

HERMANN LUX und GÜNTHER ILLMANN¹⁾

Zur Kenntnis der Chrom(II)-Salze und des Chrom(II)-oxyds, II²⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München
und dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 1. Juni 1959)

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. St. Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet

Die in der älteren Literatur als Chrom(II)-oxyd beschriebenen, durch Oxydation von Chromamalgam erhältlichen Produkte sind röntgenamorph, in ihrer Zusammensetzung undefiniert und enthalten stets noch reichlich Quecksilber. Als Chrom(II)-oxyd sind sie aus der Literatur zu streichen. — Die thermische Zersetzung von Chrom(II)-oxalat und Chrom(II)-formiat i. Hochvak. bei Temperaturen bis 800° führt zu Rückständen der Zusammensetzung $\text{CrO}_{1,5-1,32}$. Vorsichtige Trocknung von $\text{Cr}(\text{OH})_2$ ergibt ein Produkt der Zusammensetzung $\text{CrO}_{1,08} \cdot 0,33 \text{ H}_2\text{O}$, das bei weiterem Erwärmen nur noch Wasserstoff abgibt. Chrom(II)-oxyd entsteht jedoch, wenn man Chromhexacarbonyl bei 250 bis 550° i. Hochvak. zersetzt. Das Produkt ist in kochender konz. Salzsäure oder heißer konz. Schwefelsäure unlöslich und zeigt im Pulverdiagramm nur die Linien des Steinsalzgitters mit einer Identitätsperiode von 4,12 Å, die nahezu mit jener des ebenfalls kubischen CrN übereinstimmt. Oberhalb von 700° zersetzt sich die Substanz rasch unter Disproportionierung.

Über das Chrom(II)-oxyd findet man in der Literatur dreierlei verschiedenartige Angaben. Nach J. FÉRÉE³⁾ entsteht es bei der Oxydation von Chromamalgam an der Luft. Diese alte Angabe wurde 1914 von TH. DIECKMANN und O. HANF⁴⁾ bestätigt, so daß sie auch in neuere Lehrbücher Eingang gefunden hat. Wir selbst konnten feststellen, daß sie nicht zutrifft.

1948 wurde von H. LUX und E. PROESCHEL⁵⁾ mitgeteilt, daß sich aus Cr_2O_3 -haltigen, reduzierend behandelten Alkalifluoridschmelzen minimale Mengen eines instabilen ziegelroten Produkts ausscheiden; es war auf Grund seiner Eigenschaften und Bildungsweise mit hoher Wahrscheinlichkeit als Chrom(II)-oxyd angesprochen worden. Wir haben auch dieses Produkt inzwischen eingehender untersucht und werden unsere Ergebnisse in einer der folgenden Arbeiten mitteilen.

Schließlich gibt es etwa ein Dutzend Arbeiten neueren und neuesten Datums⁶⁾, in denen experimentell oder theoretisch bewiesen wird, daß Chrom(II)-oxyd — min-

¹⁾ Dissertat. G. ILLMANN, Univ. München, Nov. 1957.

²⁾ I. Mittell.: H. LUX und G. ILLMANN, Chem. Ber. **91**, 2143 [1958].

³⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **25**, 619 [1901]. ⁴⁾ Z. anorg. allg. Chem. **86**, 301 [1914].

⁵⁾ Z. anorg. Chem. **257**, 73 [1948].

⁶⁾ YA. I. OL'SHANSKII und V. K. SHLEPOV, Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. **91**, 561 [1953]; YA. I. OL'SHANSKII, A. I. ISVETKOV und V. K. SHLEPOV, ebenda **96**, 1007 [1954]; N. SCHÖNBERG, Acta chem. scand. **8**, 221 [1954]; F. TROMBE und M. FOËX, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **230**, 2294 [1950]; P. PASCAL, Bull. Soc. chim. France [5] **12**, 627 [1945]; P. EHRLICH, Z. anorg. Chem. **260**, 25 [1949]; G. GRUBE und M. FLAD, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 835 [1939]; **48**, 377 [1942]; S. OKADA, S. KOKUBO und K. MATSUO, J. Soc. chem. Ind., Japan, suppl. Binding [Kogyô Kwagaku Zasshi] **46**, 324 [1943].

destens für einen gewissen Temperaturbereich und als stabile Phase — nicht existiert oder nicht existieren kann. Wir haben uns hierdurch nicht beirren lassen und die Frage nach der Existenz des Chrom(II)-oxyds unabhängig geprüft. Unser Ziel war, das oben genannte ziegelrote Produkt auf einem anderen Wege müheloser und in größerer Menge herstellen zu können. Wie schon in der I. Mitteil. dieser Reihe²⁾ berichtet worden ist, hatte sich der Weg der vorsichtigen vollständigen Entwässerung von Chrom(II)-hydroxyd als kaum gangbar erwiesen. Unter den verschiedenen weiteren Möglichkeiten, die zur Darstellung eines Chrom(II)-oxyds in Betracht gezogen werden konnten, wurde zunächst die thermische Zersetzung geeigneter Chromverbindungen eingehender untersucht.

Das Produkt von Féréé

Als Chrom(II)-oxyd wird in der Literatur ein von J. FÉRÉE³⁾ zuerst dargestelltes schwarzes Pulver beschrieben, das durch Oxydation von Chromamalgam an der Luft oder mit verd. Salpetersäure entsteht. FÉRÉE bestimmte den Chromgehalt des Pulvers zu 76 Gew.-% und hielt den Rest für Sauerstoff. Die von uns genau nach der Vorschrift — auch in vielfacher Abwandlung — hergestellten Produkte zeigten jedoch ohne Ausnahme wechselnde Chromgehalte von 30 bis höchstens 65 Gew.-% Cr; alle waren röntgenamorph und enthielten außerdem noch Quecksilber in beträchtlicher Menge (20–60 Gew.-%), das beim Erhitzen der Substanz in einer Quarzkapillare ohne weiteres abdestillierte. Eingewogene Mengen solcher Produkte wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff zunächst mit überschüssiger Jodlösung und dann mit konz. Salzsäure versetzt. Unter deutlicher Entwicklung von Wasserstoff ging der größte Teil in Lösung, obwohl unter den vorliegenden Bedingungen nur metallisches Chrom, nicht aber Chrom(II)-oxyd Wasserstoff entwickeln sollte. Schließlich ergaben die Pulveraufnahmen nach dem Abdestillieren des Quecksilbers i. Hochvak. bei 400° bei manchen Präparaten *nur die Linien des metallischen Chroms*, bei anderen traten daneben die Linien von Cr_2O_3 auf. E. MÜLLER⁷⁾ konnte das schwarze Pulver aus Chromamalgam auch unter völligem Ausschluß von Sauerstoff erhalten und bezeichnete es demgemäß als „Pulverchrom“. Auch nach unseren Feststellungen dürfte es sich im wesentlichen um Chromamalgam handeln, das von verdünnter Salpetersäure infolge Passivierung nicht weiter angegriffen wird, nicht aber um Chrom(II)-oxyd.

THERMISCHE ZERSETZUNGEN

Die im folgenden genannten Chromverbindungen wurden durchweg am Hochvakuum bei laufender Pumpe thermisch zersetzt. Die hierbei abgegebenen gasförmigen Produkte wurden getrennt und einzeln quantitativ bestimmt; soweit es zugänglich war, erfolgte die Zersetzung einerseits unter langsamer Steigerung der Temperatur (Langsamzersetzung), bei anderen Versuchen durch Einwerfen der Substanz in ein Gefäß von vorgegebener konstanter Temperatur (Schnellzersetzung). Zur Charakterisierung der festen Reaktionsprodukte dienten Pulveraufnahmen mit Chrom-K α -Strahlung.

⁷⁾ Z. physik. Chem. Abt. A 176, 273 [1936].

a) *Chrom(II)-oxalat*

Unsere Absicht, von einem völlig wasserfreien Oxalat auszugehen, ließ sich nicht ohne weiteres verwirklichen, da stets schon eine merkliche Abgabe von Gas eintrat, bevor alles Wasser entwichen war. Die Zersetzung des Oxalats begann bei 360° rascher zu verlaufen und war bei 450° nach kurzer Zeit fast vollständig. Die letzten Reste des Wassers wurden als solches bei 360° abgegeben; Wasserstoff ließ sich aber noch bis 800° abpumpen.

Wenn die thermische Zersetzung von Chrom(II)-oxalat unter Bildung von Chrom(II)-oxyd verlief, müßten Kohlenoxyd und Kohlendioxyd genau im Verhältnis 1:1 entstehen. Wie die im Versuchsteil angeführten Werte zeigen, überwiegt tatsächlich anfangs Kohlendioxyd, und erst oberhalb 360° wird das Verhältnis CO/CO_2 beträchtlich größer als 1. In der Bilanz tritt außerdem ein geringer Fehlbetrag an Kohlenstoff auf; der Rückstand muß daher Kohlenstoff als solchen oder als Carbid enthalten. Das Verhältnis O/Cr im Rückstand ergab sich bei der Langsamzersetzung von $\text{CrC}_2\text{O}_4 \cdot 0.68 \text{ H}_2\text{O}$ zu 1.50 (1.54). Ein weiterer Versuch, bei dem die Entwässerung besonders langsam vorgenommen worden war, ergab 1.42 (1.45). Eine Schnellzersetzung von $\text{CrC}_2\text{O}_4 \cdot 0.08 \text{ H}_2\text{O}$ bei 600° lieferte den Wert 1.49 (1.47), eine weitere Schnellzersetzung mit dem gleichen Ausgangsstoff bei 800° 1.32 (1.31). Die Zersetzungsprodukte waren durchweg schwarz und meist röntgenamorph; in einigen Fällen zeigten sich im Pulverdiagramm äußerst schwache Schattierungen, die sich den Interferenzen von Chrom(III)-oxyd zuordnen ließen.

Bei unseren ersten Versuchen mit stark verunreinigten, 12–66 Atom-% Cr enthaltenden Chrom(II)-Zink-Mischoxalaten destillierte bei 350° metallisches Zink ab. Die Pulveraufnahmen des Rückstandes ließen sich kubisch indizieren mit $a = 5.01 \text{ \AA}$; offenbar handelte es sich um Chrom(III)-Spinell.

b) *Chrom(II)-formiat*

Nachdem sich somit bei der unter den verschiedensten Bedingungen vorgenommenen Zersetzung von Chrom(II)-oxalat gezeigt hatte, daß an die Reindarstellung eines Chrom(II)-oxyds auf diesem Wege nicht zu denken war, obwohl die Oxydationsstufe des Rückstandes wenigstens bei einem Versuch merklich unterhalb von 3 lag, wurde eine Langsamzersetzung von Chrom(II)-formiat durchgeführt, das leichter wasserfrei zu erhalten ist.

Das Ergebnis war jedoch im wesentlichen das gleiche wie beim Oxalat; das Verhältnis O/Cr ergab sich zu 1.35. Das Pulverdiagramm des Rückstandes zeigte nur sehr schwache Linien, die mit denen des Chrom(III)-oxyds identisch waren.

c) *Chrom(II)-ammoniumcarbonat*

Bei unserem nächsten Versuch gingen wir von der Überlegung aus, daß sich ein Chrom(II)-carbonat wahrscheinlich leicht zersetzen lassen würde, ohne daß die Gegenwart des für unsere Absicht schädlichen Wasserdampfes in Kauf genommen werden mußte. Chrom(II)-carbonat ist indessen — ebenso wie Kupfer(II)-carbonat — bisher nicht in reiner Form bekannt, und unsere Versuche zur Darstellung dieses Salzes führten noch nicht zu einem befriedigenden

Ergebnis. Leicht darstellbar ist jedoch das hellgelbe Doppelsalz $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{CrCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, von dem wir hofften, daß es sich zunächst unter Hinterlassung von CrCO_3 zersetzen würde.

Die Zersetzung verlief indessen recht unübersichtlich; namentlich bei der Schnellzer-
setzung bei 800° entstanden größere Mengen Wasserstoff sowie Kohlenoxyd (oder Stick-
stoff), und der Rückstand enthielt 56.2 Gew.-% Cr neben ein wenig Stickstoff und Kohlen-
stoff. Bei zwei langsamen und einer schnellen Zersetzung lag das Verhältnis O/Cr merk-
würdigerweise bei 1.81; 2.07 und 2.30; wir nehmen daher an, daß der Stickstoff des Ammo-
niaks doch in größerem Umfang in Reaktion getreten ist und die Bilanz verfälscht hat.

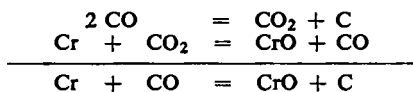
d) *Chrom(II)-hydroxyd*

Schon eine teilweise Entwässerung gelingt nicht ganz ohne Zersetzung. Präparate,
die tagelang bei Raumtemperatur über Phosphorpentoxyd i. Hochvak. standen, ent-
sprachen bestenfalls etwa der Zusammensetzung $\text{CrO}_{1.08} \cdot 0.49 \text{H}_2\text{O}$. Unter den gleichen
Bedingungen und kurzer Trockenzeit kann man bei 80° die Zusammensetzung
 $\text{CrO}_{1.08} \cdot 0.33 \text{H}_2\text{O}$ erreichen; aber schon ab 50° wird eine geringe Wasserstoffent-
wicklung nachweisbar, die bei weiterer Temperaturerhöhung stärker wird. Das auf
 800° i. Hochvak. erhitzte Produkt zeigte im Pulverdiagramm nur die Linien von
Chrom(III)-oxyd.

e) *Chromhexacarbonyl*

Die thermische Zersetzung wurde bisher noch nicht genauer untersucht. W. HIE-
BER und E. ROMBERG⁸⁾ beobachteten, daß beim Erhitzen dieses Stoffes auf 130° ein
metallisch glänzender Spiegel entsteht, den sie jedoch nicht weiter untersuchten.
B. B. OWEN und R. T. WEBBER⁹⁾ zersetzten das Carbonyl im Wasserstoffstrom an
Stahlblech bei $250-650^\circ$, fanden aber nur Chrom, Chrom(III)-oxyd und Chrom-
carbide.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß Kohlendioxyd und Wasserdampf unter allen Be-
dingungen der thermischen Zersetzung auf zweiwertiges Chrom oxydierend ein-
zuwirken vermögen, lag es nahe, auch die Zersetzung von Chromhexacarbonyl zu
untersuchen, da hier Kohlendioxyd nicht primär auftreten kann. Es erschien möglich,
daß ein Mol des gebildeten Kohlenoxyds auf das bei der Zersetzung entstehende
Metall unmittelbar oder auf dem Umweg über das Boudouardsche Gleichgewicht
nur soweit oxydierend einwirkt, daß gerade Chrom(II)-oxyd entsteht, entsprechend
den Gleichungen:



Die Schnellzerersetzung von Chromhexacarbonyl bei 510° ergab nun, daß je Mol
 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ nicht 6 Mol CO, sondern nur 5.14 Mol CO entstanden. Dies bedeutete,
daß 0.86 Mol CrO oder auch $\frac{1}{3} \cdot 0.86$ Mol Cr_2O_3 entstanden sein konnten. Das
Pulverdiagramm des schwarzen Zersetzungsprodukts wies nun *keinerlei Linien des*
Chrom(III)-oxyds oder des metallischen Chroms und merkwürdigerweise auch keine
des zu erwartenden Kohlenstoffs oder irgendwelcher Carbide auf, sondern zeigte mit

⁸⁾ Z. anorg. allg. Chem. **221**, 332 [1935].

⁹⁾ Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., Techn. Publ. Nr. 2306 (1948).

Chrom-K α -Strahlung *nur 5 scharfe Linien*, die sich ohne weiteres mit $a = 4.12 \text{ \AA}$ kubisch indizieren ließen. Da das Diagramm auch in den Intensitätsverhältnissen dem des MnO sehr ähnlich war, konnte kein Zweifel bestehen, *daß in dem Produkt das gesuchte Chrom(II)-oxyd vorlag*. Der Wert der Gitterkonstanten ordnete sich auch gut zwischen VO mit 4.08 \AA und MnO mit 4.43 \AA ein. Es ist bemerkenswert, daß CrN nicht nur ebenfalls ein Steinsalzgitter aufweist, sondern nahezu die gleiche Gitterkonstante ($a = 4.14 \text{ \AA}$) hat.

Die Schnellzersetzung führte im Temperaturbereich von $250\text{--}550^\circ$ zu einem Produkt mit dem gleichen Pulverdiagramm, das sich zum Teil an der Wandung des Quarzglasrohres als Spiegel, in der Hauptsache jedoch als tiefschwarzes, optisch amorphes Pulver abschied. Die Zersetzung führte auch noch bei 200° zum gleichen Produkt; ein Teil des Chromcarbonyls entging aber bei dieser Temperatur bereits der Zersetzung. Die günstigste Zersetzungstemperatur dürfte daher etwa bei 300° liegen. Das Produkt löste sich weder in kochender konz. Salzsäure noch in heißer konz. Schwefelsäure.

Proben, die durch Zersetzung von Chromhexacarbonyl bei 250° hergestellt waren, hielten sich bei kurzem, 5–10 Min. langem Erhitzen i. Hochvak. bis 700° unverändert, wie das Pulverdiagramm zeigte. Bei 750 und 800° waren nach dieser Zeit schon die Linien von Chrom(III)-oxyd vorhanden. Durch längeres Erhitzen (i. Hochvak.) konnte die Disproportionierung auch schon bei niedrigerer Temperatur erreicht werden; bei 700° trat sie in 4 Stdn. vollständig ein, bei 600° waren die Linien von CrO nach 12 Stdn. noch schwach zu sehen.

Nach der Bildungsgleichung mußte das Produkt aber auch Kohlenstoff enthalten — der vielleicht nicht nur mechanisch beigemischt ist —, und es war sogar in Betracht zu ziehen, ob die genannten Linien nicht überhaupt einem kubischen CrC zugehörten. Abgesehen davon, daß für die Gitterkonstante dieses noch nicht in reiner Form beschriebenen Carbids 3.61 \AA angegeben werden, spricht dagegen auch die Beobachtung, daß die Linien von Cr_2O_3 beim Erhitzen in dem Maße stärker werden, wie jene von CrO verschwinden. Die oben genannte Disproportionierung verläuft aber nicht so einfach, daß nur Chrom(III)-oxyd und metallisches Chrom entstehen. Es erscheint durchaus möglich, daß die Instabilität des Produktes erst durch die Anwesenheit von Kohlenstoff hervorgerufen wird, der mit dem Metall unter Bildung von Carbiden zu reagieren vermag.

Die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und der VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE unterstützten die Durchführung dieser Arbeit durch Zuwendungen, für die wir unseren verbindlichsten Dank zum Ausdruck bringen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Zersetzungsapparatur: Bei allen Zersetzungen befand sich die Substanz in einem senkrecht stehenden Quarzglasrohr von $20 \text{ mm } \varnothing$ und 150 mm Gesamtlänge, das über einen Schliff und Hahn mit der Hochvakuumapparatur verbunden war. Bei den Langsamzersetzungen wurden je $50\text{--}200 \text{ mg}$ der betreffenden Chromverbindung eingefüllt, bevor mit dem Erhitzen der unteren Rohrhälfte mittels eines kleinen elektrischen Röhrenofens be-

gonnen wurde. Für die Schnellzersetzung bei vorgegebener Temperatur benutzten wir das gleiche Gefäß mit Einwurfbirne in der Anordnung nach P. L. GÜNTHER und H. REHAAG¹⁰⁾.

Von den bei der Zersetzung entwickelten gasförmigen Stoffen kondensierten sich in einem angeschlossenen U-Rohr bei -196° H_2O (NH_3) und CO_2 ; in einem zweiten mit Silikagel gefüllten Rohr blieb bei -196° CO (N_2) zurück. H_2 wurde über eine Hg-Dampfstrahlpumpe mit einer abgekürzten Töpler-Pumpe¹¹⁾ während der angegebenen Zersetzungszeit laufend abgepumpt und gemessen. Nach dem Abpumpen von H_2 wurde CO desorbiert und in gleicher Weise gesammelt. Ein gewogenes, mit P_2O_5 -Glaswolle beschicktes U-Rohr hielt H_2O und gegebenenfalls auch kleine Mengen NH_3 beim Abpumpen von CO_2 zurück.

Langsamzersetzung von $\text{CrC}_2\text{O}_4 \cdot 0.68 \text{H}_2\text{O}$

Temp. °C	Zersetzungs- dauer in Std.	H_2O mg	H_2 Nccm	CO Nccm	CO_2 Nccm
300	2	12.8	0.22	0.69	2.02
360	2	1.6	0.24	1.49	2.32
360	2	—	0.39	8.02	7.20
400	2	—	0.02	15.50	10.50
450	2	—	0.16	2.92	0.28
800	3	—	1.50	1.49	0.10
Gesamtmenge		14.4	2.53	30.11	22.42
Gesamtmenge mMol		0.800	0.113	1.345	1.000
Gesamtmenge Mol/Mol Oxalat		0.601	0.084	1.007	0.750

Auswertung A:

Einwaage	200.7 mg (1.326 mMol) $\text{CrC}_2\text{O}_4 \cdot 0.68 \text{H}_2\text{O}$		
gasf. Prod.	— 96.1 mg	H_2O	14.4 mg
Rückstand	104.6 mg	H_2	0.2 mg
C im Rückst.	— 3.7 mg	CO	37.6 mg
Cr aus Einwaage	— 69.0 mg	CO_2	43.9 mg
O (Diff.)	31.9 mg	Summe	96.1 mg
O/Cr (mg-Atom)	1.504		

Auswertung B:

CO_2 gef.	1.000 mMol	Cr im Rückstand	68.5 mg
kor. f. H_2	— 0.113 mMol	Cr im Rückstand	1.316 mg-Atom
kor. f. C	— 0.287 mMol	$\text{CO} + \text{CO}_2$ ber.	2.632 mMol
CO_2 kor.	0.600 mMol	$\text{CO} + \text{CO}_2$ gef.	— 2.345 mMol
CO_2 zu erwarten	1.316 mMol	C im Rückstand	0.287 mg-Atom
CO_2 Fehlbetrag	0.716 mg-Atom O	O/Cr (mg-Atom)	1.544

Die Auswertung erfolgte zum Teil nach zwei Verfahren, die im folgenden an Hand der gegebenen Daten erläutert werden. Außer den gasförmig bestimmten Bestandteilen gehen bei Verfahren A die Substanzeinwaage und die abgegebene Wassermenge, bei Verfahren B jedoch nur die im Rückstand nachträglich bestimmte Menge des Chrms in die Rechnung ein.

Bei der obigen Auswertung A ergibt sich die Molzahl der Einwaage unmittelbar aus dem Prozentgehalt an Chrom (34.38 %) oder aus ihrem Gesamtgewicht nach Abzug des insgesamt abgegebenen Wassers zu 1.326 mMol. Das Gewicht aller gasförmig abgegebenen Bestandteile (96.1 mg) wurde zunächst von der Einwaage abgezogen, wobei man das Ge-

¹⁰⁾ Z. anorg. Chem. 243, 60 [1939].

¹¹⁾ H. Lux, Anorganisch-chemische Experimentierkunst, J. A. Barth, Leipzig 2. Aufl. 1959, S. 465.

wicht des Rückstandes (104.6 mg) erhielt. Aus der Molzahl der Einwaage ließ sich andererseits berechnen, wieviel Kohlenstoff in Form von CO und CO₂ entstehen sollten (2.652 mMol). Ein Vergleich mit der gefundenen Summe (2.345 mMol) zeigte, daß 0.307 mMol dieser Gase fehlten. Es waren also 3.7 mg C in unbekannter Form im Rückstand verblieben. Wenn man außerdem noch die aus der Einwaage bekannte Menge Cr (69 mg) vom Rückstand abzieht, erhält man das Gewicht des Sauerstoffs (31.9 mg) in diesem.

Wenn man bei Auswertung B davon ausgeht, daß im Idealfalle CrO als Rückstand und gleiche Mengen CO und CO₂ entstehen, sollten insgesamt 2.632 mMol CO + CO₂ gebildet werden, während nur 2.345 mMol gefunden wurden. 0.287 mg-Atom C sind daher im Rückstand. Dem entwickelten H₂ entsprechen 0.113 mg-Atom O, die im Rückstand verblieben sind und die Oxydationsstufe des Chroms erhöhen. Falls hierfür kein H₂O zur Verfügung gestanden hätte, wären 0.113 mMol weniger CO₂ (und zugleich 0.113 mMol mehr CO) entstanden. Auch durch die Bildung von C ist das CO₂/CO-Verhältnis in dem Sinne verschoben worden, daß 0.287 mMol CO₂ zuviel entstanden sind. Wenn man die so korrigierte CO₂-Menge (0.600 mMol) mit der im Idealfall zu erwartenden (1.316 mMol) vergleicht, erkennt man sofort, daß 0.716 mg-Atom O zusätzlich im Rückstand verblieben sind und das Verhältnis O/Cr um 0.544 auf 1.544 erhöht haben.

Die Versuchsdaten der weiterhin durchgeführten Zersetzungen werden im folgenden nur in stark gekürzter Form wiedergegeben.

Langsamzersetzung von CrC₂O₄ · 2.063 H₂O

Einwaage: 117.6 mg (0.664 mMol)

Cr im Rückstand: 34.4 mg (0.662 mg-Atom)

Temp. °C	Zersetzungs- dauer in Stdn.	H ₂ O mg	H ₂ Nccm	CO Nccm	CO ₂ Nccm
200	16	23.8	—	0.13	0.25
370	18		0.23	13.0	10.40
800	1		1.14	1.71	1.57
Gesamtmenge in mMol		1.322	0.061	0.662	0.545

Trotz der äußerst langsam vorgenommenen Entwässerung entwickelte sich hier bei 800° etwa die gleiche Menge H₂ wie beim vorigen Versuch. Das bei 800° vorliegende Produkt entsprach einem Verhältnis O/Cr von 1.42 (A) bzw. 1.45 (B).

Schnellzersetzung von CrC₂O₄ · 0.08 H₂O

Einwaage: 100.1 mg (0.708 mMol)

Cr im Rückstand: 36.6 mg (0.704 mg-Atom)

Temp. °C	Zersetzungs- dauer in Min.	H ₂ Nccm	CO Nccm	CO ₂ Nccm
600	4	1.20	16.0	12.51
Gasmenge in mMol		0.053	0.714	0.558

O/Cr (mg-Atom) = 1.49 (A) bzw. 1.47 (B)

Schnellzersetzung von CrC₂O₄ · 0.08 H₂O

Einwaage: 97.8 mg (0.691 mMol)

Cr im Rückstand: 35.8 mg (0.688 mMol)

Temp. °C	Zersetzungs- dauer in Min.	H ₂ Nccm	CO Nccm	CO ₂ Nccm
800	3	1.25	15.50	13.62
Gasmenge in mMol		0.055	0.692	0.608

O/Cr (mg-Atom) = 1.32 (A) bzw. 1.31 (B)

Langsamzersetzung von $\text{Cr}(\text{HCO}_2)_2$

Einwaage: 170.4 mg (1.200 mMol)

Cr im Rückstand: 62.1 mg (1.194 mg-Atom)

Temp. °C	Zersetzungs- dauer in Stdn.	H ₂ O mg	H ₂ Nccm	CO Nccm	CO ₂ Nccm
100	2	9.7	0.02	0.07	0.30
200	2		0.01	0.20	0.20
300	2		0.51	0.35	1.92
400	3		10.60	18.50	15.60
500	1		1.28	0.77	0.51
800	1		1.46	2.21	0.37

Gesamtmenge in mMol 0.539 0.620 0.987 0.844

O/Cr (mg-Atom) = 1.35 (A)

Langsamzersetzung von $\text{CrO}_{1.08} \cdot 0.49 \text{H}_2\text{O}$

Einwaage: 270.3 mg (3.461 mMol)

Cr im Rückstand: 180.1 mg (3.461 mg-Atom)

Temp. °C	Zersetzungs- dauer in Stdn.	H ₂ O mg	H ₂ Nccm
80	2	9.9	0.31
250	5	2.7	13.29
800	2		8.50

Gesamtmenge in mMol 0.881 0.986

O/Cr (mg-Atom) = 1.36 (A)

Schnellzersetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$

Einwaage: 60.0 mg (0.273 mMol)

Cr im Rückstand: 14.2 mg (0.273 mg-Atom)

Temp. °C	Zersetzungs- dauer in Min.	CO Nccm	CO ₂ Nccm
510	4	31.40	—

Gasmenge in mMol 1.402

O/Cr (mg-Atom) = 0.86

Nach dem Ergebnis einiger orientierender Vorversuche wurden zunächst 510° als geeignet erscheinende Temperatur gewählt. Hierbei entstanden 5.14 mMol CO/mMol $\text{Cr}(\text{CO})_6$; 0.86 mMol CO fehlten somit und konnten, da CO_2 nicht entstanden war, nur in der Weise reagiert haben, daß neben freiem Kohlenstoff oder Carbid ein Chromoxyd und vielleicht auch metallisches Chrom entstanden war. Falls sich der Kohlenstoff (0.86 mg-Atom) in elementarer Form abschied, konnte sich eine CrO-Phase der Zusammensetzung $\text{CrO}_{0.86}$ oder aber $\text{CrO}_{1.00}$ (0.86 mMol) neben metallischem Chrom (0.14 mg-Atom) gebildet haben. Falls der Sauerstoff zur Bildung eines Oxyds Cr_2O_3 dient, bleiben dagegen Chrom und Kohlenstoff etwa im Verhältnis CrC_2 übrig; ein Carbid dieser Zusammensetzung ist bis jetzt aber nicht bekannt, so daß auch in diesem Fall die Abscheidung von freiem Kohlenstoff neben der eines Carbids angenommen werden muß.