

HERMANN LUX und GÜNTHER ILLMANN

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

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München
und dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 1. Juli 1958)

Die Auflösung von reinem Elektrolytchrom in Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Perchlorsäure, Ameisensäure, Essigsäure oder Oxalsäure führt bei Luftabschluß zu Chrom(II)-Lösungen, die praktisch frei von dreiwertigem Chrom und infolge ihrer Reinheit ganz ungewöhnlich stabil sind. — Die Darstellung verschiedener, bisher nicht bekannter Salze aus wäßriger Lösung wird beschrieben, so u. a. des grünen Oxalats $\text{CrC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, eines blauen Perchlorat-Hydrats sowie der blauen Hydrate $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und ihrer grünen isomeren Formen. Das bisher als extrem sauerstoffempfindlich bekannte blaue Sulfat $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ist in reinem Zustand an der Atmosphäre Jahre hindurch haltbar; es ist mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ isotyp.

Die Frage nach der Existenz eines Chrom(II)-oxyds bildete den Ausgangspunkt unserer Untersuchungen. Zur Darstellung dieses Oxyds wollten wir die thermische Zersetzung geeigneter Chrom(II)-Verbindungen studieren. Wir mußten aber bald feststellen, daß die zur Darstellung der Ausgangsstoffe angegebenen Methoden in keiner Weise befriedigten, da sie zu Produkten von sehr zweifelhafter Qualität führten; in anderen Fällen gab es noch keinerlei Darstellungsvorschriften. Durch die vorliegende Untersuchung sind die wichtigsten Chrom(II)-Salze in reinem Zustand bequem zugänglich geworden; diese wirken bekanntlich kräftig reduzierend und lösen sich z. T. in organischen Lösungsmitteln.

Das bisher am häufigsten benutzte Darstellungsverfahren für Chrom(II)-Salze ist die Reduktion von Chrom(III)-Lösungen mit metallischem Zink. Gerade das Zink(II)-Ion hat aber nahezu denselben Ionenradius wie das Chrom(II)-Ion, so daß die Verbindungen, die aus solchen Lösungen ausfallen oder kristallisieren, fast immer beträchtliche Mengen Zink enthalten¹⁾ und nur schwierig davon befreit werden können.

Um die Mitfällung des Zinks möglichst einzuschränken, wird vielfach zunächst das schwerlösliche Chrom(II)-acetat hergestellt. Zur Darstellung von Chrom(II)-oxalat-Hydrat läßt man z. B. nach H. MOISSAN²⁾ Oxalsäure auf Chrom(II)-acetat einwirken und destilliert die Essigsäure langsam ab. Wir erhielten nach diesem Verfahren bei zahlreichen Versuchen trotz sorgfältigstem Ausschluß von Sauerstoff stets nur sehr geringe Ausbeuten eines Produkts, das in Wirklichkeit zu 33–88% (!) aus der entsprechenden Zink- oder Chrom(III)-Verbindung bestand. Auch W. MANCHOT und O. WILHELMS³⁾ benutzten ein nach MOISSAN hergestelltes Präparat, dessen Chrom(II)-Gehalt nach den angeführten Absorptionwerten höchstens 20% (statt 100%) betrug. Bei genauerer Nachprüfung des Moissanschen Verfahrens konnten wir feststellen, daß das Cr^{II} beim Abdestillieren der Essigsäure auch bei völligem Ausschluß von

¹⁾ Der Zinknachweis mit Dithizon wird durch Chrom(II)-Salze gestört.

²⁾ Ann. Chim. Physique [5] 25, 401 [1882].

³⁾ Liebigs Ann. Chem. 325, 125 [1902].

Sauerstoff zum Teil sehr weitgehend in Cr^{III} übergeht. Ähnliche Feststellungen machten wir auch in anderen Fällen; die in der älteren Literatur zu findenden scharfen Kontroversen z. B. zwischen PÉLIGOT und MOBERG sind darauf zurückzuführen, daß beide Forscher keine auch nur annähernd reinen Chrom(II)-Salze in Händen hatten.

Neben den oben genannten Verfahren wird auch die elektrolytische Reduktion von Chrom(III)-Salzlösungen angewandt, die zu wesentlich reineren Produkten führt. Bereits von W. TRAUBE und A. GOODSON⁴⁾ wurde jedoch festgestellt, daß es auch bei Anwendung sehr langer Reduktionszeiten nicht möglich ist, konzentriertere Chrom(III)-Lösungen elektrolytisch vollständig zu reduzieren. Für präparative Zwecke ist es daher vielfach notwendig, die auf elektrolytischem Wege erhaltenen verdünnten Chrom(II)-Lösungen zunächst zu konzentrieren. Diese Operation ist aber recht fragwürdig; sie muß mit großer Vorsicht durchgeführt werden, da die Lösungen nicht nur höchst empfindlich gegen Sauerstoff sind, sondern sich auch unter Entwicklung von Wasserstoff leicht rückoxydieren. Auch nach unseren Erfahrungen erfordert die vollständige elektrolytische Reduktion sehr viel Zeit und liefert schließlich nur verdünnte Chrom(II)-Lösungen, aus denen die gewünschten Verbindungen überhaupt nicht oder erst nach Zusatz von viel Alkohol und Äther abgeschieden werden können.

Schließlich ist auch die Darstellung von wasserfreiem Chrom(II)-chlorid oder ähnlicher Verbindungen auf trockenem Wege mit einem nicht unerheblichen Aufwand verbunden und läßt sich nur schwer mit größeren Mengen durchführen.

Angesichts dieser Sachlage haben wir versucht, auf dem *einfachsten* Wege, nämlich aus genügend reinem metallischem Chrom durch Einwirkung von Säuren zu Chrom(II)-Lösungen zu gelangen. Aus den Untersuchungen von TH. DÖRING, I. KOPPEL, A. BURGER⁵⁾ und anderen ergibt sich, daß das Chrom nach seiner Auflösung in Halogenwasserstoffsäuren auch bei völligem Luftabschluß ganz oder nahezu vollständig in dreiwertigem Zustand vorliegt. Während der Auflösung in Salzsäure konnte DÖRING jedoch stets Chrom(II)-Ionen nachweisen; ihre Konzentration war aber im günstigsten Fall zu jedem Zeitpunkt geringer als der Gehalt an dreiwertigem Chrom. Lediglich bei Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure fand DÖRING gewisse Stadien, in denen die Konzentration des zweiwertigen Chrms die des dreiwertigen übertraf. Unterschiede in der Reinheit des Metalls ließen keinen systematischen Einfluß auf die Versuchsergebnisse erkennen. Nach späteren Angaben von I. KOPPEL⁶⁾ erhält man aus ganz reinem Elektrolytchrom beim Auflösen in Salzsäure unter Luftabschluß zweiwertiges Chrom „in überwiegender Menge“. Aus dieser sehr unbestimmt gehaltenen Angabe war nicht zu erkennen, wieviel dreiwertiges Chrom gleichzeitig entsteht und ob es überhaupt möglich sein würde, feste Chrom(II)-Salze auf diesem Wege zu gewinnen.

Unsere eigenen Versuche⁷⁾ bestätigten zunächst völlig die Angaben von DÖRING. Eine von der Firma MERCK bezogene Metallprobe (Chromium fusum, 99% Cr;

4) Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 1679 [1916].

5) TH. DÖRING, J. prakt. Chem. **174**, 65 [1902]; **181**, 393 [1906]; I. KOPPEL, Z. anorg. allg. Chem. **45**, 359 [1905]; A. BURGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 4068 [1906].

6) I. KOPPEL, Handbuch der anorganischen Chemie, hrsg. v. R. ABEGG, F. AUERBACH und I. KOPPEL. Leipzig, S. Hirzel [1905–1939], IV, 54 [1921].

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

0.34% Fe; 0.5% unlösl. Rückstand) löste sich in Salzsäure oder Schwefelsäure von verschiedener Konzentration und Temperatur nur in den ersten Minuten unter Blaufärbung. Die Lösung wurde dann — trotz sorgfältigstem Ausschluß von Sauerstoff — rasch grünstichig und schließlich smaragdgrün; sie enthielt nach vollständiger Auflösung des Metalls *stets überwiegend dreiwertiges Chrom*. Diese Erscheinung ließ sich zwanglos als katalytischer Effekt von Verunreinigungen deuten, die sich während des Lösevorgangs ansammelten.

Es lag daher nahe, diese Versuche mit einem möglichst reinen Metall zu wiederholen. Die Firma SCHMELZTECHNIK G. M. B. H., München⁸⁾, überließ uns hierzu freundlicherweise reinstes Elektrolytchrom mit einem Chromgehalt von über 99.99%. Schon die ersten Versuche zeigten, daß man *durch Auflösen dieses Metalls in den verschiedensten Säuren reine Chrom(II)-Lösungen erhalten kann*. Je nach der Aktivität des verwendeten Metallstücks, die von der Lagerung abhing, trat die Auflösung sofort oder erst nach einiger Zeit ein. Es war jedoch ohne Belang, ob das Chrom in kubischer oder hexagonaler Form vorlag. Das in konz. Salpetersäure passivierte Chrom ließ sich durch kurzes Eintauchen in konz. Salzsäure oder durch bloßes Berühren mit einem Stück aktiven Chroms sofort aktivieren. Die Zeit bis zur vollständigen Auflösung betrug bei Siedetemperatur und Verwendung von Chrom in Hirsekorngroße in der Regel etwa eine Stunde. Die Tabelle zeigt, daß man durch Auflösen von reinem Elektrolytchrom unter vollkommenem Sauerstoffausschluß zu rein blauen Lösungen gelangt, die praktisch nur zweiwertiges Chrom enthalten. Während sich nach W. HITTORF⁹⁾ Chrom in Perchlorsäure, Ameisensäure oder Essigsäure weder in der Kälte noch beim Erhitzen bis zum Sieden löst, ließ sich das reine Elektrolytchrom selbst in diesen Säuren zweiwertig in Lösung bringen.

Umsetzung von Elektrolytchrom mit verschiedenen Säuren

Chrommetall mg	Säure ccm	<i>n</i>	Lösetemperatur	Anteil von Cr ^{II} in % ¹⁰⁾
43.9	20	2 <i>n</i> HCl	20°	99.4
77.6	20	5 <i>n</i> HCl	20°	99.7
54.1	20	10 <i>n</i> HCl	20°	99.5
39.2	20	2 <i>n</i> HCl	100°	99.5
45.8	20	5 <i>n</i> HCl	100°	99.8
53.5	20	10 <i>n</i> HCl	100°	99.6
62.3	20	5% HBr	20°	99.4
82.4	20	5% HBr	100°	99.5
73.2	20	5% HJ	20°	99.6
46.0	20	2 <i>n</i> H ₂ SO ₄	20°	99.5
51.2	20	4 <i>n</i> H ₂ SO ₄	20°	99.5
97.1	20	20% HClO ₄	20°	100.0

Überraschend ist ferner die *große Stabilität der Lösungen*. Selbst 5 *n* salzsaure Lösungen können stundenlang gekocht werden, ohne daß sich eine Zersetzung unter Wasserstoffentwicklung bemerkbar macht. Die in der Tabelle genannte Perchlorsäurelösung hatte nach 14 Tagen noch genau den theoretischen Reduktionswert.

⁸⁾ SCHMELZTECHNIK G. m. b. H., Ottobrunn bei München, Finkenstr.

⁹⁾ Z. physik. Chem. **25**, 727 [1898].

¹⁰⁾ Bestimmt durch Titration mit Jodlösung.

Daß die Versuche mit weniger reinem Chrom zu einem ganz anderen Ergebnis führen, ist nur durch die Anwesenheit katalytisch wirkender Verunreinigungen zu erklären. Da das weniger reine Chrom nach Angabe der Lieferfirma 0.3% Fe enthielt und beim Auflösen in Salzsäure der Geruch von Schwefelwasserstoff festzustellen war, wurden zunächst diese beiden Stoffe auf ihre Wirkung geprüft. Dabei konnte festgestellt werden, daß reine Chrom(II)-Lösungen auch nach Zusatz von Fe^{2+} oder H_2S unverändert haltbar sind. Auch bei Zusatz von Kupfersalzen sowie Arsen- und Antimonsulfiden, die nach älteren Angaben¹¹⁾ die Zersetzung von Chrom(II)-Lösungen fördern, konnte nur der zu erwartende stöchiometrische Umsatz, aber keine katalytische Wirkung beobachtet werden. Stark wirksam sind anscheinend nur fein verteiltes Platin und Palladium.

Nach Angaben des deutschen Patents 953 164 (Nov. 1956), das uns erst nach Abschluß unserer Versuche bekannt wurde, sind aus aluminothermischem Chrom Chrom(II)-chlorid-Lösungen mit einem Chrom(II)-Gehalt von über 99% erhältlich, wenn man das Metall in feiner Körnung (<0.5 mm) anwendet und bei mindestens 60° Salzsäure ganz langsam in dem Maße zusetzt, daß kein nennenswerter Säureüberschuß entsteht. Wir haben diese Versuche inzwischen wiederholt und festgestellt, daß man auf diese Weise selbst aus grobkörnigem Material und bei Zimmertemperatur blaue Chrom(II)-Lösungen erhalten kann; allerdings ist ihre Stabilität weit geringer als die der aus reinstem Elektrolytchrom hergestellten Lösungen.

In der Literatur findet man Angaben, nach denen sich CrSO_4 -Lösungen allmählich von selbst nicht nur unter Entwicklung von Wasserstoff, sondern auch von Schwefelwasserstoff zersetzen. Aus diesem Grund wurde auch davon abgeraten, CrSO_4 -Lösungen zur Absorption von Sauerstoff bei gasanalytischen oder präparativen Arbeiten zu verwenden. Reine, aus Elektrolytchrom hergestellte CrSO_4 -Lösungen entwickeln aber, wie eingehende Versuche gezeigt haben, bei neutraler oder schwach saurer Reaktion *weder Wasserstoff noch Schwefelwasserstoff*; auch mit den empfindlichsten Reagenzien ist H_2S selbst nach viele Stunden langem Durchleiten von reinem oder sauerstoffhaltigem Stickstoff nicht nachweisbar. Erst beim Überschreiten einer Schwefelsäurekonzentration von 5*n* beginnen sich bei Zimmertemperatur Spuren von H_2S zu entwickeln. *Da reine, annähernd neutrale CrSO_4 -Lösungen aus dem festen Salz*¹²⁾ *müheles zu bereiten sind, besteht künftig kein Anlaß mehr, zur Sauerstoffabsorption die auf anderem Wege gewonnenen CrCl_2 -Lösungen zu verwenden, zumal sich diese schon bei schwach saurer Reaktion unter Wasserstoffentwicklung allmählich zersetzen und dadurch zu Fehlern Veranlassung geben. Falls CO_2 bei der beabsichtigten Verwendung von Chrom(II)-Lösungen nicht stört, ist es am bequemsten, das Lösungsmittel in einer lose verschlossenen Flasche durch wiederholtes Einwerfen kleiner Stückchen Trockeneis zu entlüften und dann $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ einzutragen.*

Überraschenderweise ist nämlich Chrom(II)-sulfat-5-Hydrat in trockenem Zustand *an der Luft vollkommen beständig. Proben davon hielten sich unter normalen atmosphärischen Bedingungen, offen der Laboratoriumsluft ausgesetzt, bisher über 8 Monate*

¹¹⁾ W. TRAUBE, E. BURMEISTER und R. STAHN, Z. anorg. allg. Chem. 147, 50 [1925].

¹²⁾ Das reine Salz ist zu beziehen durch die Firma SCHMELZTECHNIK G. m. b. H., Ottobrunn bei München, Finkenstr.

Winter und Sommer hindurch völlig unverändert. Auch beim Eintauchen in flüssigen Sauerstoff war keine Veränderung zu beobachten. Nach dem Pulverisieren wird das Salz jedoch an der Luft unter Grünfärbung oxydiert. Bei längerem Aufbewahren über Calciumchlorid im Exsikkator unter Sauerstoffausschluß bilden sich niedere Hydrate unter Farbaufhellung. Im Gegensatz hierzu ist das Doppelsalz $K_2SO_4 \cdot CrSO_4 \cdot 6H_2O$ an der Luft nur wenig beständig. Bei Zutritt von Luftsauerstoff werden die Lösungen von Chrom(II)-sulfat ebenso wie die des Chlorids augenblicklich oxydiert.

Chrom(II)-sulfat-5-Hydrat ist *äußerlich*, insbesondere nach Farbton und Farbtiefe von *Kupfersulfat-5-Hydrat nicht zu unterscheiden*. Wie aus den von uns mit Chrom- K_α -Strahlung aufgenommenen Pulverdiagrammen der beiden Verbindungen hervorgeht, sind die beiden Hydrate *isotyp*; das $Cr^{2\oplus}$ -Ion ist somit im Gitter ebenfalls von 4 H_2O in quadratischer Konfiguration umgeben. Die *auffallende Ähnlichkeit* zwischen $Cu^{2\oplus}$ und $Cr^{2\oplus}$, die sich u. a. in der Farbe der Aquokomplexe und der tiefblauvioletten Farbe der beiden Amminkomplexe, im Gittertypus der Sulfat-5-Hydrate und der Fähigkeit zur Bindung von Liganden in quadratischer Konfiguration zeigt, dürfte mit der analogen Elektronenkonfiguration der beiden Ionen, denen je 1 Elektron zur Vollbesetzung ($Cu^{2\oplus}$) bzw. Halbbesetzung ($Cr^{2\oplus}$) des d-Niveaus fehlt, in engem Zusammenhang stehen.

Die Arbeit wurde durch Zuwendungen der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und des VERBANDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE ermöglicht, für die wir bestens danken. Ferner danken wir der Firma SCHMELZTECHNIK G. m. b. H., Ottobrunn bei München, für die Überlassung von Elektrolytchrom.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bei allen im folgenden beschriebenen Präparaten wurden sämtliche Operationen mit sauerstofffreien Lösungen unter Verwendung von Stickstoff oder Kohlendioxyd als Schutzgas in einem Fällungs- und Filtrationsgefäß durchgeführt, das an anderer Stelle schon beschrieben ist¹³⁾. Die Lösungen oder Produkte kamen hierbei *nicht* mit gefetteten Hähnen oder Schläffen in Berührung.

1. *Chrom(II)-chlorid-4-Hydrat*: Reinstes Elektrolytchrom löst sich in Salzsäure glatt auf, und man erhält dabei reine Chrom(II)-Lösungen sowohl mit verdünnter wie mit konzentrierter Säure und nicht nur in der Kälte, sondern auch bei Siedehitze.

8 g reinstes Elektrolytchrom werden in 50ccm 21-proz. Salzsäure gelöst. Nach dem Einengen i. Vak. bei etwa 80° scheiden sich beim Abkühlen Kristalle des Hydrats ab, die abgesaugt und mit Aceton gewaschen werden. Das rein blaue Salz ist sehr hygroskopisch und zerfließt an der Luft unter Erwärmung zu einer grünen Flüssigkeit.



Das Salz tritt auch in einer *isomeren grünen Form* auf, die nach W. A. KNIGHT und E. M. RICH¹⁴⁾ beim Eindampfen nur oberhalb von 38° entsteht. Die Bildung grüner Chrom(II)-Komplexe haben wir indessen *auch bei Zimmertemperatur* beobachtet. Wurden größere Mengen Chrom in konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur gelöst (z. B. 1.6g Cr in 12ccm 28-proz. Salzsäure), so entstand gegen Ende der Umsetzung eine grüne Lösung, die wahrscheinlich das Kation $[CrCl(H_2O)_3]^\oplus$ enthielt.

¹³⁾ H. Lux, Anorganisch-chemische Experimentierkunst, J. A. Barth, Leipzig, 1. Aufl. 1954, S. 237.

¹⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 99, 87 [1911].

2. *Chrom(II)-bromid-6-Hydrat*: Man löst 8g reines Elektrolytchrom in 46ccm 40-proz. Bromwasserstoffsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbad. Die nach dem Eindampfen i. Vak. ausgeschiedenen dunkelblauen Kristalle werden mit Aceton gewaschen.



Das bisher noch nicht beschriebene, sehr luftempfindliche Salz ist in Wasser und Alkohol gut löslich, in Äther und Aceton unlöslich; beim Trocknen mit KOH geht es in eine grüne Form über.

3. *Chrom(II)-jodid-6-Hydrat*: 8g reines Elektrolytchrom werden in 42ccm 57-proz. Jodwasserstoffsäure gelöst. Der bräunliche Farbton der Lösung, der durch das in der Jodwasserstoffsäure enthaltene Jod hervorgerufen wird, ändert sich mit fortschreitender Reaktion über Grün nach Tiefblau. Sobald dieser Farbton erreicht ist, beschleunigt man die Auflösung des Metalls durch Erhitzen auf dem Wasserbad und dampft i. Vak. bei Temperaturen bis etwa 80° ein, wobei die Farbe nach Grün umschlagen kann. Die beim Abkühlen ausgeschiedenen blauvioletten Kristalle werden mit wenig Aceton gewaschen.



Auch beim Jodid traten grüne Chrom(II)-Lösungen auf; sie entstehen jedoch nur zwischen 80 und 100° und werden beim Abkühlen wieder blau. Im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid bei Ausschluß von Sauerstoff verändert sich die Farbe des Salzes von Violettblau über Grün nach Schwarz. Das bisher noch nicht beschriebene Chrom(II)-jodid-6-Hydrat löst sich sehr gut in wasserfreiem Aceton mit grüner Farbe; die Lösung in wasserfreiem Äther ist auffallenderweise braun.

4. *Chrom(II)-sulfat-5-Hydrat*: Reinstes Elektrolytchrom löst sich in 2–3*n* H₂SO₄ sowohl in der Kälte wie bei Siedehitze unter Bildung rein blauer Chrom(II)-sulfat-Lösungen. Verwendet man zum Lösen 10*n* H₂SO₄, so setzt sich am Boden das Monohydrat CrSO₄·H₂O als weißes Pulver ab. Konzentrierte (20*n*) Schwefelsäure reagiert jedoch mit dem Metall unter Bildung von Schwefel und Schwefelwasserstoff.

Zur Darstellung des 5-Hydrats gibt man 20g grobkörniges reines Elektrolytchrom zu 150ccm Wasser und läßt unter Umschütteln 46g 96-proz. Schwefelsäure zufließen. Nach völliger Auflösung des Chroms kristallisiert aus der tiefblauen, stark übersättigten Lösung CrSO₄·5H₂O in dicken Kristallen aus; durch Einengen der Flüssigkeit i. Vak. läßt sich nahezu die theoret. Menge gewinnen. Das Salz wird abfiltriert, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und i. Vak. oder im Stickstoffstrom getrocknet; das anhaftende Wasser kann auch durch Waschen mit Aceton entfernt werden.



100ccm Wasser lösen bei 0° etwa 21g des Salzes. Das von H. MOISSAN¹⁵⁾ beschriebene 7-Hydrat konnte trotz zahlreicher Versuche nicht erhalten werden.

Übergießt man festes CrSO₄·5H₂O unter Eiskühlung mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd, so entstehen dunkelbraune, im durchfallenden Licht rotviolett erscheinende Lösungen, in denen möglicherweise vierwertiges Chrom oder aber ein Chromperoxyd vorliegt. Der Farbton bleibt bei 0° stundenlang unverändert, obwohl eine dauernde schwache Sauerstoffentwicklung zu beobachten ist. Erst nach weitgehender Zersetzung des Wasserstoffperoxyds oder bei Erhöhung der Temperatur auf 30–40° ändert sich der Farbton nach Grün. Die Isolierung einer festen Verbindung aus diesen Lösungen gelang bisher noch nicht.

5. *Chrom(II)-perchlorat-Hydrat*: Reinstes Elektrolytchrom löst sich bei Zimmertemperatur in 20-proz. Perchlorsäure unter Bildung rein blauer Chrom(II)-Lösungen. Da das Perchlorat-

¹⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [2] 37, 296 [1882].

Ion nach unserer bisherigen Kenntnis kaum befähigt ist, als Ligand in Komplexen aufzutreten, dürfte eine Chrom(II)-perchlorat-Lösung in manchen Fällen von besonderem Nutzen sein.

Ein festes Perchlorat-Hydrat des zweiwertigen Chroms war bisher nicht bekannt. Man erhält es durch Einengen der oben genannten Lösung i. Vak. bei Zimmertemperatur in Form blauer Kristalle. Läßt man Chrom auf 70-proz. Perchlorsäure einwirken, so tritt in sehr heftiger Reaktion unter starker Wärmeentwicklung Oxydation zu dreiwertigem Chrom ein.

6. *Chrom(II)-formiat*: Erwärmt man reinstes Elektrolytchrom mit 10-proz. Ameisensäure, so geht es mit tiefblauer Farbe als zweiwertiges Chrom langsam in Lösung. Durch Abkühlen läßt sich aus dieser Lösung ein *rotes* Chrom(II)-formiat abscheiden. Zur Herstellung dieses Salzes ist jedoch die doppelte Umsetzung von reiner, aus Elektrolytchrom erhaltener Chrom(II)-chlorid-Lösung mit Natriumformiat vorzuziehen, da diese sehr viel rascher zu bereiten ist. Die Umsetzung kann in der von TRAUBE und GOODSON⁴⁾ schon beschriebenen Weise durchgeführt werden.

Beim Auflösen von Chrom in 50-proz. Ameisensäure beobachtet man nach einiger Zeit einen Farbwechsel von Dunkelblau nach Grün. Bei weiterer Auflösung von Chrom scheidet sich schließlich eine *grüne* Verbindung ab.

7. *Chrom(II)-acetat*: Reinstes Elektrolytchrom löst sich in 2*n* Essigsäure erst beim Erwärmen mit rötlicher Farbe auf. Mit Eisessig erfolgt die Umsetzung schon in der Kälte. Das rote Chrom(II)-acetat setzt sich jedoch wegen seiner Schwerlöslichkeit bald am Boden und auf dem Metall in kristalliner Form an und behindert dadurch die weitere Auflösung.

Reines, *zinkfreies* Chrom(II)-acetat ist leicht durch Zusatz von gesättigter Natriumacetat-Lösung zu reiner Chrom(II)-chlorid- oder -sulfat-Lösung zu erhalten. Das wenig lösliche, rote Chrom(II)-acetat fällt aus und wird erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen.

8. *Chrom(II)-oxalat*: Mit gesättigter wäßriger Oxalsäurelösung geht reinstes Elektrolytchrom mit blauvioletter Farbe in Lösung. Nach 3 stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad setzt sich am Boden des Gefäßes und auf den Metallstücken feinkristallines, grünes Chrom(II)-oxalat ab. Dieses Verfahren eignet sich jedoch wegen der geringen Ausbeute nicht zur Darstellung.

Die Darstellung des in reiner Form bisher noch nicht beschriebenen Salzes auf dem Wege der doppelten Umsetzung von Chrom(II)-acetat, -chlorid oder -sulfat stieß zunächst auf Schwierigkeiten, da stets nur dunkel gefärbte Lösungen entstanden, aus denen sich nichts abschied. Sie gelang erst, als die berechneten Mengen der festen Komponenten gemischt und mit Wasser übergossen wurden, entsprechend der folgenden Vorschrift:

14 g $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 8 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und 0.25 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden trocken zusammengesüttet und mit etwa 120ccm Wasser übergossen. Wenn man das Ganze einige Zeit gut durchschüttelt, scheidet sich Chrom(II)-oxalat als feinkristalliner, *grüner* Niederschlag aus, der mit kaltem Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet wird. Ausb. 80–85% d. Th. Mit Kaliumoxalat gelingt die Fällung nicht, da das Salz unter Komplexbildung in Lösung geht.

$\text{CrC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (176.0) Ber. Cr 29.57 H₂O 20.48 Gef. Cr 29.41 H₂O 20.52

Das gelblichgrüne Pulver ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und gegen Luftsauerstoff ziemlich beständig. Durch Trocknen über P_2O_5 erhält man das Salz fast wasserfrei als hellgrünes Pulver.

9. *Chrom(II)-fluorid* wurde bisher stets auf trockenem Wege durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf metallisches Chrom oder wasserfreies Chrom(II)-chlorid dargestellt¹⁶⁾. Versuche von TRAUBE und Mitarbb.¹¹⁾, das Salz aus wäßriger Chrom(II)-chlorid-Lösung und Alkalifluoriden zu erhalten, schlugen fehl; die Umsetzung von Chrom(II)-acetat mit Ammonium- oder Kaliumhydrogenfluorid lieferte nur Doppelsalze.

¹⁶⁾ C. POULENC, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 116, 254 [1893].

Reinstes Elektrolytchrom löst sich in 5–40-proz. Flußsäure langsam in der Kälte, rascher beim Erhitzen unter Bildung grüner Lösungen auf, die aber nur etwa 70 % des für zweiwertiges Chrom erforderlichen Reduktionswertes aufweisen. Trotz zahlreicher Versuche konnten auf diesem Wege weder in der Hitze noch in der Kälte und weder bei geringer noch bei hoher Konzentration der Säure reine Chrom(II)-fluorid-Lösungen gewonnen werden.

Aus den Lösungen fällt bei höherer Konzentration ein grüner Kristallbrei aus, dessen Reduktionswert nach dem Waschen mit Wasser und Aceton sowie nach dem Trocknen unter Sauerstoffausschluß über Calciumchlorid im Vakuumexsikkator nur 54 % betrug. Das grüne Pulver wurde an der Luft nur langsam oxydiert; eine Aufschlammung des in Wasser schwerlöslichen Salzes reduzierte zugesetzte Jodlösung erst nach einer Woche vollständig.

Es ist bemerkenswert, daß reine Chrom(II)-sulfat- oder -chlorid-Lösungen auf Zusatz von Flußsäure rein blau bleiben und somit ihren Chrom(II)-Gehalt nicht verändern. Das einmal gebildete $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Ion weist also eine gewisse Stabilität auf, und man muß annehmen, daß das Fluorid-Ion bei der Auflösung von Chrommetall in Flußsäure in die Koordinationssphäre des Chrom(II)-Ions unmittelbar einzutreten vermag und damit den Übergang zu dreiwertigem Chrom erleichtert.

10. *Chrom(II)-oxyd- $1/2$ -Hydrat*: Nach E. PÉLIGOT¹⁷⁾ und A. MOBERG¹⁸⁾ stellt das aus CrCl_2 -Lösungen durch Fällern mit Natronlauge erhaltene $\text{Cr}(\text{OH})_2$ ein dunkelbraunes Pulver dar, das sich auch in Jahren (!) an der Luft nicht zu verändern scheint.

Wir bereiteten uns das Hydroxyd in der folgenden Weise: Zu 1 g reinstem Elektrolytchrom gibt man 4.6 ccm 36-proz. Salzsäure und 60 ccm Wasser. Nach vollständiger Auflösung des Metalls, die durch Erwärmen beschleunigt werden kann, wird $\text{Cr}(\text{OH})_2$ bei Zimmertemperatur durch Zugabe von 5 g NaOH gefällt, das in 40 ccm Wasser gelöst ist. Die Farbe des Hydroxyds ist dunkelbraun, in stärker alkalischen Lösungen auch mehr violett; bei Verwendung von weniger Natronlauge entsteht ein hellblaues basisches Salz. Das Hydroxyd zersetzt sich in Berührung mit der Lauge ganz langsam unter Entwicklung von Wasserstoff und wird erst nach dem Auswaschen stabiler. Sobald es sich abgesetzt hat, saugt man die darüber stehende Flüssigkeit ab, rührt den Niederschlag unter Zugabe von neuem Waschwasser auf, saugt erneut ab und wiederholt die ganze Operation noch 3–4 mal. Das Produkt wird schließlich im Hochvakuum über P_2O_5 zwei Tage zunächst bei Zimmertemperatur, dann kurze Zeit unter Erwärmen bis 80° getrocknet und pulverisiert.

Das so gewonnene, *rötlichbraune* Pulver hatte die Zusammensetzung $\text{CrO}_{1.08} \cdot 0.49 \text{H}_2\text{O}$; es oxydierte sich an der Luft sofort *unter Aufglühen zu einem dunkelbraunen Produkt*, das sich nicht weiter veränderte und mit dem von PÉLIGOT und MOBERG beschriebenen identisch sein dürfte.

¹⁷⁾ Ann. Chim. Physique [3] 12, 539 [1844].

¹⁸⁾ J. prakt. Chem. 29, 175 [1843]; 43, 114 [1848]; 44, 322 [1848].