

## 195. Franz Hein und G. Bähr\*): Zum thermischen Abbau des Tetraphenylchromjodids im Hochvakuum

[Aus dem Institut für anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena und dem Institut für anorganische Chemie der Universität Greifswald]

(Eingegangen am 14. Juni 1953)

Tetraphenylchromjodid verhält sich beim Erhitzen i. Hochvak. verschieden, je nach dem Alter des Präparats und der angewandten Temperatur; von Einfluß ist auch die Anwesenheit von Mindestmengen gewisser Fremdstoffen. Hochrein und frisch sublimiert es unverändert; Alter bzw. Katalysatoren bewirken entweder langsamen Abbau, wobei nebenher z.Tl. sehr jodarme chromorganische Sublimata auftreten, oder rasche Zersetzung, die außer Diphenyl Gemische von Chromjodiden und Chromcarbid liefert. Zur Deutung der verschiedenen Abbauprodukte mußte die vorübergehende Bildung von Chrom(I)-jodid, etwa gemäß der Gleichung  $(C_6H_5)_4CrJ \rightarrow 2C_6H_5 \cdot C_6H_5 + CrJ$ , angenommen werden, eine Auffassung, die sehr gestützt wurde durch den Nachweis der Chrom(I)-Stufe bei der analogen photochemischen Zersetzung i. Ggw. von  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl, womit das  $[(Dipy)_3Cr]J_1$  gebildet wurde (mit S. Herzog).

Unsere Versuche mit H. Pauling<sup>1)</sup> hatten erkennen lassen, daß der thermische Abbau der Tetraphenylchromhalogenide unter den eingehaltenen Temperaturbedingungen auch bei reichlicher Diphenyl-Abspaltung nicht gemäß  $(C_6H_5)_4CrX \rightarrow 2C_6H_5 \cdot C_6H_5 + CrX$  zu Chrom(I)-Salzen führte, da offensichtlich Folgereaktionen den primären Zersetzungsrückstand veränderten. Außerdem hatten wir Anzeichen dafür beobachtet, daß der Ablauf der Zersetzungsreaktion u. a. auch von der Vorgeschichte des Tetraphenylchromhalogenides abhängt. In dem Bestreben, unter möglichst milden und definierten Bedingungen den Abbau durchzuführen und so unter weitgehender Vermeidung von Neben- und Folgereaktionen zu einheitlichen Produkten zu gelangen, nahmen wir daher die Versuche wieder auf. Das angestrebte Ziel wurde dabei nun allerdings auch nicht erreicht, indessen wurden verschiedene sehr bemerkenswerte Feststellungen gemacht, die ein bezeichnendes Licht auf die Chemie der Organochrom-Verbindungen werfen und daher eine Veröffentlichung wünschenswert erscheinen lassen.

Die Ergebnisse der mannigfaltigen Versuche waren recht verschiedenartig und wichen in wesentlichen Punkten öfters von den Beobachtungen ab, die mit H. Pauling gemacht worden waren. Es sind das in erster Linie das Auftreten von chromorganischem Sublimat während der thermischen Behandlung und von freiem Jod beim Versetzen des Abbaurückstandes mit Wasser. Die Ursachen hierfür sind einmal in den milderen Temperaturbedingungen, zum anderen aber offensichtlich auch in dem Alter der verwandten Präparate zu erblicken. Eine Reihe von Ansätzen galt der Untersuchung katalytischer Einflüsse, wobei zwar keine endgültige Klärung, aber verschiedene bemerkenswerte Feststellungen erzielt wurden.

\*) Herrn Professor Dr. E. Weitz zum 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>1)</sup> Vergl. H. Pauling, Dissertat. Leipzig, 1930; Z. anorg. allg. Chem. **273**, 209 [1953].

Nach Art und Weise des Verlaufs der Abbauprobe läßt sich folgende Einteilung treffen:

1.) Ausgesprochen langsamer Abbau, gekennzeichnet durch Auftreten eines chromorganischen Sublimates bei allmählicher Abspaltung von Diphenyl und Erhaltung des gesamten Jods in gebundener Form.

2.) Betont rascher, stoßartiger Abbau unter z.Tl. geradezu stürmischer Abspaltung von Diphenyl bei meist gleichzeitiger Abgabe von elementarem Jod. Zur Bildung eines chromorganischen Sublimates kommt es hierbei wie bei den Versuchen mit H. Pauling gar nicht erst.

3.) Abbau findet überhaupt nicht oder nur in unbestimmbar geringem Umfang statt, wohl aber konnte das Auftreten eines chromorganischen Sublimates beobachtet werden, das dann lediglich aus unzersetztem Tetraphenylchromjodid bestand.

Thermischer Abbau von Tetraphenylchromjodid unter alleiniger und vollständiger Abspaltung von Diphenyl wurde unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen in keinem einzigen Fall beobachtet, und auch durch geringe Zusätze von NaOH, SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt, Pd, Hg, Ag und Se ließ sich der Abbauprozess nicht in diese Richtung leiten.

Bei den an den Zersetzungsprodukten des langsamen Abbautyps ausgeführten Analysen ergab sich bei einer einzigen Abweichung übereinstimmend folgendes Bild: Im Abbaurückstand befinden sich in Übereinstimmung mit den früheren Befunden im wesentlichen nur zwei Bestandteile, nämlich eine wasserlösliche Chrom-Jod-Verbindung und ein wasserunlöslicher, halogenfreier, aber chromhaltiger Rest. Beim Lösen der Chromjodid-Verbindung wurde nun aber stets das Auftreten von freiem Jod beobachtet, was in einem Fall sogar verpuffungsartig erfolgte.

Die Bindung des Jods am Chrom kann demnach nicht sehr fest sein, obgleich sie immerhin fest genug ist, um einer „Temperatur“ im Hochvakuum bei 100–120° standzuhalten. Steigert man, wie dies bei einigen orientierenden Versuchen geschah, die Temperatur weiter, und zwar bis gegen 200°, so findet bei der dann erfolgenden durchgreifenden Zersetzung regelmäßig auch Entbindung von elementarem Jod statt. Die Mitwirkung von Sauerstoff infolge Undichtigkeiten der Apparatur war dabei völlig ausgeschlossen.

Bei dem Versuch, diese merkwürdige Jodabgabe zu deuten, muß man sich daran erinnern, daß unter den genannten Bedingungen nach unseren eigenen Beobachtungen und auch nach den Feststellungen mit Frau I. Wintner-Hölder<sup>2)</sup> Chrom(II)-jodid als Quelle wegen seiner sehr niedrigen Jodtension völlig ausscheidet, was erst recht für u.U. entstandenes und noch gegenwärtiges Chrom(I)-jodid zutrifft. Unseres Erachtens gibt es nur eine Erklärungsmöglichkeit für das Auftreten von freiem Jod, nämlich anzunehmen, daß im Laufe des Abbaus sich auch Chrom(III)-jodid gebildet hat. Diese Auffassung drängt sich auch auf bei der Betrachtung des Ergebnisses der quantitativen Analyse des wasserlöslichen Rückstandsanteiles, die in den diesbezüglichen Fällen eindeutig auf ein Atomverhältnis Cr : J = 1 : 3 hinweist. Chrom(III)-

<sup>2)</sup> Dissertat. Leipzig, 1931.

jodid besitzt bei den erwähnten Temperaturen schon einen merklichen Jod-Dampfdruck und außerdem ist es tiefschwarz, was gut zu der gleichen Farbe des Abbaurückstandes paßt. Auch die Jod-Entwicklung mit Wasser widerspricht nicht dieser Ansicht, denn wasserfreie Jodide 3-wertiger Metalle hydratisieren sich sehr energisch, was beim Aluminiumtrijodid z.B. mitunter geradezu explosionsartig vor sich geht. Daß bei der starken, hierbei stattfindenden Wärme-Entwicklung örtlich Temperaturen erreicht werden, die zur Zersetzung des hydrolytisch gebildeten Jodwasserstoffs und damit zur Entbindung freien Jods führen, liegt nach allem auf der Hand.

Selbstverständlich erhebt sich angesichts dieser Schlußfolgerung die Frage, wie es während des Abbaus zur Bildung von Chrom(III)-jodid gekommen sein kann. Vor Beantwortung dieser Frage erscheint es nützlich, zuerst noch die Beschaffenheit der chromorganischen Sublimate zu betrachten, die bei verschiedenen Versuchen beobachtet werden konnten. Es zeigte sich, daß diese Sublimate, die nicht nur durch eine viel geringere Flüchtigkeit, sondern vor allem auch durch die den meisten Chromorgano-Verbindungen eigentümliche orangerote Farbe ohne weiteres vom Diphenyl unterschieden werden können, wechselnde Zusammensetzung besaßen und nur in den Fällen, wo keine merkliche Zersetzung stattfand (Fall 3), wie schon betont, lediglich aus unverändertem Tetraphenylchromjodid bestanden. Dies ist bereits an sich ein wichtiger Befund, da er erkennen läßt, daß das Tetraphenylchromjodid selbst schon einen merklichen Dampfdruck bei der betreffenden verhältnismäßig niedrigen Temperatur besitzt und sich somit auch in dieser Beziehung als ein Pseudosalz dokumentiert, was seit langem aus seinem ungewöhnlichen Lösungsverhalten geschlossen wurde<sup>3)</sup>. Weiter ergibt sich daraus, daß das Tetraphenylchromjodid wirklich in so reinem Zustand erhalten werden kann, daß bei Einhaltung der sonstigen Vorsichtsmaßnahmen die Neigung zum Zerfall weitgehendst zurücktritt.

Die chromorganischen Sublimate, die sonst beobachtet wurden, traten nur bei den langsam erfolgenden Abbaureaktionen auf und besaßen eine uneinheitliche und wechselnde Zusammensetzung. Stets aber enthielten sie neben organischen Stoffen (Phenylgruppen) Chrom und Jod, und zwar entweder angenähert im Atomverhältnis 1 : 1, oder daran gemessen mehr Chrom und weniger Jod. In einem Fall, der wegen genügender Sublimatmenge für die analytische Untersuchung nicht ungünstig lag, wurde allerdings ein so geringer Jodgehalt gefunden, daß sich für das Atomverhältnis Cr : J nur der Wert 1 : 0.10 berechnete.

Diese Feststellung erscheint sehr bemerkenswert und aufschlußreich, da sie erkennen läßt, daß vor der Sublimation ein erheblicher Teil des Organochromjodids entjodet worden ist und demgemäß die Verflüchtigung sich auf eine jodfreie chromorganische Substanz erstreckte. Bezüglich des Verbleibes des fehlenden Jods ist zu betonen, daß es bei diesen Versuchen nicht etwa in elementarer Form absublimierte, sondern im Abbaurückstand aufgefunden wurde.

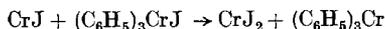
<sup>3)</sup> Unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Chloroform.

Die Analysendaten gestatten auch Überlegungen bezüglich der Natur des jodfreien chromorganischen Sublimat-Anteiles. Macht man nämlich die Annahme, daß der geringe jodhaltige Anteil aus Triphenylchromjodid bestanden hat, was auf Grund der Feststellungen mit H. Pauling durchaus möglich erscheint<sup>4</sup>), so würde nach Abzug des zugehörigen Chrom-Anteiles vom gesamten im Sublimat gefundenen Chrom der jodfreie chromorganische Sublimat-Anteil eine Deutung als Triphenylchrom ( $(C_6H_5)_3Cr$  gestatten (für  $(C_6H_5)_3Cr$  ber. Cr 18.37 %, gef. Cr 18.67 %).

In einem anderen Fall, wo im Sublimat für Chrom und Jod das Atomverhältnis nahezu = 1 : 0.75 gefunden wurde, errechneten sich für ein entsprechendes Gemisch von  $(C_6H_5)_3Cr$  und  $(C_6H_5)_3CrJ$  (Mol.-Verhältnis 1 : 3) folgende Werte: ber. 13.8 % Cr und 25.2 % J, gef. 13.2 % Cr und 24.3 % J.

Die Übereinstimmung zwischen Versuchsergebnis und Rechnung ist z.Tl. überraschend, und es erhebt sich naturgemäß die Frage, wie die Bildung des Triphenylchroms im einzelnen zustande gekommen sein mag. Unter Berücksichtigung aller Beobachtungen und Erscheinungen läßt sich nun hierfür eine Vorstellung entwickeln, die gleichzeitig auch die oben aufgeworfene Frage nach der Entstehung des Chrom(III)-jodids zu beantworten gestattet.

Wir gehen hierzu aus von dem schon erwähnten Befund, daß das Tetraphenylchromjodid bei mäßiger Erwärmung zunächst nur eine Phenylgruppe unter Diphenyl-Bildung abspalten kann und dabei in das Triphenylchromjodid übergeht. Es läßt sich nun annehmen, daß dieses Triphenylchromjodid bei weiterem Erhitzen an irgendeinem besonders aktiven Teil auch die anderen Phenylgruppen verliert und dabei schließlich in das Chrom(I)-jodid übergeht. Dieses nascierende Chrom(I)-jodid braucht nun nicht nur eine Disproportionierung zu erleiden, deren Annahme bei der Deutung der mit H. Pauling beobachteten Tatsachen notwendig war, sondern scheint bei genügend langer Berührung mit in unmittelbarer Nachbarschaft noch reichlich vorhandenem Triphenylchromjodid auch den Ausgangspunkt anderer Folgeprozesse zu bilden. Der Grund hierfür dürfte darin zu suchen sein, daß es zweifellos eine starke Reduktionskraft besitzt, während auf der anderen Seite das Triphenylchrom ebenso wie das Tetraphenylchrom ein verhältnismäßig edles Verhalten zeigt und daher schon bei gelinder Reduktion aus seinen salzartigen Verbindungen entbunden werden kann<sup>5</sup>). Es wird also örtlich zu folgender Reaktion kommen:

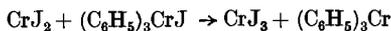


Während nun das so gebildete Triphenylchrom unter den oben genannten Versuchsbedingungen u. a. absublimieren kann, stehen dem gleichzeitig entstandenen Chrom(II)-jodid ebenfalls verschiedene Möglichkeiten zum Weiterreagieren offen, je nachdem, was ihm gerade am nächsten liegt. Mit Chrom(I)-

<sup>4</sup>) Es wurde damals beobachtet, daß unter vorsichtigeren Bedingungen die Diphenyl-Abspaltung gelegentlich zuerst zum Triphenylchromjodid führt (vergl. Fr. Hein u. H. Pauling †, Z. anorg. allg. Chem. 273, 214 [1953]).

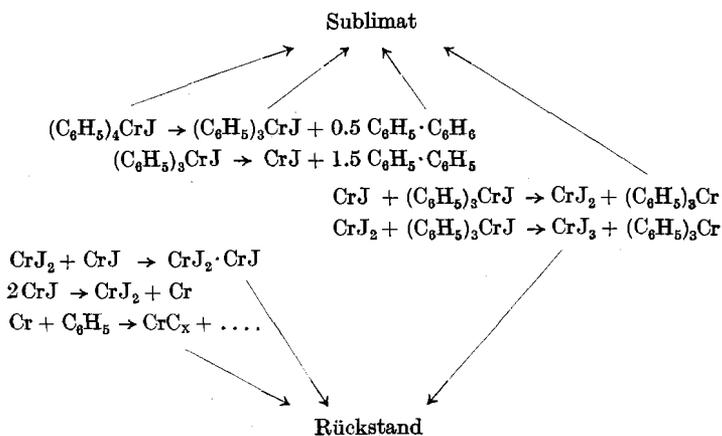
<sup>5</sup>) Der edle Charakter ergibt sich einerseits aus der niedrigen Zersetzungsspannung der Salze (vergl. E. Markert, Dissertat. Leipzig, 1929) und andererseits aus der leichten Reduzierbarkeit z.B. des Triphenylchromjodids mit Blei bzw. sogar Quecksilber.

jodid kann es, wie schon mit H. Pauling beobachtet wurde, zu  $\text{CrJ} \cdot \text{CrJ}_2 = \text{Cr}_2\text{J}_3$  zusammentreten, das auch von uns wieder in einem Fall im wasserlöslichen Anteil des Abbaurückstandes gefunden wurde. Bei der hohen Neigung des Chrom(II)-Ions, durch Abgabe eines Elektrons in das Chrom(III)-Ion überzugehen, dürfte aber auch das Chrom(II)-jodid in der Lage sein, auf benachbartes Triphenylchromjodid reduzierend zu wirken, wobei nun neben weiterem Triphenylchrom das oben diskutierte Chrom(III)-jodid entsteht:



Es erscheint natürlich durchaus denkbar, daß ein mehr oder weniger großer Anteil des entbundenen Triphenylchroms der Zersetzung unterliegt, bevor er zur Sublimation gelangt, wobei außer Diphenyl und anderen organischen Produkten sich wiederum ein Chromcarbid bilden kann. Das Ausmaß dieser Zersetzungsreaktion wird zweifellos auch von der Höhe der Abbautemperatur abhängen.

Die Abbaureaktionen vom langsamen Zerfallstyp lassen sich alles in allem etwa in folgendem Schema zusammenfassen:



Die in diesem Schema zusammengefaßte Deutung der vielgestaltigen und verwickelten Ergebnisse der Abbauersuche trägt einerseits den bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiet der chromorganischen Verbindungen Rechnung und ermöglicht andererseits die vorliegenden Befunde zusammen mit den z.Tl. nicht unerheblich andersartigen Beobachtungen mit H. Pauling unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt zu betrachten. Offensichtlich besteht die Neigung, je nach den Einflüssen bis jetzt noch nicht erkannter Faktoren, von den diskutierten Reaktionen die eine oder die andere Gruppe mehr zu bevorzugen.

Damit dürfte es zusammenhängen, daß bei mehreren Versuchen im wasserlöslichen Rückstandsanteil  $\text{CrJ}_3$  aufgefunden wurde, während sonst statt dessen ebenso wie bei den Untersuchungen mit H. Pauling im gleichen Anteil die Kombination  $\text{CrJ} \cdot \text{CrJ}_2$  angetroffen wurde. Die Bevorzugung der letztgenannten Richtung scheint mit einem Zustand des Tetra- bzw. Triphenylchromjodids zusammenzuhängen, bei dem die Abspaltung der Phenylgruppen –

wahrscheinlich über freie Radikale – leicht und schnell vollständig erfolgt, so daß dann oft keine Gelegenheit zur Bildung chromorganischer Sublimat mehr bleibt<sup>6)</sup>). Aufs Ganze gesehen besitzt die entwickelte Vorstellung den Vorteil, daß sie das Woher der mannigfaltigen beobachteten Abbauprodukte unter Zugrundelegung einfacher und möglicher Reaktionswege zu beantworten gestattet, auch wenn sie noch nicht in allen Einzelheiten genügend gesichert erscheint.

Noch nicht geklärt ist – wie schon eingangs erwähnt – die Frage, weshalb in einer Reihe von Fällen überhaupt ein Abbau erfolgte, während in anderen Versuchen jede Zersetzung ausblieb und ausschließlich Sublimation des Ausgangsproduktes eintrat. Die ursprüngliche Vermutung, daß hier katalytische Effekte im Spiel sind, scheint nur bedingt zuzutreffen. Öfters war beobachtet worden, daß bei Verwendung von Glas die Zersetzung an der Gefäßwand einsetzte, während die Benutzung von Quarz-Einsätzen das Ausbleiben der Abbauerscheinungen zur Folge hatte. Die hiernach naheliegende Annahme, daß das Alkali des Glases für die Auslösung und Beschleunigung der Zersetzung verantwortlich zu machen sei, bestätigte sich aber nicht. Gesonderte Versuche, bei denen Natriumhydroxyd in steigenden Mengen (1  $\gamma$  bis 1 mg auf etwa 0.3 g  $(C_6H_5)_4CrJ$ ) zugesetzt wurde, ergaben auch bei längerem Tempern keinen nennenswerten Gewichtsverlust<sup>7)</sup>). Wenn überhaupt, kann sonach höchstens dem Glas<sup>8)</sup> an sich eine katalytische Wirkung zukommen.

In diesem Zusammenhang legten wir uns auch die Frage vor, ob nicht die erhöhte Zerfallsbereitschaft älterer Präparate damit zusammenhängen könnte, daß bei Berührung mit Luft über Sauerstoff-Adsorbate unter dem Einfluß der thermischen Behandlung spurenweise Oxydationsprodukte von der Art der Chromoxyde entstehen, die dann als Katalysatoren der Zersetzung wirken. Auf Grund dieser Überlegung führten wir auch verschiedene Versuche durch, bei denen das Tetraphenylchromjodid dadurch mit geringen Mengen von Chromoxyd infiziert wurde, daß seiner methylalkoholischen Lösung vor dem Abdunsten des Methanols dosierte Mengen von Ammoniumchromat zugesetzt wurden, bei dessen thermischer Oxydoreduktion naszierendes Chromoxyd zur Wirkung gelangen konnte. Dabei zeigte sich, daß erst bei solchen Zusätzen, die 1 mg Chromoxyd und mehr auf etwa 0.3 g  $(C_6H_5)_4CrJ$  lieferten, eine merkliche Begünstigung des thermischen Abbaus zu beobachten war. Da darunterliegende Mengen unwirksam sind, dürfte die erwähnte stärkere Abbau-Neigung gealterter  $(C_6H_5)_4CrJ$ -Präparate andere Ursachen haben.

Versuche, die katalytischen Fähigkeiten des Platins auszunutzen, führten zu der überraschenden Feststellung, daß dieses sogar in Mengen von über 1 mg auf etwa 0.3 g  $(C_6H_5)_4CrJ$  unwirksam war. Zwecks geeigneter Verteilung und Ausscheidung wurde es als Platinchlorwasserstoffsäure der Methanol-Lösung des Tetraphenylchromjodids zugesetzt. Wegen der Säureempfindlichkeit der Organochrom-Verbindungen wurde aber zuvor eine der Platin-Verbindung äquimolare Menge von Natriumsilicat zugegeben. Dabei ließen wir uns auch von dem Gedanken leiten, daß die zunächst dispers ausgeschiedene Kieselsäure einen geeigneten Träger für das Platin abgeben würde. Die Überführung des Platins in den metallischen Zustand erfolgte teils erst durch die thermische Behandlung, teils wurde die Reduktion schon vorher durch Hydrazinzusatz bewirkt.

Angesichts der Wirkungslosigkeit des Platins war es interessant, daß das ihm verwandte Palladium deutlich beschleunigend wirkte, wenn es in Form von  $Na_2[PdCl_4]$  eingesetzt wurde, während der Zusatz als Metall-Sol ohne Einfluß war. Zur Vermeidung von Nebeneffekten wurde auch hier Natriumsilicat gleichzeitig zugegeben. Die Reduktion erfolgte mit Hydrazin. Notwendig für einen positiven Effekt waren ebenfalls Mengen, die sich mindestens in der Größenordnung von 1 mg bewegten.

<sup>6)</sup> Versuche mit H. Pauling, vergl. Fußn. <sup>1)</sup>).

<sup>7)</sup> Alle „Katalyse“-Versuche wurden nur in Quarzgefäßen durchgeführt.

<sup>8)</sup> Thüringer Glas.

Ähnlich wie das Palladium verhielt sich auch das Silber, falls es in entsprechenden Mengen verwendet wurde und die Überführung in das Metall durch Hydrazin i. Ggw. des Tetraphenylchromjodides (gelöst in Methanol) erfolgte<sup>9)</sup>. Im Gegensatz zum kolloiden Palladium war hier auch das Silber-Sol wirksam, das vor dem Zusatz durch Reduktion einer ammoniakalischen Silberoxyd-Lösung mit Hydrazin i. Ggw. von Gummi arabicum als Schutzkolloid bereitet worden war. Indessen war doch ein charakteristischer Unterschied, verglichen mit der Wirkung des Silbers an sich, festzustellen. Während dieses nämlich ebenso wie das Palladium und das mutmaßliche Chromoxyd einen raschen Abbauperlauf (Fall 2) herbeiführte, löste das Silber-Sol lediglich einen ausgesprochen langsamen Abbau (Fall 1) aus, in dessen Verlauf neben Diphenyl auch ein chromorganisches Sublimat auftrat.

Völlig wirkungslos erwies sich zum Unterschied vom Silber das Quecksilber, das auch als eventueller Katalysator erwogen werden mußte, da ja der Reaktionsraum der Abbau-Apparatur mit dem Quecksilbermanometer in Verbindung stand.

Ohne Einfluß war auch ein Selen-Zusatz, was im Hinblick auf die bekannten Radikalfänger-Eigenschaften dieses Elementes vielleicht nicht unbeachtet bleiben dürfte, wenn man sich mit der Kinetik unserer Abbaureaktion zu befassen versucht<sup>10)</sup>.

Faßt man das Ergebnis dieser „Katalyse“-Versuche zusammen, so erscheint es durchaus möglich, die thermische Zersetzung des Tetraphenylchromjodids durch geeignete Kontakte auszulösen und zu beschleunigen. Was aber das unterschiedliche Verhalten des reinen Tetraphenylchromjodids anbelangt, so läßt sich dafür noch kein bestimmter Katalysator als Ursache angeben<sup>11)</sup>. Mit Sicherheit läßt sich nur sagen, daß hier das Alter der Präparate maßgeblich sein muß. Dies wird sehr eindrucksvoll dargetan durch die Beobachtung, daß Proben derselben Substanz, die frisch bereitet höchstens unzersetzt sublimierte, nach monatelanger Lagerung i. Vak. bei Bedingungen, die sich für die Konservierung von Organochrom-Verbindungen als besonders günstig erwiesen hatten<sup>12)</sup>, bei der thermischen Behandlung i. Hochvak. die Erscheinungen des langsamen Abbaus zeigten. Welcher Art allerdings die Veränderungen sind, die dieses Altern ausmachen, läßt sich noch nicht recht angeben. Einen Hinweis gibt vielleicht die immer wieder gemachte Beobachtung, daß derartige ältere Präparate trotz aller Vorsichtsmaßnahmen während der Aufbewahrung leicht einen schwachen Geruch nach Diphenyl aufweisen. Dies deutet auf eine Bereitschaft zur homolytischen Spaltung schon bei gewöhnlicher Temperatur hin, wobei zunächst Phenyl-Radikale auftreten werden, die anschließend auf benachbarte Phenyl-Chrom-Bindungen „entphenylierend“ wirken können. Das Ergebnis wäre dann Diphenyl. Die Ursache dieser Spaltungsneigung dürfte vielleicht auf die Tatsache zurückgehen, daß an der Bindung der Phenylgruppen 3d-Elektronen des Chroms beteiligt sind, und außerdem ein unpaarbares Elektron je Tetraphenylchromjodid-Molekül zugegen ist<sup>13)</sup>. Günstig in dieser Richtung wird wohl auch der Umstand sein, daß der Gesamtelektronenverband dieser Pseudosalz-Molekeln demgemäß kein abgeschlossenes System von Edelgascharakter darstellt.

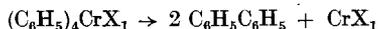
<sup>9)</sup> Die  $(C_6H_5)_4CrJ$ -Lösung wurde zunächst mit ammoniakalischer Silber-Lösung und hierauf erst mit Hydrazin versetzt.

<sup>10)</sup> Unter diesem Gesichtspunkt erscheint auch das negative Verhalten des Quecksilbers bemerkenswert. <sup>11)</sup> Beim Arbeiten in Quarzgefäßen!

<sup>12)</sup> Kühle und lichtgeschützte Aufbewahrung über Kaliumhydroxyd.

<sup>13)</sup> Vergl. die entspr. magnetischen Messungen von W. Klemm u. Mitarbeitern, Z. anorg. allg. Chem. **227**, 271 [1936].

Eine wesentliche Stütze unserer Auffassung vom Abbauverlauf der Tetraphenylchromhalogenide erblicken wir jetzt in jüngsten Versuchen mit S. Herzog über die photochemische Zersetzung der Phenylchrom-Verbindungen. Den Ausgangspunkt hierfür bildete die schon bei der Auffindung der Organochrom-Verbindungen gemachte Beobachtung, daß diese Stoffe generell lichtempfindlich sind und bei Bestrahlung Totalzersetzung unter gleichzeitigem Auftreten von Diphenyl erleiden. Wir vermuteten, daß der primäre Zersetzungsverlauf dem des thermischen Abbaus ähneln und so u. a. gemäß der Gleichung



auch Chrom(I)-Salze liefern müßte. Da diese photochemische Reaktion bereits bei Zimmertemperatur vor sich geht, bestand unseres Erachtens die Möglichkeit, daß Folgereaktionen, die bei höherer Temperatur zum Verschwinden der Chrom(I)-Salze führen können, zurücktreten und demzufolge eher die Gelegenheit gegeben war, das Auftreten dieser Chrom-Verbindungen nachzuweisen. Für den Nachweis hervorragend geeignet erschien nun der  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl-Komplex  $[(Dipy)_3Cr]X_1$  wegen seiner außerordentlich intensiv dunkelblauen Farbe<sup>14</sup>). Wir setzten dementsprechend der Lösung des Tetraphenylchromhalogenides  $((C_6H_5)_4CrBr$  bzw.  $(C_6H_5)_4CrJ$ ) vor der Belichtung  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl zu, in der Erwartung, daß das bei der Zersetzung gebildete Chrom(I)-halogenid dann am sichersten mit der Base zum Komplex zusammentreten würde. Diese Hoffnung bestätigte sich vollauf, denn bei genügend langer Exposition nahm die ursprünglich orangegelbe Lösung die tiefblaue Farbe des Tris- $[\alpha,\alpha'$ -dipyridyl-chrom(I)]-Komplexes an, womit der Nachweis der photolytischen Bildung von Chrom(I)-Salzen aus den Tetraphenylchrom-Salzen sehr weitgehend gesichert erscheint.

Daß damit aber auch das Auftreten von Chrom(I)-Verbindungen beim thermischen Abbau als maßgeblicher Zwischen-Verbindungen sehr wahrscheinlich gemacht wird, dürfte nach allem sehr naheliegen.

### Beschreibung der Versuche

Es werden nur einige der zahlreichen Versuche mit Analysen-Details angeführt, bezüglich weiteren Versuchs-Materials muß auf die Dissertation von G. Bähr<sup>15</sup>) hingewiesen werden. Über die Einzelheiten der photochemischen Abbauversuche wird an anderer Stelle berichtet werden.

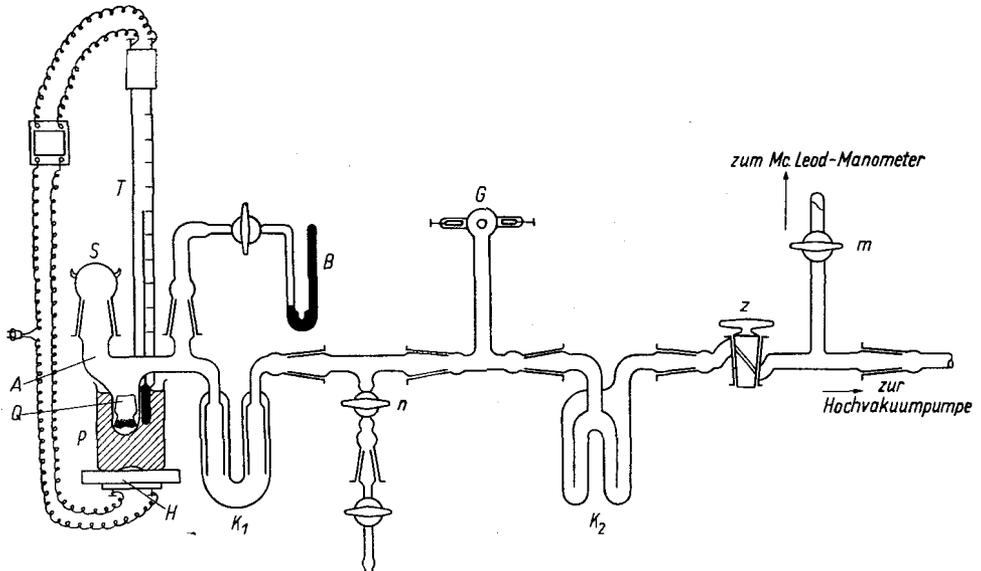
Die Zersetzungs-Apparatur war im Prinzip die gleiche wie bei den mit H. Pauling durchgeführten Versuchen. Selbstverständlich war sie so durchgebildet worden, daß die Temperatur-Einstellung auch über längere Zeiträume (Wochen bzw. Monate) genügend konstant blieb und außerdem das Hochvakuum ( $10^{-4}$  Torr) in kurzer Zeit erreicht wurde.

Unmittelbar hinter dem Ansatz für das mit dem Zersetzungsgefäß verbundene Quecksilber-Manometer war eine Gefrierfalle angebracht worden, gefolgt von einem Sonderanschluß für Reinststickstoff bzw. Ölvakuum. Hinter dem darauffolgenden Geißler-Rohr zur spektralen Beobachtung der abgegebenen Gase war eine weitere Gefrierfalle eingeschaltet worden, so daß nach entsprechender Kühlung (flüssige Luft) weder aus dem Bereich des Reaktionsraumes noch der mit einem McLeod-Manometer gekoppelten Hochvakuum-Pumpe Dämpfe von Quecksilber bzw. Diphenyl usw. die spektrale Gasunter-

<sup>14</sup>) Vergl. Fr. Hein u. S. Herzog, Über eine Verbindung des 1-wertigen Chroms  $[(Dipy)_3Cr]ClO_4$ , Z. anorg. allg. Chem. **267**, 337 [1952].

<sup>15</sup>) Leipzig 1939.

suchung stören konnten. Bemerkenswerterweise wurden bei den im Vergleich zu den früheren Versuchen niedrigeren Reaktionstemperaturen außer Spuren von Stickstoff keine anderen Gase, vor allem kein Wasserstoff, festgestellt.



Abbild. Versuchsanordnung zum thermischen Abbau von Tetraphenylchromjodid im Hochvakuum

A = Reaktionsgefäß, S = Schlifffkappe, Q = Quarzwägegglas, P = Paraffinbad, H = Heizplatte, T = Thermometer mit Verteschaltung, B = Manometer,  $K_1$  u.  $K_2$  = Kühlfallen, n, z, m = Hochvakuumhähne, G = Geißlerrohr

Das zur Verwendung gelangende Tetraphenylchromjodid war unmittelbar aus Penta-phenyl-chromhydroxyd-tetrahydrat bereitet worden und wurde zur Entfernung des Kristallchloroforms mehrere Stunden i. Hochvak. unter dauerndem Pumpen auf  $40^\circ$  erwärmt, bis Gewichtskonstanz eingetreten war. Nach dem Einbringen der Einwaage in die Apparatur wurde diese auf mindestens  $2.5 \times 10^{-4}$  Torr evakuiert und darauf das Zersetzungsgefäß auf  $100^\circ$  angeheizt, welche Temperatur als Höchstgrenze angestrebt und nur in seltenen Fällen überschritten wurde. Zu Beginn der Versuche wurde das Abpumpen dauernd fortgesetzt, allein schon, um das Dichtungsmittel der Schriffe (Ramsay-Fett) noch restlos zu entgasen.

#### Versuch 1 (ohne Zusatz, aber Glasgefäß)

Etwa 20 Stdn. nach dem Anheizen trat ein Sublimat von der Farbe des Tetraphenylchromjodids (orangerot) auf, das sich weiterhin verstärkte und bei Betrachtung unter der Lupe deutlich krist. Beschaffenheit aufwies. Nach weiteren 20 Stdn. begann das Präparat von der Gefäßwandung her dunkel zu werden; 20 Stdn. danach war Abscheidung von farblosen Kristallen, die sich als Diphenyl erwiesen, in verschiedenen Teilen der Apparatur bemerkbar. Nach insgesamt 150 Stdn. schien, nach der gleichmäßig schwarzen Farbe des Rückstandes zu urteilen, die Zersetzung beendet zu sein. Quantitative Diphenyl-Abspaltung war jedoch nicht erfolgt, wie die zu geringe Gewichtsabnahme zeigte.

Beim Zusammenbringen des Abbaurückstandes mit Wasser ging ein Teil mit grünlich-brauner Farbe in Lösung; Gas-Entwicklung war dabei nur spurenweise, Erwärmung nicht mit Sicherheit festzustellen. Vom ungelösten Teil wurde abfiltriert; das Fil-

trat roch schwach nach Jod. Einige Tropfen Schweflige Säure beseitigten Geruch und bräunlichen Farbton; nach Ansäuern mit verd. Salpetersäure wurde das Jod wie üblich gefällt und bestimmt. Im nach Entfernung des überschüss. Silbers rein grünen Filtrat wurde das Chrom mit Ammoniumnitrit gefällt.

Der graugrüne wasserunlösliche Teil des Rückstandes roch schwach nach Diphenyl. Zur Entfernung organ. Beimengungen wurde er mit Alkohol ausgezogen. Der fahlgelbe Auszug enthielt sehr wenig Diphenyl und Spuren eines gelblichen Stoffes. Der dunkelgrüne unlösliche Hauptanteil wurde nach Feststellung der Abwesenheit von Halogen zur Chrom-Bestimmung mit dem Filter verascht.

Das orangefarbene Sublimat wurde zunächst mit Chloroform aus der Apparatur herausgelöst, wobei ein wesentlicher Teil mit gleicher Farbe in Lösung ging. Zurück blieb ein geringer braungrüner Belag bzw. Bodensatz, der abfiltriert und mit Chloroform nachgewaschen wurde. Nach vorsichtigem Abdunsten blieb eine lichterange Substanz von starkem Diphenyl-Geruch zurück. Mit einem Äther-Petroläther-Gemisch wurde hieraus ein farbloser halogen- und chromfreier Auszug gewonnen, der beim Abdunsten Diphenyl (Schmp. 69°) hinterließ. Der orangegelbe Rückstand war nicht nur in Chloroform, sondern bemerkenswerterweise auch in Wasser restlos löslich. Nach dem Ansäuern der wäßr. Lösung mit Salpetersäure verschwand im Wasserbad die orange Farbe. In dieser Lösung wurden Jod und Chrom wie oben bestimmt.

Der geringe chloroformunlösliche braungrüne Sublimat-Anteil war auch chrom- und halogenhaltig; die Mikroanalyse ergab C und H im Atom-Verhältnis 1:0.866 (für  $C_6H_5$ , ber. 1:0.833).

Übersicht der Einzelergebnisse von Versuch 1  
t = 100°; Einwaage 0.3921 g; Verlust 0.1701 g

	Rückstand 0.2220 g		Sublimat orangerote Kristalle neben farblosen (Diphenyl)			
	schwärzlich	wasserunlöslicher Teil in Alkohol		chloroformlöslicher Teil in Petroläther / Äther		chloroform- unlöslicher Teil
		unlöslich	löslich	löslich	unlöslich (0.0288 g)	
Sonstige Eigenschaften	grünlichbraun Jodgeruch	dunkelgrün	gelblich sehr wenig	farblos Schmp. 69° (Diphenyl)	orangegelb wasserlöslich	braungrün sehr wenig
Jodgehalt % v. Gesamtjod	0.0902 g = 88.28%	nicht nachweisbar	nicht bestimmt (zu wenig)	nicht nachweisbar	0.0070 g = 6.85%	nicht bestimmt
Chromgehalt % v. Gesamtchrom	0.0122 g = 29.14%	0.0214 g = 51.11%		nicht nachweisbar	0.0038 g = 9.08%	
Atomverhältnis	1:3.03					
Cr: J	1:1.10				1:0.755	C:H = 1:0.866

Versuch 2 (mit Silber-Sol)

Zur Methanol-Lösung von etwa 0.18 g Tetraphenylchromjodid wurde 1 mg Silber in Solform<sup>16)</sup> zugegeben und diese Mischung in der üblichen Weise ohne Erwärmen

<sup>16)</sup> Darstellung des Ag-Sols: 1.1 mg frisch bereitetes alkalifreies  $Ag_2O$  wurden in 2 ccm verd. Ammoniak-Lösung gelöst und hierzu 2 ccm Wasser u. 1.5 ccm Methanol gegeben. Diese Lösung wurde mit 1 mg Gummi arabicum in 1 ccm Wasser u. 1 mg Hydrazinhydrat (gelöst in 1 ccm Wasser) versetzt. — Beim Zugeben des Sols zur Lösung des  $(C_6H_5)_4CrJ$  trat keine Ausflockung ein.

i. Vak. eingedunstet. Beim Abbau (100°) war nach 2 Tagen der Druck auf 0.1 Torr angestiegen, blieb aber nach Abpumpen des kleinen Gas-Restes konstant bei 10<sup>-4</sup> Torr. Unter Schwarzwerden des Präparates trat wieder ein orangefarbenes Sublimat auf, ebenso Diphenyl, aber kein Jod. Nach knapp einem Monat wurde der Versuch abgebrochen. Bei Zusatz von luftfreiem Wasser zum gleichmäßig schwarzen Rückstand ging unter Erwärmung und verpuffungsartigen Erscheinungen ein Teil wiederum mit grünlich-bräuner Farbe in Lösung (schwache Joddampf-Bildung!), während ein grauschwarzer Teil ungelöst zurückblieb. Die Jod- und Chrom-Analysen entsprachen denen von Versuch 1; der unlösliche Anteil war wie dort halogenfrei.

Bei der Untersuchung des Sublimates kam es vor allem auf die Ermittlung des Jod- und Chromwertes an. Das speziell im farbigen Sublimat angereicherte Diphenyl wurde mit Kohlenstofftetrachlorid extrahiert und der chromorganische Anteil mit Alkohol in Lösung gebracht. Nach Verdünnen mit Wasser und Zusatz von verd. Salpetersäure wurde das Jod diesmal ohne vorherige Zerstörung der chromorganischen Substanz gefällt und dann erst nach der Entfernung des überschüss. Silbers das Filtrat vor der Chromfällung mit Bromdampf oxydiert.

Übersicht der Einzelergebnisse von Versuch 2  
t = 100°; Einwaage 0.1598 g; Verlust 0.0929 g<sup>17)</sup>

	Rückstand (0.0669 g) schwärzlich		Sublimat orangerote neben farblosen Kristallen	
	in Wasser		in Kohlenstofftetrachlorid	
	löslich	unlöslich	löslich (0.014 g)	unlöslich (0.0246 g)
Sonstige Eigenschaften	grünlichbraun Jodgeruch	grauschwarz	farblos, Schmp. 69° (Diphenyl)	orangefarben, löslich in Alkohol
Jodgehalt = % v. Gesamtjod	0.0342 g = 82.25%	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	0.0034 g = 8.17%
Chromgehalt = % v. Gesamtchrom	0.0049 g = 28.95%	0.0090 g = 52.80%		0.00137 g = 8.03%
Atomverhältnis Cr:J	1:2.86			1:1.01

Versuch 3 (älteres Präparat, ohne Zusatz)

Um einen möglichst vollständigen Verlauf des Abbaus zu gewährleisten, wurde die Substanz 2 volle Monate i. Hochvak. auf 100° erwärmt. Nach und nach waren dabei dieselben Erscheinungen wie bisher zu beobachten. Beim Einbringen des schwarzen Abbaurückstandes in Schweflige Säure blieb wieder ein Teil ungelöst und die Lösung war durch feine, graugrüne Schwebeteilchen getrübt. Zur Ermittlung des Gewichtes des Ungelösten mußte mehrfach durch ein engporiges Filter filtriert werden. Die Bestimmung von Jod und Chrom erfolgte wie bisher. Der wasserunlösliche Teil war wie bisher halogenfrei und wurde daher direkt zu Chromoxyd verglüht<sup>18)</sup>.

Das Sublimat wurde wie bisher weiter behandelt und analysiert.

Ganz analoge Erscheinungen zeigte das gleiche ältere Präparat in einem unter denselben Bedingungen durchgeführten Vorversuch, der nach 3 Wochen abgebrochen wurde. Beim Auftropfen von Wasser auf den schwarzen Rückstand erfolgte hier sogar eine kräftige Verpuffung unter starker Erwärmung und reichlicher Joddampf-Entwicklung, wodurch die Analyse hinfällig wurde.

<sup>17)</sup> Für quantitative Diphenyl-Bildung ber. 0.1011 g.

<sup>18)</sup> Der Chromgehalt dieses wasserunlöslichen Anteiles (57.3%) entspricht in der Größenordnung den von H. Pauling gefundenen Werten (z. B. 54.8%) und deutet daher wie dort auf ein Carbide der Zusammensetzung CrC<sub>3</sub> hin.

Übersicht der Einzelergebnisse von Versuch 3  
 t = 100°; Einwaage 0.3322 g; Verlust 0.2170 g<sup>19)</sup>

	Rückstand (0.1152 g) schwarz		Sublimat orangerote neben farblosen Kristallen	
	in Wasser		in Kohlenstofftetrachlorid	
	löslich	unlöslich	löslich	unlöslich
Sonstige Eigenschaften	grünlich 0.1083 g	dunkelgraugrün 0.0089 g	farblos, Schmp. 70° (Diphenyl)	orangefarben, löslich in Alkohol 0.0377 g
Jodgehalt = % v. Gesamtjod	0.0833 g = 97.3 %	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	0.0017 g = 1.96 %
Chromgehalt = % v. Gesamtchrom	0.0230 g = 64.7 %	0.0051 g = 14.37 %		0.0067 g = 18.87 %
Atomverhältnis	1:1.50			
Cr : J	1:1.23			1:0.10

Über die anderen Versuche läßt sich kurz zusammenfassend noch folgendes sagen:

In 3 Versuchen wurde bei Verwendung frisch hergestellten Tetraphenylchromjodids im Quarzgefäß lediglich Sublimation des unveränderten Substrates beobachtet (Schmelzpunkts-Kontrolle); darunter wurde einer i. Ggw. von Palladium-Sol (1 mg) durchgeführt, bei dem sogar 150stdg. Erhitzen auf 120° keine Zersetzung erkennen ließ.

In 11 Fällen war auch bei Anwesenheit von Fremdsubstanzen (variable Mengen von NaOH, Pt, Hg, Se, 0.01 mg Pd, 0.1 mg Cr-Oxyde) weder Zersetzung noch überraschenderweise Sublimation irgendwelcher chromorganischen Substanz (Gewichtskonstanz) wahrzunehmen.

Rascher Abbau erfolgte in 4 Beispielen, wurde aber stets durch Kontaktsubstanzen genügender Menge (mindestens 1 mg) wie Cr-Oxyde, Pd und Ag ausgelöst. Im Sublimat wurden dabei nie chromorganische Verbindungen, stets aber reichlich Diphenyl und zu unserer Überraschung auch Jod festgestellt. Darin unterscheiden sich diese Erscheinungen von den Beobachtungen mit H. Pauling, der zwar in Glasgefäßen, aber sonst ohne Katalysatoren arbeitete, auf die daher wohl die obige zusätzliche Jod-Entbindung zurückgeführt werden muß. Um nennenswerte Jodmengen scheint es sich dabei aber nicht gehandelt zu haben, was man wohl daraus entnehmen darf, daß das mitabsublimierte Diphenyl stets völlig jodfrei war (Farblosigkeit), während das frei liegende Schliffdichtungsfett sich durch die Jodaufnahme braun gefärbt hatte. Dafür spricht auch, daß in einigen dieser Fälle der Gewichtsverlust annähernd dem entsprach, was bei einer quantitativen Diphenyl-Bildung erwartet werden konnte:

Einwaage 0.1336 g ~ 0.0861 g, ber. 0.0845 g (Kontakt Pd)  
 „ 0.0879 g ~ 0.0571 g, „ 0.0556 g ( „ Ag)  
 „ 0.1721 g ~ 0.1054 g, „ 0.1089 g ( „ Ag)

Auf eine eingehendere Untersuchung der Abbauprodukte wurde hier im Hinblick auf die Versuche mit H. Pauling verzichtet, die ausschließlich Produkte desselben raschen Abbaus zum Gegenstand gehabt und daher die Beantwortung der auftauchenden Fragen schon vorweggenommen haben.

<sup>19)</sup> Für quantitative Diphenyl-Bildung ber. 0.2101 g.