

**109. Robert Schwarz und Gertrude Elstner: Über die Existenz der Perchromsäure,  $H_3CrO_8 + 2 H_2O$ .**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 4. Februar 1936.)

Vor einigen Jahren haben wir festgestellt, daß die blaue Chromverbindung, welche bei der bekannten Nachweis-Reaktion auf Chrom aus Chromat und Hydroperoxyd in saurer Lösung entsteht, ein Peroxyd der Formel  $CrO_5$  mit 6-wertigem Chrom ist<sup>1)</sup>. Hiermit wurde die frühere Auffassung, wonach eine Perchromsäure der Formel  $HCrO_5$  mit 7-wertigem Chrom existieren sollte, hinfällig. Abgesehen von dieser vermeintlichen Perchromsäure findet sich nun in der Literatur noch eine zweite, als Perchromsäure bezeichnete Substanz, nämlich die von E. H. Riesenfeld und W. Mau<sup>2)</sup> beschriebene Verbindung  $H_3CrO_8 \cdot 2 H_2O$ . E. H. Riesenfeld<sup>3)</sup> vertritt die Auffassung, daß die bekannte analytische Reaktion nicht auf der Bildung von  $CrO_5$ , sondern auf der von  $H_3CrO_8 \cdot 2 H_2O$  beruhe. Diese Ansicht ist nach unserer Meinung irrig. Die Untersuchung der blauen ätherischen Lösung ergab einwandfrei das Vorliegen des Chrompentoxyds und keine Anhaltspunkte für die Säure  $H_3CrO_8 \cdot 2 H_2O$ . Es erschien uns aber trotzdem nicht ohne Interesse, dieser Frage nachzugehen und eine erneute Untersuchung über das Wesen der von Riesenfeld und Mau beschriebenen Überchromsäure  $H_3CrO_8 \cdot 2 H_2O$  anzustellen. Die Existenz, die Zusammensetzung und das Verhalten dieser Säure erscheint in mancher Hinsicht absonderlich.

Auffallend ist zunächst ihre blaue Farbe, die im Widerspruch mit den roten Perchromaten vom Typus  $Me_3CrO_8$  steht, bemerkenswert ist ferner, daß sich aus diesen roten Perchromaten die zugrundeliegende blaue Säure nicht in Freiheit setzen läßt, besonders merkwürdig aber ist der Gehalt der Säure an Hydratwasser, da sie in methylätherischer Lösung aus Chromsäureanhydrid und 98-proz. Hydroperoxyd entsteht.

Wir haben, um das Endergebnis unserer Untersuchung vorweg zu nehmen, festgestellt, daß die Verbindung  $H_3CrO_8 \cdot 2 H_2O$  nicht existiert. Es entsteht zwar unter den von Riesenfeld und Mau angegebenen Bedingungen eine blaue, feste Verbindung (sie ist sogar durchgehend in schönen Krystallen nicht nur als „teilweise krystalline, dunkelblaue Masse“ zu erhalten), diese hat aber keineswegs die angegebene Formel, sondern erweist sich als ein Methylätherat des Chrompentoxyds. Sie hat die Zusammensetzung  $CrO_5 \cdot C_2H_6O$  und kommt in der methylätherischen Lösung dadurch zustande, daß das primär aus Chromtrioxyd und Hydroperoxyd gebildete  $CrO_5$  infolge seines koordinativ ungesättigten Charakters — in ganz ähnlicher Weise wie es mit der Koordinations-Zahl 4 ein Mol Pyridin anlagert — 1 Mol Methyläther zu einem 4-zähligen Komplex addiert.

Die Verbindung bildet tief-dunkelblaue Nadeln, ist bei Temperaturen unter  $-50^\circ$  beständig, zersetzt sich aber bei Temperatur-Steigerung bei etwa  $-30^\circ$  mit enormer Heftigkeit unter Explosion. Sie ist lediglich in feuchtem Zustande einigermaßen ungefährlich zu handhaben. Wenn Riesenfeld und Mau die Verbindung zum Zwecke einer Wasser-Bestimmung erwärmen konnten,

<sup>1)</sup> R. Schwarz u. H. Giese, B. **65**, 871 [1932].

<sup>2)</sup> E. H. Riesenfeld u. W. Mau, B. **47**, 548 [1914].

<sup>3)</sup> E. H. Riesenfeld, Lehrb. d. anorgan Chemie, S. 516 [1934]; Anorgan.-chem. Praktikum, 12. Aufl., S. 164.

so beweist dies nach unseren Erfahrungen nur, daß sie die Verbindung nicht in trockner, analysenreiner Form in Händen gehabt haben. Nach der von diesen Autoren angegebenen Vorschrift ist es in der Tat unmöglich, die Verbindung in reiner Form darzustellen. Der Grund hierfür liegt in der großen Löslichkeit der „Überchromsäure“ in Methyläther und der damit verknüpften Unmöglichkeit, das bei der Darstellung angewandte, im Überschuß vorhandene Hydroperoxyd aus dem Niederschlag auszuwaschen, ohne daß dieser selbst in Lösung geht. Will man also überhaupt eine greifbare Menge Substanz in Händen behalten, muß der Auswasch-prozeß notwendigerweise oberflächlich und unvollkommen durchgeführt werden, und somit ist eine Gewähr für die Abwesenheit freien Hydroperoxyds nicht vorhanden. Die Feststellung des Verhältnisses Cr : Oa, auf die sich, abgesehen von dem vermeintlichen Wasser-Gehalt, die Formel  $H_3CrO_8$  stützt, kann daher nicht exakt durchgeführt werden. Dasselbe gilt für einen etwaigen Hydratwasser-Gehalt, eine Frage, die allerdings gegenstandslos wurde, als wir die Anwesenheit von gebundenem Methyläther feststellen konnten.

Die große Löslichkeit der Verbindung im Methyläther und ihre Zersetzlichkeit bei geringer Temperatur-Erhöhung macht eine Änderung der Darstellungs-Methode erforderlich. Die Methode ist so umzugestalten, daß die Substanz nach ihrer Bildung, Krystallisation und Trocknung anschließend in der gleichen Apparatur der Zersetzung und der Analyse unterworfen werden kann. Hierbei wird also Filtration, Auswaschen und Umfüllen vermieden.

Die zu unseren Versuchen verwendete Apparatur ist in Abbild. 1 wiedergegeben. Ihre Hauptteile sind das Reaktionsgefäß R, die Fallen  $F_1$  und  $F_2$ , der mit Kupferoxyd beschickte Verbrennungs-Ofen O und die Absorptions-Gefäße  $A_1$  und  $A_2$ . Der Kolben M dient zur Entwicklung des Methyläthers. Die Durchführung eines Versuches verläuft in folgender Weise: In R wird eine Probe fein zerriebenen, über Phosphorpentoxyd scharf getrockneten Chromtrioxyds eingewogen. Hierauf wird aus dem Tropftrichter  $T_1$  in das mit Wasser beschickte Gefäß M Methyläther-schwefelsäure einfließen gelassen und der entbundene gasförmige Methyläther in R durch Kühlung auf  $-80^\circ$  kondensiert. Das Chromtrioxyd verteilt sich im Äther mit brauner Farbe. Jetzt wird aus dem Tropftrichter  $T_2$  etwa 98-proz. Hydroperoxyd in das Reaktions-Gefäß gegeben, wobei die Flüssigkeit eine tiefblaue Färbung annimmt. Nachdem die Umsetzung restlos vollzogen ist, wozu man das Gemisch 1 Stde. sich selbst überläßt, wird die ganze Apparatur langsam evakuiert und dabei der in reichlichem Überschuß vorhandene Methyläther durch Kühlung der Falle  $F_1$  mit flüssiger Luft abdestilliert. Die Tension des Methyläthers bei  $-80^\circ$  reicht aus, um die Destillation zu Ende zu führen. Blindversuche zeigten, daß unter den gewählten Bedingungen die angewandte Menge Methyläther in 30 Min. abdestilliert ist. Mit dem Verschwinden des Lösungsmittels setzten sich an der Wand des Reaktions-Gefäßes mehr und mehr schöne, blaue Krystallnadeln ab. Nachdem schließlich die gesamte Substanz auskrystallisiert und der Methyläther abdestilliert ist, wird der Hahn  $H_1$  nach der Falle geschlossen und am Manometer beobachtet, ob noch ein durch freien Methyläther verursachter Dampfdruck vorhanden ist. Etwa noch auftretender Druck wird durch eine erneute Kondensation in Falle  $F_1$  beseitigt. Nach etwa 20—25 Min. ist diese Operation beendet und die Substanz ist vollständig trocken. Sie ist jetzt äußerst explosiv und darf in diesem Zustande keineswegs durch Erwärmen zersetzt



oxyd im Ofen O, das Kohlendioxyd wird im Natronkalkrohr aufgefangen und gewogen. An Hand der eingewogenen Menge Chromtrioxyds und der gefundenen Menge Kohlendioxyd läßt sich das Verhältnis von Chrom zu Methyläther in der blauen Verbindung ermitteln. Wie die Tabelle 1 zeigt, enthält die Verbindung auf 1 Cr 1 Mol. Methyläther gebunden, das selbst bei 5-stdg. Verweilen im Hochvakuum bei  $-80^{\circ}$  nicht abgegeben wird.

Es ergibt sich hieraus, daß bei der Umsetzung von  $\text{CrO}_3$  mit hochprozentigem Hydroperoxyd in Methyläther das Ätherat des Chrompentoxyds  $\text{CrO}_5 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$  gebildet wird, eine Verbindung, die bei tiefen Temperaturen stabil ist, keinen erkennbaren Dampfdruck besitzt und dank ihres Charakters als gemischte peroxydisch-organische Verbindung bei Temperaturen oberhalb  $-30^{\circ}$  mit enormer Brisanz zerfällt.

Die von Riesenfeld und Mau angegebene Formel  $\text{H}_3\text{CrO}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  stützt sich auf den bei der Verbrennung gefundenen Wert für Wasser, wovon etwas über 3 Mole auf 1 Chrom gefunden wurden. Dieses Wasser wird, wie sich jetzt leicht erklären läßt, von dem Methylätherat bei dessen Zersetzung gebildet, wobei auf 1 Mol der Verbindung 3 Mole Wasser entstehen.

Zu den in Tabelle 1 wiedergegebenen Versuchsdaten ist noch folgendes zu bemerken: Es ist dringend davor zu warnen, die Versuche mit Mengen von  $\text{CrO}_3$ , die 0.1 g überschreiten, durchzuführen, da bei einer etwa eintretenden Explosion sonst bedeutende Schäden auftreten können. Das Reaktions-Gefäß muß bis zur Zersetzung der Substanz mit einem Drahtkorb geschützt werden. — Vom Hydroperoxyd, dessen jeweiliger Prozentgehalt in Spalte 3 angegeben ist, wurde stets 1 ccm verwendet. Von diesem gelangte etwa die Hälfte zur eigentlichen Umsetzung, während der Rest in dem Rohr des Tropftrichters hängen blieb. Das Mol-Verhältnis von Chromtrioxyd zu Hydroperoxyd beläuft sich unter diesen Bedingungen etwa auf 1:20. Das in Spalte 6 angegebene Verhältnis von Chrom zu Methyläther weicht in einigen Fällen von den Werten 1:1 nach unten ab. Diese zu tief liegenden Werte sind vor allem dadurch bedingt, daß beim Abpumpen des Methyläthers gelegentlich ein kleiner Teil der Lösung an die obere Wand des Reaktionskolbens verspritzt und sich dort durch Erwärmung zersetzte, bevor die Analyse der Substanz begonnen wurde.

Was den von Riesenfeld und Mau angegebenen zweiten Weg<sup>5)</sup> zur Darstellung der „Perchromsäure“ angeht, wonach ohne Verwendung von Äther als Lösungsmittel Chromylchlorid und Hydroperoxyd ungesetzt wird, so haben wir bei Wiederholung dieser Versuche folgende Beobachtungen gemacht: Das Chromylchlorid verschwindet auch bei Anwendung eines großen Überschusses an Hydroperoxyd niemals vollständig. Wenn man das Reaktionsgemisch in flüssiger Luft einfriert, kann man die roten Tröpfchen des Chromylchlorids gut erkennen. Auch bei Aceton-Kohlensäure-Kühlung sieht man sie auf der flüssigen blauen Masse schwimmen. Die Reaktion, von Riesenfeld und Mau formuliert nach  $2 \text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_{13} + 4 \text{HCl} + 5 \text{H}_2\text{O}$ , oder nach unserer Auffassung  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CrO}_5 + 2 \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  scheint demnach reversibel zu sein. Diese Annahme wird auch durch eine quantitative Analyse des Reaktions-Gemisches ge-

<sup>5)</sup> Dieser Weg lehnt sich an das von D'Ans und Friedrich, B. 43, 1880 [1910], gefundene Verfahren an, bei dem Säure-chloride mit Hydroperoxyd zu Peroxy-säuren umgesetzt werden (Darstellung der Monosulfopersäure und der Überschwefelsäure aus Chlor-sulfonsäure).

stützt. Gießt man es nämlich in Kalilauge und bestimmt das Verhältnis Cr : Cl, so findet man dies zu 1 : 2. Der bei der Umsetzung entstehende Chlorwasserstoff entweicht also nicht, sondern bleibt im Reaktions-Gemisch<sup>6)</sup>. Möglicherweise wird er koordinativ an CrO<sub>3</sub> angelagert. Mit der genauen Untersuchung des bei dieser Reaktion entstehenden Gemisches haben wir uns nicht beschäftigt. Wir halten es für aussichtslos, in der von Riesenfeld und Mau angegebenen Weise ein definiertes Produkt zu erhalten, da ein sauberes Auswaschen mit Äther des in Form einer blauen Schmiere vorliegenden Produktes uns nicht möglich war.

An den Vorarbeiten für diese Untersuchung beteiligte sich Hr. Dr. H. Giese, dem hierfür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Tabelle 1.

Vers. Nr.	CrO <sub>3</sub> g	Konzentrat. des angew. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Gew.-%	Verweilen d. trocknen Verbindung im Vakuum in Stdn.	Gefund. Menge CO <sub>2</sub>	Verhältnis Cr : (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O
1	0.0947	98	1	0.0743	1 : 0.89
2	0.0905	93	1½	0.0908	1 : 1.14
3	0.1017	97	2	0.0725	1 : 0.82
4	0.0871	98	2	0.0696	1 : 0.91
5	0.1121	93	3½	0.1047	1 : 1.06
6	0.0930	96	4	0.0932	1 : 1.14
7	0.0872	95	5	0.0833	1 : 1.09
8	0.1198	99	5	0.1073	1 : 1.02

### 110. Robert Schwarz und Martin Schmeisser: Beiträge zur Chemie des Germaniums, XVI. Mitteil.: Über das Phenyl-germanium.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 7. Februar 1936.)

Vor einigen Jahren berichtete der eine von uns in einer Mitteilung über organische Verbindungen des Germaniums u. a. über eine Verbindung der Zusammensetzung GeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, das Phenyl-germanium<sup>1)</sup>. Molekulargewichts-Bestimmungen hatten ergeben, daß dieser Körper hexamer ist, und es wurde damals angenommen, daß hier möglicherweise eine „aromatische“ Germaniumverbindung vorläge.

In der vorliegenden Arbeit setzten wir uns das Ziel, die noch fragliche Konstitution des hexameren Phenyl-germaniums zu klären, die Darstellungsbedingungen der Ausgangsstoffe, insbesondere des Phenyl-germaniumtrichlorids, zu verbessern, die dem Phenyl-germanium analogen Verbindungen der Elemente der vierten Gruppe zu studieren und diese zu einer vergleichenden Betrachtung heranzuziehen.

<sup>6)</sup> Die Reaktion verläuft also in anderer Weise als die von D'Ans und Friedrich beschriebene Bildung der Sulfomonopersäure und der Überschwefelsäure, bei deren Entstehung aus Chlor-sulfonsäure nach Angabe dieser Autoren sofort HCl-Entwicklung einsetzt.

<sup>1)</sup> Schwarz u. Lewinsohn, B. **64**, 2352 [1931].