

### 555. W. Manchot und R. Kraus: Ueber Chromdioxyd und die Constitution der Chromsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingang. a. 1. October 1906; mitgeth. in d. Sitzung v. Hrn. A. Stähler.)

In der Literatur finden sich eine ganze Reihe von Angaben über Darstellung von Oxyden des Chroms, deren Sauerstoffgehalt zwischen Chromoxyd und Chromsäure liegt.

Da die Existenz des Oxydes  $\text{CrO}_2$  in naher Beziehung zu meinen Untersuchungen über Chromoxydul und Chromsäure steht, war es von Wichtigkeit, sie aus dem Bereiche des Wahrscheinlichen, aber nicht genau Bekannten, in das Gebiet der Thatsachen zu rücken, um darauf weitere Schlüsse aufbauen zu können.

Die früheren Arbeiten gehen zum grössten Theil von der Chromsäure aus<sup>1)</sup>, welche auf eine meist sehr unübersichtliche Weise reducirt wurde. Das Product ist dann offenbar äusserst schwierig von Chromsäure und Chromoxyd zu trennen, wie auch wir bei Anwendung von Wasserstoff bestätigt fanden. Wir haben uns deshalb auf Versuche beschränkt, Chromoxyd mit gasförmigem Sauerstoff zu oxydiren, ein Verfahren, über welches nur einige ganz kurze Notizen über annäherndes Gelingen, ohne Details und Analysen vorliegen<sup>2)</sup>.

Als Ausgangsmaterial diente uns, wie früheren Autoren, Chromhydroxyd, welches wir aus Chromalaun oder Chromisulfatlösung mit Ammoniak fällten, durch sehr häufiges Decantiren reinigten und bei  $125^\circ$  trockneten. Auf Reinheit der Substanz, insbesondere auf Abwesenheit von Mangan und Eisen, wurde besonders geachtet.

Bewegt man solches Chromhydroxyd im Reagensglas über der Flamme, so färbt es sich immer dunkler, erglüht dann plötzlich und hinterlässt beim Erkalten grünes Chromoxyd. Diese am Erglühen sichtbare Selbsterhitzung wird durch die Sauerstoffaufnahme befördert; sie tritt aber nach Rose<sup>3)</sup> auch mit Chromhydroxyd im Wasserstoffstrom ein und bewirkt natürlich die Zersetzung des Peroxydes

Die Dunkeltfärbung dagegen zeigt die beginnende Sauerstoffaufnahme an. Letztere beginnt bei etwa  $240^\circ$  und lässt sich ausser an der Farbe, auch beim Eintragen der Substanz in saure Jodkalium-Stärke-lösung erkennen.

Zur quantitativen Bestimmung des Peroxydgehaltes lässt sich weder die directe Einwirkung von Jodwasserstoff, noch Erhitzen mit

<sup>1)</sup> Vergl. Gmelin-Kraut (6. Aufl.), II [2], 290.

<sup>2)</sup> Krüger, Pogg. Ann. 61, 406 [1844]; Hintz, Ann. d. Chem. 169, 367 [1873]; Moissan, Ann. chim. phys. [5] 21, 246 [1880].

<sup>3)</sup> Vergl. Krüger, a. a. O.

Salzsäure unter Auffangen des Chlors verwenden, weil eine vollständige Auflösung des Reactionsproductes so nicht zu erreichen ist. Dagegen lieferte die Analyse durch Glühen und Auffangen des entwickelten Sauerstoffes brauchbare Resultate.

Bei den folgenden Versuchen wurde eine abgewogene Menge Substanz in ein Kugelrohr gebracht, welches im Luftbad unter etwa drei- bis vier-stündigem Durchleiten von Sauerstoff auf die Versuchstemperatur erhitzt wurde. Darauf liess man erkalten, verdrängte den Sauerstoff durch Kohlensäure, zersetzte die Substanz durch Erhitzen und fing den entwickelten Sauerstoff über Kalilauge auf.

Hierbei konnte man sehr gut beobachten, dass das die ganze Substanz durchziehende Erglühen der Moment der Hauptsauerstoffentwicklung ist.

Der Chromoxydgehalt der angewandten Substanz wurde durch besondere Parallelversuche ermittelt.

0.1233g Chromhydroxyd gaben 0.0795 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (entspr. 64.48 pCt.). — 0.2328 g gaben 0.1510 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (entspr. 64.86 pCt.). Mittel 64.67 pCt.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Versuch Nr. 1 bei  $320^\circ$ . 0.3479 g Chromhydroxyd (entspr. 0.2250 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) gaben 18.8 ccm Sauerstoff ( $22.5^\circ$ , 741.4 mm) über 50 pCt. Kalilauge.

Versuch Nr. 2 bei  $340^\circ$ . 0.2466 g Chromhydroxyd (entspr. 0.1595 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) gaben 12.3 ccm Sauerstoff ( $23^\circ$ , 745 mm).

Versuch Nr. 3 bei  $340^\circ$ . 0.4104 g Chromhydroxyd (entspr. 0.2654 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) gaben 21.2 ccm Sauerstoff ( $23^\circ$ , 745 mm).

$\frac{1}{1000}$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ber. 11.1 ccm. Gef. ( $0^\circ$ , 760 mm) 11.4, 10.6, 11.0; Mittel 11.0.

Man sieht aus den erhaltenen Zahlen, dass bei diesen Versuchen, vom Wassergehalt abgesehen, reines Chromdioxid gewonnen wurde.

In dieser Versuchsreihe steigerte man bei der Darstellung die Temperatur bis auf  $515^\circ$ , indessen war schon bei  $380^\circ$  die Sauerstoffentwicklung nur schwach und sie blieb ganz aus, wenn man  $400^\circ$  überschritten hatte. Moissan giebt  $440^\circ$  als Versuchstemperatur an. Der Grad und die Schnelligkeit der Entwässerung des Hydroxydes spielen hierbei vielleicht eine Rolle. Geglühtes Chromoxyd reagirt nicht. Für die höheren Temperaturen benutzten wir einen Platinofen von Heräus, dessen Temperatur mit dem Pyrometer eingestellt wurde.

Das vorstehende analytische Verfahren hat den grossen Vorzug, dass es unabhängig ist vom Wassergehalt des Chromperoxydes, welches äusserst hygroskopisch ist.

Für die Darstellung hat sich das folgende Verfahren als das beste bewährt. Das Chromhydroxyd wurde in ein langhalsiges Kölbchen gebracht, welches man unter beständigem Einleiten von Sauerstoff oder Luft im Luftbade mehrere Stunden bei möglichst constanter Temperatur mit Hilfe eines Motors rotiren liess. Von den so erhaltenen Präparaten wurden Analysen in der Weise ausgeführt, dass man die

Substanz im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz trocknete, dann den Wassergehalt (a) durch Glühen und Auffangen im Chlorcalciumrohr, und gleichzeitig (b) Sauerstoff + Wasser durch Glühdifferenz bestimmte.

1. Darstellung bei 330°. a) 0.2559 g Peroxyd: 0.0162 g H<sub>2</sub>O, entspr. 6.3 pCt. b) 0.2938 g Peroxyd: 0.2508 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

2. Darstellung bei 340—345°. a) 0.2016 g Peroxyd: 0.0148 g H<sub>2</sub>O, entspr. 7.3 pCt. b) 0.2504 g Peroxyd: 0.2098 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

3. Darstellung bei 320°. a) 0.4319 g Peroxyd: 0.0230 g H<sub>2</sub>O, entspr. 5.3 pCt. b) 0.2642 g Peroxyd: 0.2256 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

CrO<sub>2</sub>. Ber.  $\frac{1}{2}$  O 9.5. Gef. (f. wasserfreie Sbst.) 9.4 (im Mittel) pCt.

Das Peroxyd enthält also stets mehrere Procente Wasser.

Eigenschaften. Chromdioxyd ist ein leichtes, sehr hygroskopisches Pulver von schwarzer Farbe. Es ist nicht besonders reaktionsfähig, erst beim Erhitzen auf schwache Rothglut giebt es seinen Sauerstoff vollständig ab unter Erglimmen und hinterlässt dann grünes Chromoxyd. Mit Salzsäure entwickelt es nur langsam Chlor. Auch von Jodwasserstoff wird es nur ganz allmählich reduziert. Von concentrirter Salpetersäure wird es in der Wärme gelöst; die Lösung enthält Chromsäure. Bei längerem Stehen erfolgt dies auch in der Kälte. Die Chromsäure bildet sich hier viel rascher als aus Chromhydroxyd. Beim Ueberleiten von Schwefligsäure in der Wärme entsteht Schwefelsäure. Die reine Substanz giebt an kaltes Wasser keine Chromsäure ab, erst beim Erwärmen mit Alkalien tritt sehr langsam Chromatbildung ein, die auf gleichzeitiger Oxydation und Reduction beruht. Eine deutliche Färbung mit kalten Alkalien oder Wasser erhielt man dann, wenn die Substanz bereits alkalisch reagirte, somit das Glas Alkali abgegeben hatte, durch welches schon während der Darstellung Alkalichromat entstanden war.

Die Auffassung der Substanz als Chromichromat, welche bei einigen Autoren wohl durch ihre Darstellung unreiner Producte aus Chromsäure veranlasst war, entbehrt somit jeder Begründung. Auch die Farbe ist ganz die eines Superoxydes.

Da das Chromdioxyd somit als ein sehr beständiger Körper charakterisirt ist, kann es nicht wohl identisch sein mit dem Peroxyd, welches als Primärproduct der Autoxydation des Chromoxyduls<sup>1)</sup> anzunehmen ist.

Vielmehr ist es wahrscheinlich, dass sich in letzterem Falle durch Anlagerung von O<sub>2</sub> ein Peroxyd, O:Cr.O.O.Cr:O, mit verketteten Sauerstoffatomen bildet, während das aus Chromhydroxyd bei höherer

<sup>1)</sup> Manchot u. Glaser, Zeitschr. für anorgan. Chem. 27, 431 [1901]; Manchot u. Wilhelms, Ann. d. Chem. 325, 126 [1902].

Temperatur dargestellte Peroxyd ein Derivat des vierwerthigen Chroms,  $O:Cr:O$ , ist, es sei denn, dass man letzterem die äusserst unwahrscheinliche Formel  $Cr \begin{matrix} \diagup O \\ \cdot \\ \diagdown O \end{matrix}$  mit zweiwerthigem Chrom geben wollte.

Die Entstehung des Ersteren wäre also durch die im Sauerstoffmolekül schon vorhandene Verkettung der Sauerstoffatome bedingt (vergl. die vorangehende Abhandlung), während für die Bildung des Dioxydes mit vierwerthigem Chrom eine Verkettung der Sauerstoffatome in dem einwirkenden Oxydationsmittel nicht erforderlich ist. Wichtig ist in dieser Hinsicht, dass auch durch Einwirkung von Stickoxyd das Chromoxyd in Peroxyd verwandelt wird.

Die Existenz der Substanz  $CrO_2$  ist weiter von Wichtigkeit für die früher aufgestellte Constitutionsformel der Chromsäure<sup>1)</sup>.

Man könnte gegen die Letztere einwenden, dass sich die Erscheinungen auch durch die Nichtexistenz von Verbindungen, in welchem Chrom vier- oder fünfwerthig ist, erklären liessen. Nun ist aber durch die Darstellung des Dioxydes  $CrO_2$  die Existenz des vierwerthigen Chroms bewiesen und zugleich hat sich ergeben, dass dasselbe keineswegs ein unbeständiger Körper ist.

Die Anschauung, dass die Verkettung der Sauerstoffatome ein wesentliches Moment für das Zustandekommen von Activirungserscheinungen in vielen Fällen ist, erhält durch die vorliegenden Untersuchungen eine wesentliche Stütze, zugleich tritt, wie das beim Heranziehen des Verkettungsbegriffes von vornherein zu erwarten ist, die Möglichkeit der Isomerie bei den Superoxyden in den Bereich der Erwägungen.

---

**556. Theodor Posner: Beiträge zur Kenntniss der ungesättigten Verbindungen. II. Ueber die Anlagerung von freiem Hydroxylamin an Zimmtsäure. Constitution und Derivate der  $\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -phenylpropionsäure.**

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingeg. am 9. October 1906; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In einer vorläufigen Mittheilung hatte ich vor einiger Zeit<sup>2)</sup> über die Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf ungesättigte Säuren berichtet. Bei der aus Zimmtsäure durch Anlagerung von Hydroxylamin an die Aethylenbindung entstehenden *Hydroxylamino- $\beta$ -phenylpropionsäure* hatte ich damals für die Hydroxylaminogruppe die  $\alpha$ -Stellung zum Carboxyl angenommen und zwar auf Grund folgen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 1352 [1906].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 4305 [1903].