

HANS-LUDWIG KRAUSS, MANFRED LEDER und GERHARD MÜNSTER

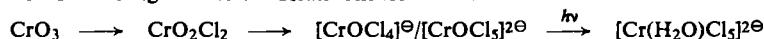
Die Reduktion von Chrom(VI) durch Chlorid-Ionen

Zur Chemie der Chrom(V)-Verbindungen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 30. Mai 1963)

Durch die optische Untersuchung der Reduktion von CrO_3 mit Chlorwasserstoff in Eisessig konnte ein Reaktionsablauf nach



unter Ausschluß weiterer Zwischenstufen bewiesen werden. Chlorochromat(V)-Anionen¹⁾ bilden außer den bekannten WEINLANDSchen Salzen Komplexe der Formel $[\text{HNR}_3\text{NH}][\text{CrOCl}_5]$ und $[\text{R}_3\text{NCOR}][\text{CrOCl}_4]$. Das mit $[\text{CrOCl}_5]^{2-}$ im Gleichgewicht stehende CrOCl_3 ist durch Umsetzung von CrO_3 bzw. CrO_2Cl_2 mit Thionyl- oder Sulfurylchlorid kristallin erhältlich. Die Addition von Benzoesäureanhydrid an CrOCl_3 führt zu $\text{Cl}_3\text{Cr}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$, das auch aus Benzoylchlorid und CrO_3 direkt zugänglich ist.

Fünfwertiges Chrom ist bisher außer im homöopolaren CrF_5 ¹⁾ nur in Anionen komplexer Säuren nachgewiesen worden: analog zu entsprechenden Verbindungen des Vanadins ließen sich Salze der Oxo-²⁾, Peroxo-³⁾ und Oxohalogenosäuren⁴⁾ darstellen. Von diesen wurden die Oxochlorochromate(V) bereits vor über 50 Jahren von R. J. MEYER und H. BEST⁴⁾ sowie von R. F. WEINLAND und Mitarbb.⁴⁾ beschrieben; die durch Umsetzung von Chrom(VI)-Verbindungen mit HCl und K^+ bzw. R_3NH^+ in inertem Medium erhaltenen „WEINLANDSchen Salze“ $\text{K}_2[\text{CrOCl}_5]$ bzw. $\text{R}_3\text{NH}[\text{CrOCl}_4]$ waren die ersten als solche erkannten Vertreter der seltenen Oxydations-Stufe Chrom(V). Es gelang jedoch in der Folge nicht, das diesen Salzen zugrundeliegende Chrom(V)-oxotrichlorid, das Analogon zum VOCl_3 , zu fassen. — Die genannte Reaktion wurde daher von uns erneut bearbeitet mit dem Ziel, die Bedingungen für das Auftreten von CrOCl_3 zu klären.

DIE REAKTION VON CHROMTRIOXID MIT CHLORWASSERSTOFF

Die WEINLANDSche Reaktion läßt sich wegen der charakteristischen Absorptionsbanden der beteiligten Chromverbindungen in einfacher Weise optisch verfolgen. Um die störende Salzbildung zu vermeiden, wurde als Redoxpaar $\text{CrO}_3/\text{Chlorwasserstoff}$ eingesetzt; als oxydationsbeständiges, nicht solvolytisch wirkendes Lösungsmittel diente Eisessig.

¹⁾ H. v. WARTENBERG, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 135 [1941].

²⁾ R. SCHOLDER, Angew. Chem. **70**, 583 [1958].

³⁾ E. H. RIESENFELD, H. E. WOHLERS und W. A. KUTSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1885 [1905]; W. KLEMM und H. WERTH, Z. anorg. allg. Chem. **216**, 127 [1933].

⁴⁾ R. J. MEYER und H. BEST, Z. anorg. allg. Chem. **22**, 192 [1899]; R. F. WEINLAND und W. FRIDRICH, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 3784 [1905]; R. F. WEINLAND und M. FIEDERER, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 4042 [1906]; **40**, 2090 [1907]; A. G. SHARPE und A. A. WOOLF, J. chem. Soc. [London] **1951**, 798.

Die einzelnen Reaktionsschritte lassen sich aus den Absorptionsspektren der Abbild. 1 direkt ablesen: Primär setzt sich das in Eisessig unlösliche CrO_3 mit Chlorwasserstoff zu (löslichem) Chromylchlorid um (Kurve A). Die anschließende Redoxreaktion $\text{Cr}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{V}}$, $\text{Cl}^{\ominus} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2$ führt zum Anion der WEINLANDSchen Salze, $[\text{CrOCl}_5]^{2\ominus}$ s), (Kurve B); es entwickelt sich dabei die dem Redoxschritt entsprechende Menge Chlor. Bei Lichtausschluß ist die Umsetzung auf dieser Stufe beendet. Das Anion⁵⁾ läßt sich mit K^{\oplus} bzw. substituiertem Ammonium-Ion ausfällen; die magnetische Messung ergab für $\text{K}_2[\text{CrOCl}_5]$ und [Isochinolinium] $[\text{CrOCl}_4]$ den für Cr^{V} zufordernden Wert von ca. 1.8 Bohrschen Magnetonen. (Über Komplexe mit anderen Kationen s. unten.)

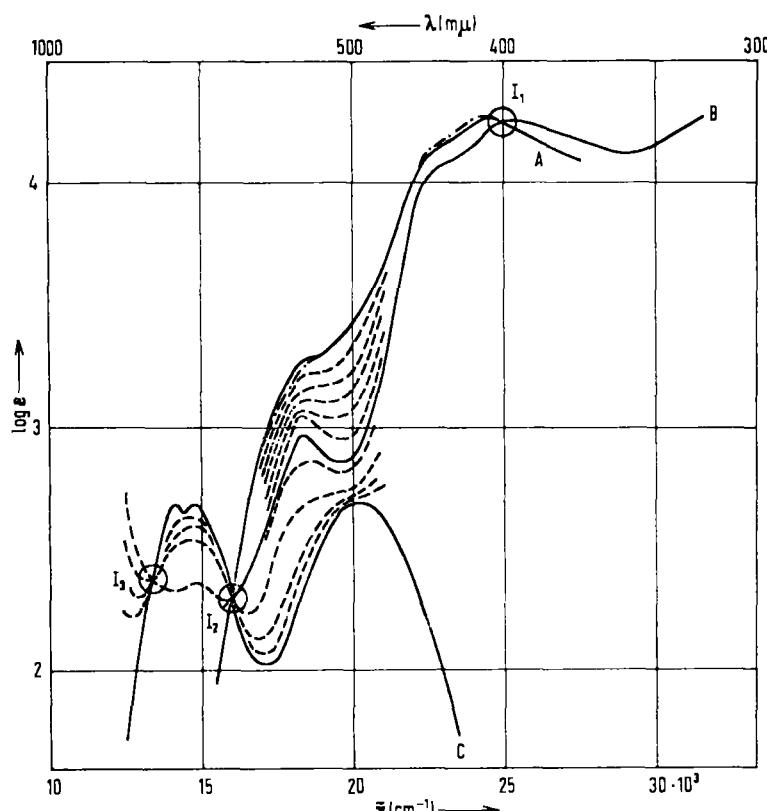


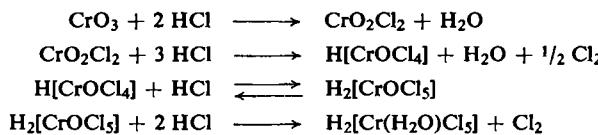
Abbildung 1. Lichtabsorption während der Reduktion von CrO_3 durch Chlorwasserstoff in Eisessig bei 20° .

Kurve A: Absorptionsspektrum beim Reaktionsbeginn: CrO_2Cl_2 (abweichende Absorption von reinem Chromylchlorid ist strichpunktiert eingetragen); Kurve B: Absorptionsspektrum am Ende der „Dunkelreaktion“: $[\text{CrOCl}_5]^{2\ominus}$; Kurve C: Absorptionsspektrum am Ende der „Lichtreaktion“: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2\ominus}$; Gestrichelte Kurven: Reaktionsverlauf A \rightarrow B \rightarrow C; I₁, I₂ und I₃: isosbestische Punkte

5) Mit überschüssigem Chlorwasserstoff bildet sich stets das Pentachloro-Anion; dieses steht jedoch mit $[\text{CrOCl}_4]^{2\ominus}$ im Gleichgewicht, wie die Fällbarkeit entsprechender Salze beweist.

Die Einwirkung von sichtbarem oder kürzerwelligem Licht auf die Chlorochromat(V)-Lösung führt unter weiterer Reduktion des Chroms zum Ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ (Kurve C). Die diesem Redoxschritt entsprechende Menge Chlor wird nur zum größten Teil frei; der Rest wird zur Bildung von Chloressigsäure (Licht!) verbraucht, wie sich gaschromatographisch nachweisen ließ. Die nach Austreiben des Chlors verbleibende hellviolette Lösung wirkt dementsprechend nicht mehr oxydierend (Chrom(III)!). Das entstandene Anion lässt sich mit Kaliumchlorid als $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ aussäubern; ein Vergleich mit dem auf anderem Wege⁶⁾ hergestellten Salz bestätigte die Identität der Verbindungen, speziell auch der Lichtabsorption des Anions. Erhitzen des trockenen Salzes auf 150° führt zu blauviolettem $\text{K}_2[\text{CrCl}_5]$.

Das Auftreten der isosbestischen Punkte I₁, I₂ und I₃ in Abbild. 1 beweist, daß weitere Zwischenstufen im Ablauf der Gesamtreaktion nicht auftreten⁷⁾:



„WEINLANDSCHE SALZE“

Die unter Lichtausschluß hergestellte Lösung des Chrom(V)-Anions diente zur Darstellung weiterer Salze des „WEINLAND“-Typs. Isoliert wurden Salze der *N*-Basen Isochinolin, Chinaldin, α -, β - und γ -Picolin, Collidin, α -Phenyl-chinolin, Acridin, Dimethylacridin, Äthylacridin und Benzacridin, mit der Zusammensetzung $[\text{R}_3\text{NH}] [\text{CrOCl}_4]$, sowie erstmals auch Salze vom Typ $[\text{HNR}_3\text{NH}] [\text{CrOCl}_5]$ mit den zweiwertigen Basen Phenazin, *o*-Phenanthrolin und α . α' -Dipyridyl.

Durch Umsetzung von CrO_3 mit Acetylchlorid an Stelle von Chlorwasserstoff lassen sich ebenfalls WEINLANDsche Salze erhalten. Die Reaktion führt bei Raumtemperatur zunächst nur zu Chromylchlorid; erst bei Zusatz von *N*-Basen erfolgt Redoxreaktion unter Bildung des Chlorochromat(V)-Anions. Statt $[\text{R}_3\text{NH}]^{\oplus}$ tritt hier das *N*-acetylierte Kation $[\text{R}_3\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3]^{\oplus}$ auf, so daß z. B. *N*-Acetyl-pyridinium- und *N*-Acetyl-chinolinium-tetrachlorochromat(V) direkt entstehen.

CHROM(V)-OXOTRICHLORID

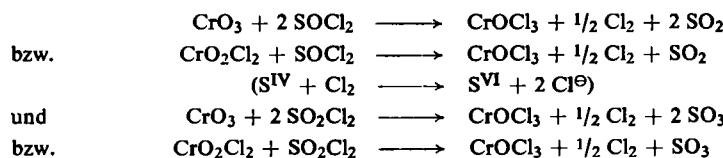
Setzt man der Eisessiglösung des Chlorochromat(V)-Ions Tetrachlorkohlenstoff zu, so fällt ein schweres, schwarzrotes Öl aus, das nur noch geringe Mengen Eisessig und freien Chlorwasserstoff enthält. In Eisessig zeigt das Öl ein Absorptionsspektrum, dessen Maxima gegenüber denen von $[\text{CrOCl}_5]^{2-}$ nach kürzeren Wellenlängen verschoben sind; sie entsprechen, wie gezeigt werden wird, den Absorptionsmaxima von CrOCl_3 . — Der Versuch, durch Hochvakuumdestillation aus dem Öl das Oxochlorid abzutrennen, führt schon bei tiefen Temperaturen zu einer Disproportionierung unter Bildung von Chromylchlorid. Führt man die Destillation jedoch im Chlorwasserstoffstrom (1 Torr) durch, so erhält man ein Destillat, das $[\text{CrOCl}_5]^{2-}$

6) G. NEUMANN, Liebigs Ann. Chem. 244, 341 [1888].

7) H. L. SCHLÄFER und O. KLING, Angew. Chem. 68, 667 [1956].

enthält. In Übereinstimmung mit den Verhältnissen bei anderen Halogenosäuren (HBF_4 , H_2SiF_6 usw.), muß daher eine Dissoziation nach $\text{H}_2[\text{CrOCl}_5] \rightleftharpoons 2 \text{HCl} + \text{CrOCl}_3$ angenommen werden.

Da es nicht gelang, CrOCl_3 durch Fraktionieren abzutrennen — auch Versuche mit anderen Lösungsmitteln und chromatographische Verfahren führten nicht zum Erfolg⁸⁾ — wurde versucht, die Reduktion nicht mit Chlorwasserstoff, sondern mit Säurechloriden als potentiellen Chlorid-Donatoren durchzuführen. Während Phosgen und Oxalylchlorid nicht zu befriedigenden Ergebnissen führten⁸⁾ — über Benzoyl- und Acetylchlorid s. unten — ließ sich Chrom(V)-oxotrichlorid mit Thionyl- bzw. Sulfurylchlorid aus CrO_3 oder CrO_2Cl_2 erhalten⁹⁾. Der Reaktionsverlauf lässt sich folgendermaßen formulieren:



Für die Reaktion sind geringe Mengen Sauerstoff notwendig; auf welche Weise dieser in den Reaktionsmechanismus eingreift, konnte bisher nicht geklärt werden. Die Umsetzung erfolgt zweckmäßig bei ca. 0°, da bei höherer Temperatur die Zersetzung von CrOCl_3 beschleunigt wird. Chrom(V)-oxotrichlorid lässt sich nach Abtrennen der leichter flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches (hauptsächlich unverändertes Ausgangsmaterial) im Hochvakuum bei Raumtemperatur unter teilweiser Zersetzung sublimieren und kondensiert in glänzenden, schwarzroten Kristallen in einer auf -35° gekühlten Vorlage. Die Ausbeute ließ sich auch bei schonendsten Bedingungen nicht über ca. 2% d. Th. steigern.

CrOCl_3 löst sich leicht mit tiefroter Farbe in POCl_3 , CS_2 und Nitrobenzol; die Lösungen sind bei Raumtemperatur mehrere Stunden haltbar. Weniger beständig ist die Lösung in Aceton, Eisessig und Tetrahydrofuran; in Benzol, Äther und Acetanhydrid tritt rasche Zersetzung ein. Wasser führt augenblicklich zu einer Disproportionierung in Cr^{III} und Cr^{VI} .

Nach der kryoskopischen Mol.-Gewichtsbestimmung ist CrOCl_3 in Nitrobenzol monomer. Wie zu erwarten, besitzt die Verbindung ein ungepaartes Elektron: die magnetische Messung ergab ein Moment von 1.80 Bohrschen Magnetonen, in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert (1.73 B. M.). Das optische Spektrum von CrOCl_3 in Eisessig zeigt zwei Maxima bei 390 und 522 $\text{m}\mu$ (Abbildung 2). Einwirkung von Eisessig/Chlorwasserstoff auf CrOCl_3 führt erwartungsgemäß auf Grund des oben erwähnten Gleichgewichts zu $[\text{CrOCl}_5]^{2\ominus}$.

TRICHLORO-DIBENZOATO-CHROM(V)

Als erstes organisch substituiertes Chrom(V)-Derivat wurde $\text{Cl}_3\text{Cr}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$ durch Umsetzung von Benzoesäureanhydrid mit CrOCl_3 in Schwefelkohlenstoff

⁸⁾ M. LEDER, Dissertat. Techn. Hochschule München 1963.

⁹⁾ Vorläufige Veröffentlichung: H. L. KRAUSS und G. MÜNSTER, Z. Naturforsch. **17b**, 344 [1962].

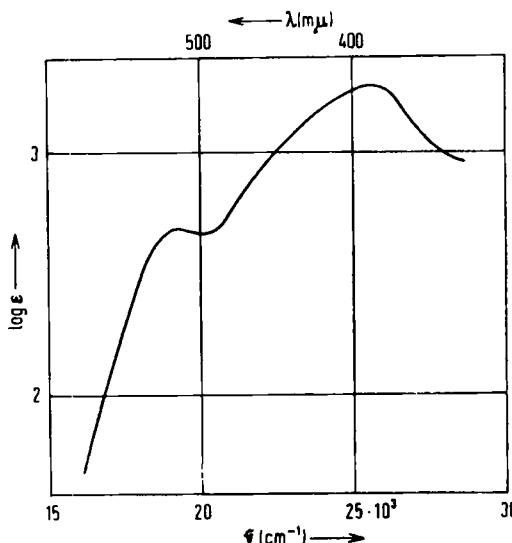


Abbildung 2.
Absorptionsspektrum
von CrOCl_3
in Eisessig bei 20°

erhalten. Die Verbindung ähnelt in ihren Eigenschaften dem CrOCl_3 , lässt sich jedoch nicht sublimieren und dissoziiert in Lösung weitgehend in die Ausgangsstoffe. (Daß es sich bei der Substanz jedoch nicht um eine Additionsverbindung, sondern um ein echtes Substitutionsprodukt handelt, geht eindeutig aus dem IR-Spektrum hervor⁸⁾.) Die leichte Abspaltbarkeit des organischen Substituenten zeigt sich auch beim Lösen in Eisessig/Chlorwasserstoff: es entsteht sofort und quantitativ das Chlorochromat(V)-Ion $[\text{CrOCl}_5]^{2-}$. Trichloro-dibenzoato-chrom(V) ist überraschenderweise auch direkt aus CrO_3 und Benzoylchlorid bei tiefer Temperatur in CCl_4 zugänglich:



Versuche, die entsprechende Acetylverbindung herzustellen, waren erfolglos. Erst unter relativ drastischen Bedingungen tritt zwischen CrO_3 und CH_3COCl eine Redoxreaktion ein, deren Verlauf jedoch noch nicht völlig geklärt ist⁸⁾.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. W. HIEBER danken wir für sein Interesse an der Arbeit und für die Überlassung von Institutsmitteln, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie der Direktion der BADISCHEN ANILIN- & SODAFABRIK für wertvolle Sachbeihilfen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Optische Messungen:* Die optischen Messungen wurden mit dem automatisch registrierenden Spektralphotometer Beckman DK 2 bei 20° (Thermostat) durchgeführt. Für die Untersuchung der Reduktion von CrO_3 durch Chlorwasserstoff wurden ca. 0.5 mg feinst gepulvertes Chromtrioxid unter Luftausschluß in 3.0 ccm bei 20° mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Eisessig gelöst und unmittelbar, sowie in Abständen von einigen Min., das Absorptionsspektrum der Reaktionsmischung vermessen (1-cm-Quarzküvette). Während dieser Aufnahmen wurde — abgesehen vom Meßstrahl — jede Lichteinwirkung ausgeschlossen;

unter diesen Bedingungen verläuft die Reaktion nur bis zu $[\text{CrOCl}_5]^{2\ominus}$. Für die Folgereaktion — Reduktion zu Chrom(III) — wurde die Küvette zwischen den Aufnahmen jeweils etwa 1/2 Min. der Einwirkung von UV-Licht ausgesetzt. Endprodukt der Reaktion ist das Ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2\ominus}$.

Für die Absolutbestimmung von ϵ wurde CrO_3 durch eine bestimmte Menge CrO_2Cl_2 ersetzt.

Das Spektrum von CrOCl_3 wurde in Eisessig bei 20° (unmittelbar nach Herstellung der Lösung unter Lichtausschluß) aufgenommen (1-mm-Küvette).

2. *Reduktion von CrO_3 durch Chlorwasserstoff in Eisessig*: 10 g (100 mMol) CrO_3 wurden unter Lichtausschluß in 100 ccm mit Chlorwasserstoff gesätt. Eisessig suspendiert; als Reaktionsgefäß diente ein lichtundurchlässiger Dreihalskolben mit Rührer und Gaszu- und -ableitung. Unter allmählichem Kühlen auf etwa -6° wurde Chlorwasserstoff bis zur erneuten Sättigung eingeleitet, wobei eine tiefdunkelrote Lösung entstand. Das abgeführte, chlorhaltige Gas wurde durch eine Waschflasche mit wäbr. Kaliumjodidlösung geleitet und das entstandene Jod mit 0.1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. Verbrauch für $1/_{100}$ der vorgelegten KJ-Lösung: 10.10 ccm 0.1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \triangleq 35.9$ mg Chlor. Theoretisch werden aus 100.0 mg CrO_3 bei der Reduktion zu Cr^{V} 35.5 mg Chlor gebildet. Die entstandene Jodmenge entspricht demnach einer Oxydationszahl des Chroms von 4.99. — Die Chrom(V)-Verbindung ist ein Anion, wie sich durch Ionophorese bei 220 V Gleichstrom in Eisessig/Chlorwasserstoff zeigen ließ (Fällungsreaktionen s. unten).

Die erhaltene Chrom(V)-Lösung wurde zur weiteren Reduktion nach Überführen in einen lichtdurchlässigen Kolben unter Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff mit UV-Licht bestrahlt. Dabei ging die Farbe allmählich von Schwarzrot in Hellviolettt über. Die quantitative Untersuchung des Reduktionsvorganges wurde in der gleichen Weise wie bei der „Dunkelreaktion“ durchgeführt. Verbrauch für $1/_{100}$ der vorgelegten KJ-Lösung: 19.36 ccm 0.1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \triangleq 68.6$ mg Chlor. Theoretisch entstehen aus der zu 100.0 mg CrO_3 äquivalenten Menge von 174.4 mg CrOCl_3 bzw. 247.3 mg $\text{H}_2[\text{CrOCl}_5]$ bei der Reaktion $\text{Cr}^{\text{V}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{III}}$ 70.9 mg Chlor. Die gebildete Jodmenge entsprach einer Reduktion des Chroms zur Oxydationszahl 3.06. Die Eisessiglösung zeigte keine Oxydationswirkung mehr und die daher als Nebenprodukt vermutete Chloressigsäure wurde gaschromatographisch nachgewiesen.

Die Chrom(III)-Verbindung enthält das Chrom im Anion, wie sich durch Ionophorese bei 220 V Gleichstrom in Eisessig/Chlorwasserstoff beweisen ließ. — Beim Kochen unter Feuchtigkeitsausschluß, sowie beim Durchleiten von Stickstoff in der Kälte färbte sich die hellviolette Lösung grün. Bei erneutem Einleiten von Chlorwasserstoff trat wieder die ursprüngliche Farbe auf; dies legte die Formulierung eines Chlorochromat(III)-Ions nahe.

Fällung des violetten Chrom(III)-Ions als $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$: Der wie vorstehend bereiteten Chlorochromat(III)-Lösung wurde die Suspension der äquivalenten Menge KCl in 100 ccm Eisessig zugesetzt. Die im Laufe einiger Wochen ausgefallene rosenrote, sehr fein verteilte Verbindung wurde abzentrifugiert, mehrmals in Eisessig/Chlorwasserstoff suspendiert und erneut abzentrifugiert, bis die überstehende Lösung farblos blieb. Die Substanz wurde im Vakuumexsikkator über KOH getrocknet. — Das Absorptionsspektrum des Salzes in Eisessig/Chlorwasserstoff ist identisch mit dem des eingesetzten Anions.

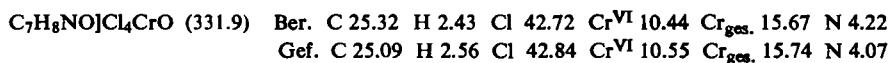
Trockenes $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ gibt beim Erhitzen Wasser ab, wobei Farbumschlag von Rosenrot nach Blauviolett eintritt; es bildet sich $\text{K}_2[\text{CrCl}_5]$. Ausb. quantitativ.

$\text{K}_2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ (325.6) Ber. K 24.0 Cl 54.5 Cr 16.0 H_2O 5.5
Gef. K 24.2 Cl 54.2 Cr 16.3 H_2O 5.2

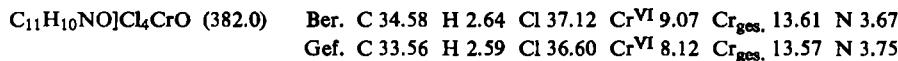
$\text{K}_2[\text{CrCl}_5]$ (307.5) Ber. K 25.4 Cl 57.7 Cr 16.9 Gef. K 25.5 Cl 56.1 Cr 17.2

3. *Chlorochromat(V)* vom Typ $[R_3NH][CrOCl_4]$ und $[HNR_3NH][CrOCl_5]$: 1 g (10 mMol) CrO_3 wurde in einem Schlenk-Rohr in 50 ccm mit *Chlorwasserstoff* gesättigt. Eisessig gelöst. Unter Lichtausschluß und öfterem Umschütteln ließ man 1/2 Stde. stehen, fügte dann unter Stickstoff 8 mMol der betreff. Base¹⁰⁾ in 10 ccm Eisessig zu und bewahrte das tiefrote Reaktionsgemisch etwa 1 Tag bei -20° auf, wobei das Chlorochromat(V) auskristallisierte. Nach langsamem Auftauen wurde die Substanz unter Stickstoff abgesaugt, mit Eisessig gewaschen, bis das Filtrat nur noch blaßgelb ablief, und anschließend i. Hochvak. getrocknet. Die Analysendaten der so hergestellten dunkelrotbraunen¹¹⁾, feinkristallinen Salze sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

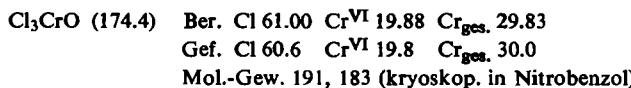
4. *N-Acetyl-pyridinium-chlorochromat(V)*: Unter Stickstoff wurden bei -15° 1.00 g (0.01 Mol) CrO_3 in 3.92 g (0.05 Mol) *Acetylchlorid* gelöst und die tiefrote Lösung mit 20 ccm absol. Chloroform verdünnt. 0.79 g (0.01 Mol) wasserfreies *Pyridin* wurden mit 20 ccm absol. Chloroform vermischt, auf dieselbe Temperatur abgekühlt und unter Stickstoff langsam der CrO_3 -Lösung zugefügt. Aus dem Reaktionsgemisch fiel bei -20° nach kurzer Zeit ein rotbraunes Produkt aus, das unter Stickstoff abgesaugt und mit absol. Tetrachlorkohlenstoff gewaschen wurde, bis das Filtrat farblos ablief. Anschließend wurde die rotbraune, feinpulvige Verbindung i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 2.03 g (61 % d. Th., bez. auf Pyridin).



Nach der gleichen Vorschrift wurde *N-Acetyl-chinolinium-chlorochromat(V)* dargestellt; Ausb. 2.27 g (60 % d. Th., bez. auf Chinolin).



5. *Chrom(V)-oxotrichlorid*: In einem 250-ccm-Rundkolben wurden 28.3 ccm *Chromylchlorid* mit 100.0 ccm *Thionylchlorid* (Molverhältnis 1:4) vermischt. Man füllte den Raum über der Flüssigkeit mit Sauerstoff, verschloß den Kolben mit einem Teflonstopfen und ließ das Reaktionsgemisch etwa 8 Tage bei 0° stehen. Anschließend wurde der Kolbeninhalt i. Hochvak. bei maximal -20° Badtemperatur zur Trockne gebracht. Nach Verbinden mit einer auf -35° gekühlten Vorlage evakuierte man auf 0.001 Torr und erwärmte den Kolben auf Raumtemperatur. Chrom(V)-oxotrichlorid schied sich hierbei als schwarzer bis schwarzroter, kristalliner Belag in der Vorlage ab. Falls sich dort anfangs noch Chromylchlorid kondensiert hatte, brachte man die Falle wieder auf Raumtemperatur und kühlte erst nach Abtrennen des Vorlaufs auf -35° . Ausb. 1.3 g (2 %).



Bei der Umsetzung von Chromtrioxid mit Thionylchlorid, die nach J. H. FREEMAN und C. E. C. RICHARDS¹²⁾ quantitativ zu Chromylchlorid führen soll, entstand neben einem unlöslichen Rückstand eine tiefrote Lösung, die außer Chromylchlorid auch Chrom(V)-oxotrichlorid enthielt. Durch Hochvakuumsublimation war dieses analog obigem Verfahren erhältlich; die Ausbeuten blieben jedoch geringer, da nur etwa die Hälfte des eingesetzten CrO_3

¹⁰⁾ Einwertige Basen führen zu Salzen der Formel $[R_3NH][CrOCl_4]$, zweiwertige ergeben $[HNR_3NH][CrOCl_5]$.

¹¹⁾ Die Absorptionsspektren der Salze in Eisessig/Chlorwasserstoff sind mit dem Spektrum von $[CrOCl_5]^{20}$ identisch.

¹²⁾ J. inorg. nuclear Chem. 7, 287 [1958].

Analysenwerte der dargestellten Chlorochromate(V)

Base	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	Cl	N	Cr ^{VI}	Cr _{ges.}	Ausb. (%) (bez. auf einges. Base)
a) Salze vom Typ [R₃NH][CrOCl₄]								
Isochinolin	C ₉ H ₈ N]Cl ₄ CrO (340.0)	Ber. 31.80	2.37	41.70	4.12	10.20	15.30	77
		Gef. 32.35	2.71	41.54	4.25	10.13	15.35	
Chinaldin	C ₁₀ H ₁₀ N]Cl ₄ CrO (354.0)	Ber. 33.92	2.85	40.06	3.96	9.80	14.69	23
		Gef. 34.03	3.31	40.22	3.97	9.68	14.69	
α-Picolin	C ₆ H ₈ N]Cl ₄ CrO (304.0)	Ber. 23.71	2.65	46.66	4.61	11.40	17.11	32
		Gef. 24.45	3.13	—	4.75	11.20	17.59	
β-Picolin	C ₆ H ₈ N]Cl ₄ CrO (304.0)	Ber. 23.71	2.65	46.66	4.61	11.40	17.11	54
		Gef. 24.18	2.61	46.38	4.62	11.48	17.29	
γ-Picolin	C ₆ H ₈ N]Cl ₄ CrO (304.0)	Ber. 23.71	2.65	46.66	4.61	11.40	17.11	57
		Gef. 23.63	3.01	46.10	4.40	11.51	17.12	
Collidin	C ₈ H ₁₂ N]Cl ₄ CrO (332.0)	Ber. 28.90	3.65	42.72	4.22	10.44	15.66	22 *)
		Gef. 28.05	4.06	41.68	4.38	10.23	15.89	
α-Phenyl- chinolin	C ₁₅ H ₁₂ N]Cl ₄ CrO (416.1)	Ber. 43.29	2.90	34.10	3.36	8.34	12.50	61
		Gef. 43.49	3.11	34.20	3.07	8.66	12.58	
Acridin	C ₁₃ H ₁₀ N]Cl ₄ CrO (390.1)	Ber. 40.03	2.58	36.36	3.59	8.90	13.33	75
		Gef. 40.40	2.80	35.99	3.68	8.83	13.26	
2,3-Dimethyl- acridin	C ₁₅ H ₁₄ N]Cl ₄ CrO (418.1)	Ber. 43.10	3.38	33.90	3.35	8.30	12.44	74
		Gef. 43.37	2.81	33.36	2.97	8.10	11.20	
9-Äthyl-acridin	C ₁₅ H ₁₄ N]Cl ₄ CrO (418.1)	Ber. 43.10	3.38	33.90	3.35	8.30	12.44	73
		Gef. 43.97	3.46	32.81	2.61	8.50	12.31	
2,3-Benzacridin	C ₁₇ H ₁₂ N]Cl ₄ CrO (440.1)	Ber. 46.40	2.75	32.22	3.18	7.88	11.81	86 *)
		Gef. 44.22	2.43	30.85	2.61	7.78	11.16	
b) Salze vom Typ [HNR₃NH][CrOCl₅]								
Phenazin	C ₁₂ H ₁₀ N ₂]Cl ₅ CrO (427.5)	Ber. 33.71	2.36	41.47	6.55	8.11	12.16	92 *)
		Gef. 34.08	2.57	41.10	6.17	7.96	12.13	
o-Phenanthrolin	C ₁₂ H ₁₀ N ₂]Cl ₅ CrO (427.5)	Ber. 33.71	2.36	41.47	6.55	8.11	12.16	71 **)
		Gef. 32.69	2.48	38.91	6.30	7.99	11.79	
α,α'-Dipyridyl	C ₁₀ H ₁₀ N ₂]Cl ₅ CrO (403.5)	Ber. 29.77	2.50	43.94	6.94	8.60	12.89	72 **)
		Gef. 29.21	2.42	42.30	6.87	8.75	12.82	

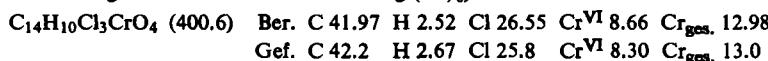
*) Lösungsmittelmengen wurde von 50 auf 100 ccm bzw. von 10 auf 40 ccm erhöht.

**) Base gelöst in 20 ccm absol. Methylenechlorid.

in Lösung ging, während der Rest unter teilweiser Reduktion als unlösliche schwarze Masse zurückblieb. Ebenso wurden mit Sulfurylchlorid an Stelle von Thionylchlorid niedrigere Ausbeuten erhalten.

6. Trichloro-dibenzoato-chrom(V)

a) Aus CrOCl₃ und Benzoësäureanhydrid: Etwa 0.30 g (1.72 mMol) CrOCl₃ wurden bei -20° in CS₂ gelöst und mit 0.50 g (2.21 mMol) Benzoësäureanhydrid in CS₂ versetzt. Nach mehreren Tagen schied sich ein brauner Niederschlag ab, der mit wenig CS₂ gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wurde. Ausb. 0.27 g (40%).



b) *Aus CrO₃ und Benzoylchlorid:* In die Lösung von 16.80 g (120.00 mMol) Benzoylchlorid in 10 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff wurden bei -15° unter Stickstoff 3.00 g (30.00 mMol) CrO₃ langsam in kleinen Anteilen eingetragen. Durch häufiges Schütteln des sich auf Raumtemperatur erwärmenden Gemisches brachte man das CrO₃ vollständig in Lösung. Die tiefrote Lösung hielt man über Nacht auf -20°, wobei sich ein rotbrauner Niederschlag abschied. Dieser wurde unter Stickstoff abgesaugt und mit absol. Tetrachlorkohlenstoff gewaschen, bis das anhaftende Benzoylchlorid entfernt und das Filtrat höchstens noch blaßgelb gefärbt war. (Das Auswaschen des Produktes ist sehr sorgfältig vorzunehmen, da Benzoylchlorid wegen seines hohen Sdp. i. Hochvak. nur schwer zu entfernen ist!) Abschließend wurde die rotbraune, feinpulverige Substanz mehrere Std. i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.15 g (9 % d. Th., bez. auf Benzoylchlorid).

Gef. C 42.72 H 2.60 Cl 26.33 Cr^{VI} 8.39 Cr_{ges.} 12.97

7. *Magnetische Messungen:* Die Suszeptibilität von Kaliumchlorochromat(V), Isochinolinium-chlorochromat (V) und Chrom(V)-oxotrichlorid wurde mit einer magnetischen Waage bei 3 verschiedenen Temperaturen gemessen. Das magnetische Moment wurde nach

$$\mu = 2.839 \sqrt{\chi'_M \cdot (T - \Theta)} \cdot \mu_0$$

errechnet, wobei χ'_M die um den diamagnetischen Anteil korrigierte Molsuszeptibilität, T die absolute Temperatur, Θ die „charakteristische Temperatur“ und $\mu_0 = \frac{e\hbar}{4mc} = 1$ B. M. (Bohrsches Magneton) bedeutet.

Substanz	Θ [°K]	T[°K]	$\chi'_M \cdot 10^6$ [cm ³ · Mol ⁻¹]	μ/μ_0 [B.M.]	Mittel
$K_2[CrOCl_5]$	-14	295	1480	1.93	1.92
		195	2051	1.88	
		77	4963	1.96	
$[C_9H_8N][CrOCl_4]$	-7	291	1351	1.82	1.82
		195	2029	1.83	
		77	4875	1.82	
$CrOCl_3$	-1	296	1362	1.81	1.80
		195	2033	1.79	
		77	5260	1.81	

Die gefundenen magnetischen Momente von 1.92, 1.82 und 1.80 B. M. entsprechen dem nach der „spin only“-Formel $\mu/\mu_0 = \sqrt{4S(S+1)}$ für ein ungepaartes Elektron zu erwartenden Wert von 1.73 B. M.