachtet man eine ziemlich lebhaft Chlorentwicklung, welche auf einen Reduktionsvorgang hinweist. Die Resultate der Analyse der Substanz, welche abgesaugt, mit Eisessig ausgewaschen und über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet wurde, bestätigen dies. Die Werte schwanken infolge der grossen Zersetzlichkeit des Körpers einigermassen.

Gefunden:		Berechnet
I.	II.	für $\text{Cr}_8\text{O}_3\text{Cl}_8 \cdot 3\text{PyrHCl}$ :
Cr = 18.71 %	19.09 %	18.17 %
Cl = 46.02 „	45.93 „	46.6 „
Pyridin <sup>1</sup> = 29.40 „	—	28.8 „
O <sup>2</sup> + H = 5.87 „	—	5.8 „
100.00 %		

Um den Oxydationsgrad der Verbindung mit einiger Sicherheit zu ermitteln, wurde in einer ungewogenen Probe der frisch dargestellten, nicht getrockneten Substanz das Verhältnis von Chrom zum „aktiven“, durch Kochen mit rauchender HCl austreibbarem Chlor bestimmt.

Gefunden in Grammen	Atomit. Verhältnis von Cr : Cl
1. Cr=0.06396, Cl=0.07730	1 : 1.77
2. Cr=0.09190, Cl=0.11517	1 : 1.82
3. Cr=0.0534, Cl=0.06264	1 : 1.72
Mittel: 1 : 1.77	

Der Mittelwert aus weiteren acht, an getrockneter Substanz ausgeführten Bestimmungen ergiebt einen Gehalt von 21.89 % „aktivem“ Chlor. Aus diesen Daten leitet sich folgendes Atomverhältnis der Bestandteile ab:

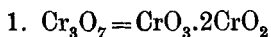


Die Verbindung enthält also 3 Mol. Pyridin — den Bildungsverhältnissen entsprechend in der Form des Chlorhydrats —, ihre

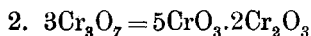
<sup>1</sup> Durch Verbrennung und volumetrische Stickstoffbestimmung.

<sup>2</sup> Aus der Differenz.

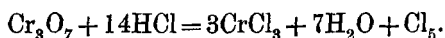
Formel ist demnach aufzulösen in  $\text{Cr}_3\text{O}_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{Pyr} \cdot \text{HCl}$ . Der Rest  $\text{Cr}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$  leitet sich von dem Oxyd  $\text{Cr}_3\text{O}_7$  ab, welches seinerseits entweder in  $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{CrO}_2$ :



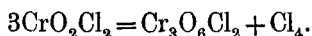
oder in



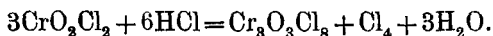
aufgelöst werden kann, wenn man  $\text{CrO}_2$  — wie es gewöhnlich geschieht — als „chromsaures Chromoxyd“ auffaßt. Hiermit stimmt auch das gefundene Verhältnis von Cr:aktivem Cl = 3:5 überein, denn:



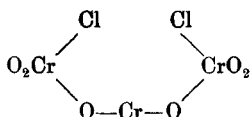
Ihrer Bildungsweise nach ist nun die Verbindung ein Reduktionsprodukt des Chromylchlorids. Als solches ist bereits durch THORPE das sogen. „Trichromylchlorid“,  $\text{Cr}_3\text{O}_6\text{Cl}_2$ , bekannt, welches man durch Erhitzen von Chromylchlorid auf  $180^\circ$  im geschlossenen Rohr erhält:



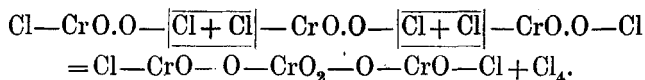
Offenbar besteht nach Bildung und Zusammensetzung eine enge Verwandtschaft zwischen diesem Körper und unserem. Die Verbindung  $\text{Cr}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$  stellt sich nämlich einfach als ein Trichromylchlorid dar, in dem drei O-Atome durch Cl substituiert sind, entstanden nach



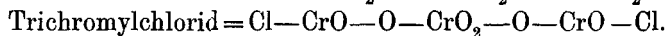
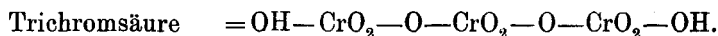
Will man sich nun über die Konstitution des Komplexes  $\text{Cr}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$  eine Vorstellung machen, so muß zunächst hervorgehoben werden, daß das von THORPE für das Trichromylchlorid aufgestellte Formelbild



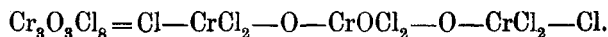
durch die Annahme von zweiwertigem Chrom unwahrscheinlich ist. Eine brauchbare Vorstellung von der Konstitution dieser sowie der ihr verwandten Verbindung  $\text{Cr}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$  giebt wohl folgende Betrachtung: Beim Erhitzen von Chromylchlorid  $\text{Cl}-\text{CrO}_2-\text{Cl}$  auf  $180^\circ$  kondensieren sich 3 Moleküle dieser Verbindung unter Verlust von vier Atomen Chlor zu Trichromylchlorid  $\text{Cr}_3\text{O}_6\text{Cl}_2$ . Dieser Vorgang kann ungezwungen wohl nur so aufgefaßt werden, daß die Sauerstoffatome die Bindung der 3 Moleküle übernehmen:



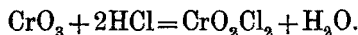
Das „Trichromylchlorid“ stellt sich danach einfach als das Säurechlorid einer partiell reduzierten Trichromsäure dar:



Die Verbindung  $\text{Cr}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$  leitet sich dann von dem Trichromylchlorid durch Ersatz dreier O-Atome durch Chlor ab:



Sie ist als Hexachlortrichromylchlorid zu bezeichnen. Ihre Bildung, nach der mitgeteilten Methode, vollzieht sich folgendermaßen: Leitet man gasförmige HCl in eine Lösung von Chromsäure in Eisessig ein, so bildet sich unter Ersatz eines O-Atoms durch  $\text{Cl}_2$  Chromylchlorid, wie durch Destillation der essigsauren Lösung im Vakuum nachgewiesen werden kann:



Ist jedoch zugleich Pyridin zugegen, so beobachtet man lebhaftere Chlorentwicklung; es bildet sich dabei zunächst wohl aus dem Chromylchlorid, unter gleichzeitiger partieller Oxydation der organischen Base, Trichromylchlorid, welches dann durch das frei werdende Chlor weiter zu Hexachlortrichromylchlorid chloriert wird. Dafs ein so ausgeprägt negativer Komplex sich dann noch mit salzsaurem Pyridin zu einer doppelsalzartigen Verbindung zu vereinigen vermag, ist allerdings auffallend.

Dasselbe Produkt erhält man, wenn man nicht von der Chromsäure ausgeht, sondern direkt reines Chromylchlorid in Eisessig löst und auf die Lösung Pyridinchlorhydrat mit oder ohne gleichzeitiges Einleiten von HCl einwirken läßt. Es geht daraus hervor, dafs die Reduktionswirkung nur durch die organische Base, nicht durch die Salzsäure hervorgebracht wird. Die eminent oxydierende Wirkung, die das Chromylchlorid auf organische Körper ausübt, ist bekannt. Mit Äther, Alkohol, Aceton reagiert es auf das heftigste unter Feuererscheinung und Verkohlung, auch die Homologen des Benzols, Toluol,<sup>1</sup> Xylol u. s. w. werden sehr energisch oxydiert; Benzol selbst wird erst ganz allmählich angegriffen, Pyridin und Chinolin reagieren dagegen mit grofser Heftigkeit. Ganz widerstandsfähig gegen die oxydierende Wirkung des Chromyl-

chlorids scheinen nur Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlor-  
kohlenstoff zu sein.

Die Unveränderlichkeit der Lösung des Chromylchlorids in Eis-  
essig legte den Gedanken nahe, eine Molekulargewichtsbestim-  
mung der Verbindung auf kryoskopischem Wege auszuführen.  
Frühere Dampfdichtebestimmungen haben zwar für den Dampf un-  
zweideutig die einfache Molekulargröße erwiesen, die Flüssigkeit  
selbst ist aber in dieser Richtung noch nicht untersucht worden;  
es bot dies ein gewisses Interesse, insofern die leichte Kondensier-  
barkeit des Chromylchlorids zu Trichromylverbindungen die Mög-  
lichkeit ins Auge fassen liefs, dafs das Chromylchlorid selbst eine  
polymere Form von  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  darstellen könnte.

Lösungsmittel: Eisessig.  $K=38.6$ .

1.  $g = 0.5657$  g,  $G=35.8$ ,  $t-t_1=0.28$  . .  $M=218$ .<sup>1</sup>

2.  $g = 0.7896$  g,  $G=23.4$ ,  $t-t_1=0.625$  . .  $M=208$ .

Berechnet für  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  . .  $M=154.2$ .

Ob man aus diesen Resultaten auf eine beginnende Polymeri-  
sation des Chromylchlorids schliessen darf, bleibt zweifelhaft; zur  
Entscheidung der Frage sollen die Molekulargewichtsbestimmungen  
mit Präparaten verschiedenen Alters wiederholt werden. Es ist sehr  
möglich, dafs die festen roten Produkte, welche sich bei längerem  
Aufbewahren des Chromylchlorids bilden und die auch stets bei der  
Destillation desselben im Rückstande bleiben, durch Assoziation  
mehrerer Moleküle entstehen.

Es wurde ferner die Einwirkung von Pyridin und Chinolin  
auf die Chlorchromsäure untersucht. Kaliumchlorchromat wurde  
auf die bekannte Weise aus Kaliumbichromat und Salzsäure dar-  
gestellt. Von dem so erhaltenen und aus verdünnter Salzsäure um-  
krystallisierten Salz geben die Handbücher übereinstimmend an,  
dafs es nicht durchaus beständig sei, sondern nach einiger Zeit  
Chlor abgäbe. Thatsächlich ist diese Zersetzlichkeit wohl nur eine  
Folge davon, dafs man nach der bisher befolgten Methode der Dar-  
stellung die anhaftende Salzsäure nicht vollständig entfernen kann,

<sup>1</sup> Das für die Molekulargewichtsbestimmungen benutzte Chromylchlorid  
war frisch aus Kaliumbichromat dargestellt und durch oft wiederholte Destil-  
lation unter vermindertem Druck gereinigt worden; die Flüssigkeit wurde dann  
sofort in kleine dünnwandige, gewogene Glaskugeln gefüllt; diese wurden zu-  
geschmolzen, wieder gewogen und dann direkt in das mit Eisessig beschickte  
Gefriergefäfs des Apparates gebracht, woselbst die Kugeln mittels des Rührers  
zertrümmert wurden.

die dann die Ursache der langsamen Zersetzung bildet. Krystallisiert man dagegen das aus Salzsäure erhaltene Chlorochromat aus Eisessig um, in dem es sich leicht löst und trocknet es dann im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Stangenkali, so kommt ihm nach unseren Erfahrungen unbegrenzte Haltbarkeit zu. — Fügt man zu einer Lösung von Kaliumchlorochromat in Eisessig oder in verdünnter Salzsäure Pyridin oder Chinolin oder deren Chlorhydrate zu, so krystallisieren Pyridin- und Chinolinchlorochromat in schönen gelbroten Krystallen aus. Diese Salze sind durchaus beständig und lassen sich aus verdünnter Salzsäure umkrystallisieren. Hier tritt also keine Reduktion ein, wie beim Chromylchlorid, sondern es erfolgt einfache Anlagerung der Base.

Pyridinchlorochromat,  
 $\text{Cl}-\text{CrO}_2-\text{OHC}_5\text{H}_5\text{N}.$

Berechnet:	Gefunden:
Cr = 24.19 %	24.61 %
Cl = 16.45 „	16.53 „
Pyr. <sup>1</sup> = 36.62 „	37.14 „

Chinolinchlorochromat,  
 $\text{Cl}-\text{CrO}_2-\text{OHC}_9\text{H}_7\text{N}.$

Dies Salz ist etwas unbeständiger als das Pyridinsalz. Es verliert an der Luft allmählich geringe Mengen Chinolin; es löst sich etwas schwerer in HCl als jenes.

Berechnet:	Gefunden:
Cr = 19.64 %	19.97 %
Cl = 13.36 „	13.47 „
Chin. = 48.60 „	46.53 „

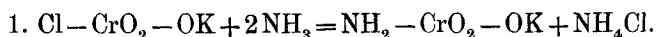
Kaliumchlorochromat löst sich, wie wir fanden, leicht in Aceton auf. Dieser Umstand veranlafte uns, die Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf eine solche Lösung zu studieren, um auf diesem Wege womöglich zu den viel diskutierten Amidochromaten zu gelangen. Die dahin zielenden Versuche waren jedoch erfolglos. HEINTZE<sup>2</sup> wie auch später LÖWENTHAL<sup>3</sup> wollen Amidochromate durch Suspendieren von Chlorochromaten in wasserfreiem Ather und Ein-

<sup>1</sup> Durch Verbrennung und gasometrische N-Bestimmung.

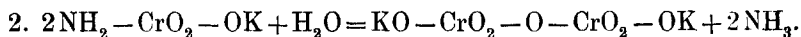
<sup>2</sup> HEINTZE, *Journ. pr. Chem.* [2] 4, 214.

<sup>3</sup> LÖWENTHAL, *Z. anorg. Chem.* 6, 355.

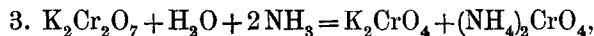
leiten von gasförmigem Ammoniak erhalten haben. Wie WYROUBOFF<sup>1</sup> und WERNER und KLEIN<sup>2</sup> nachgewiesen haben, werden auf diesem Wege nur Gemische von Kaliumbichromat und Chlorammonium erhalten, so daß bisher die Existenzfähigkeit von Amidochromaten nicht erwiesen erscheint. Auffallend blieb dabei immerhin die Konstanz der Zusammensetzung und die einheitliche Krystallisation, welche die von HEINTZE und LÖWENTHAL als Amidochromate angesprochenen Produkte besaßen. Zur Aufklärung kann vielleicht folgende Betrachtung dienen: Bei der Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf das in Äther suspendierte Chlorochromat mögen Amidochromat und Chlorammonium entstehen.



Laugt man dann, wie es genannte Autoren vorschreiben, das erhaltene Gemisch mit Wasser aus, so tritt zugleich Zersetzung des Amidochromats unter Bildung von Kaliumbichromat und Ammoniak ein:

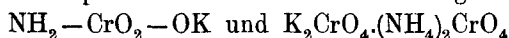


Das abgespaltene Ammoniak würde dann bei Gegenwart von Wasser sofort auf das Bichromat unter Bildung von Monochromat einwirken:



so daß das Endprodukt der Reaktion Kalium- und Ammoniumchromat wäre.

Diese beiden Salze bilden nun, wie JOHNSON gezeigt hat,<sup>3</sup> lose, doppelsalzartige Verbindungen mit einander, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß sowohl HEINTZE wie LÖWENTHAL solche Doppelsalze in Händen gehabt und als Amidochromate angesprochen haben. Ein Vergleich der prozentischen Zusammensetzung von



läßt diese Annahme ebenfalls denkbar erscheinen.

Berechnet für $\text{NH}_2-\text{CrO}_2-\text{OK}$ :	Berechnet für $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$
Cr = 33.5 %	30.0 %
$\text{NH}_2$ = 10.3 „	9.2 „
K = 24.8 „	22.5 „

Löste man Kaliumchlorochromat, welches aus Eisessig umkrystallisiert worden war, in wasserfreiem, reinem Aceton und leitete

<sup>1</sup> WYROUBOFF, *Bull. Soc. Chim.* [3] 12, 845.

<sup>2</sup> WERNER und KLEIN, *Z. anorg. Chem.* 9, 291.

<sup>3</sup> JOHNSON, *Journ. pr. Chem.* 62, 261; vergl. auch ZEHENTER, *Monatsh. f. Chem.* (1897) 18, 48.

in die Lösung unter sorgfältiger Kühlung gasförmiges, trockenes Ammoniakgas ein, so fiel anfangs ein rotbrauner Körper aus, der sich bei weiterem Einleiten vermehrte, dabei aber durch stetig wachsende Beimengung von Chlorammonium sich heller färbte und schließlich nach der Absättigung mit Ammoniak ein hellgelbes krystallinisches Pulver bildete. Da auch der zuerst ausfallende rotbraune Niederschlag sich als nicht einheitlich erwies und schon Chlorammonium enthielt, so wurde versucht, das Gemisch durch fraktionierte Krystallisation aus den verschiedensten Lösungsmitteln — mit Ausschluss des Wassers — zu zerlegen. In dieser Beziehung erwiesen sich indifferente organische Lösungsmittel, wie Chloroform, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und andere, als wirkungslos; aus einer Lösung des Gemisches in konzentriertem Ammoniak krystallisierte Ammoniumchromat, absoluter Alkohol löste zum größten Teil, zugleich trat aber Reduktion ein, Eisessig ließ wiederum Gemische auskrystallisieren, welche Chlorammonium enthielten. Es gelang also auch in dieser Weise nicht, die Existenz von Amidochromaten nachzuweisen.

*Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. September 1899.

---