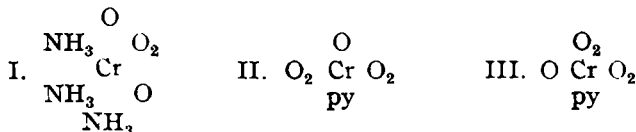


376. E. H. Riesenfeld: Über Chrompentoxyd.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. November 1932.)

Im Anfang dieses Jahres wies R. Schwarz¹⁾ nach, daß das von Wiede²⁾ aufgefunden und von ihm als „Pyridinperchromat“ bezeichnete Produkt kein eigentliches Perchromat, sondern ein Additionsprodukt von Pyridin an Chrompentoxyd CrO_5 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ist. Es erinnert also in seiner Zusammensetzung an die von Wiede aufgefundenen Additionsprodukte, z. B. von Ammoniak an Chromtetroxyd, $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$, und unterscheidet sich von diesen im wesentlichen dadurch, daß das Chrom im Tetroxyd die Koordinationszahl 6 (I), im Pentoxyd aber nur die Koordinationszahl 4 (II) hat.



Daß in beiden Peroxyden das Chrom elektrochemisch 6-wertig anzunehmen ist³⁾, wird wohl von keiner Seite in Zweifel gezogen.

Zur Darstellung des Pyridin-Derivates verwendet Schwarz die von Wiede angegebene Methode, die eine gute Ausbeute liefert, und fügt hinzu: „Uns gelang es nicht, die Substanz nach der von Riesenfeld angegebenen Vorschrift zu gewinnen“. Auf diese Notiz hin wiederholte ich meine früheren Versuche⁴⁾ und kam dabei, wenn ich durch hinreichende Kühlung die sonst leicht eintretende Zersetzung des unbeständigen Stoffes vermied, wieder und mit gleicher Ausbeute zu dem in meiner früheren Veröffentlichung beschriebenen Produkt. Die Zusammensetzung der nach der Vorschrift von Wiede und der nach meiner Vorschrift dargestellten Chrompentoxyd-Derivate stimmt vollkommen überein und stimmt auch überein mit den Analysen-Ergebnissen von Schwarz.

Nach der Vorschrift von Wiede hergestelltes CrO_5 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$:

- 0.1519 g Sbst.: 28.05 ccm trockn. O (17.6°, 748.9 mm) + 3.25 ccm 0.0942-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
 — 0.1315 g Sbst.: 24.12 ccm trockn. O (17.4°, 748.9 mm) + 2.68 ccm 0.0942-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
 — 0.3917 g Sbst.: 0.1465 g Cr_2O_3 . — 0.3596 g Sbst.: 0.1327 g Cr_2O_3 .

Ber. O 26.53, Cr 24.64. Gef. O 26.01, 25.79, Cr 25.59, 25.25.

Nach der Vorschrift von Riesenfeld hergestelltes CrO_5 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$:

- 0.1752 g Sbst.: 32.89 ccm trockn. O (17.3°, 749.1 mm) + 3.95 ccm 0.0942-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
 — 0.1302 g Sbst.: 23.97 ccm trockn. O (18.7°, 749.1 mm) + 3.22 ccm 0.0942-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
 — 0.3460 g Sbst.: 0.1271 g Cr_2O_3 . — 0.3155 g Sbst.: 0.1184 g Cr_2O_3 .

Ber. O 26.53, Cr 24.64. Gef. O 26.55, 26.11, Cr 25.14, 25.68.

Es ist also das angebliche Pyridinperchromat, wie Schwarz richtig erkannte, ein Pyridin-Additionsprodukt an Chrompentoxyd. Bei dieser Wiederholung meiner früheren Versuche fiel mir auf, daß die nach der Wiedeschon und nach meiner Vorschrift hergestellten Oxyde trotz der Übereinstimmung in ihrer chemischen Zusammensetzung etwas verschieden aussehen. Die beiden Oxyde seien zur kürzeren Bezeichnung W-Oxyd (nach

¹⁾ B. 65, 871 [1932].

²⁾ B. 30, 2178 [1897], 31, 516 [1928].

³⁾ B. 41, 3545 [1908].

⁴⁾ Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br. 17, 35 [1906].

Wiede dargestellt) und R-Oxyd (nach Riesenfeld dargestellt) genannt. Das R-Oxyd bildet dünne, blauviolette Blättchen und Nadeln, das W-Oxyd besser ausgebildete, dickere, violettblaue Krystalle mit stärkerem Glanz. Auch in ihrem chemischen Verhalten unterscheiden sich die beiden Oxyde. Während sich 0.07 g des R-Oxydes in 5 ccm einer Mischung von 25 ccm verd. H_2SO_4 + 5 ccm konz. H_2SO_4 in etwa 20 Min. vollständig zersetzen, dauert die Zersetzung bei der gleichen Menge W-Oxyd etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn. Ähnliche Unterschiede erhält man bei der gleichmäßigen Zersetzung beider Oxyde in anderen Säuren, nämlich Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Oxalsäure und Weinsäure.

Daß nicht etwa die Verschiedenheit in der Größe der wirksamen Oberfläche diese Unterschiede hervorruft, wurde durch folgende Versuche bewiesen: Beide Oxyde wurden pulverisiert und durch Absieben in 3 Fraktionen zerlegt. Hierauf wurden die oben beschriebenen Zersetzungsversuche (je 0.07 g Oxyd in 5 ccm 35-proz. H_2SO_4) mit den so erhaltenen 3 Fraktionen beider Salze wiederholt:

Korngröße	Zersetzungszeit des	
	R-Oxydes	W-Oxydes
> 0.3 mm	etwa 13 Min.	etwa 86 Min.
< 0.3 mm	„ 6 „	„ 58 „
< 0.15 mm	„ 7 „	„ 53 „

Auch in alkalischer Lösung verläuft die Zersetzung verschieden. Zersetzt man etwa 0.2 g Oxyd mit 2 ccm verd. NaOH, so färbt sich die Lösung beim R-Oxyd infolge der Bildung von Chromichromaten dunkelbraun, während die Lösung des W-Oxydes hellgelb gefärbt wird, ein Zeichen, daß sich dieses Oxyd zu reinem Chromat zersetzt. Versetzt man nach einiger Zeit beide Lösungen mit je 2 ccm verd. H_2SO_4 , so fällt aus der Lösung des R-Oxydes ein dicker, dunkelbrauner Niederschlag von Chromichromat aus. Die Lösung des W-Oxydes aber bleibt völlig klar und schlägt von der Gelbfärbung des Chromats in die Orangefärbung des Bichromats um.

Da Molekulargewichts-Bestimmungen⁵⁾ gezeigt hatten, daß beiden Oxyden das einfache Molekulargewicht zukommt, muß man Stereoisomerie zwischen beiden annehmen. Dies ist nur möglich, wenn man, ähnlich wie bei zweiwertigen Platin-Komplexsalzen, die Annahme macht, daß die vier koordinativen Bindungen in einer Ebene liegen. Dann kommt einem der beiden Oxyde die *trans*- (II), dem anderen die *cis*-Form (III) zu. Die Entscheidung, welches der beiden Oxyde die *cis*-Form hat, soll in einer späteren Veröffentlichung erbracht werden.

Hrn. cand. chem. Siegfried Grünler danke ich für seine Unterstützung bei der Ausführung dieser Versuche.

⁵⁾ Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br. 17, 37 [1906]; B. 65, 872 [1932].