

HANS-LUDWIG KRAUSS und FRITZ SCHWARZBACH

Chromylverbindungen, II¹⁾

Zur Darstellung von Chromylfluorid und Chromylazid

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

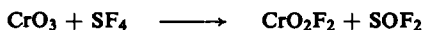
(Eingegangen am 28. Dezember 1960)

*Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. W. Hieber
zum 65. Geburtstag gewidmet (H.-L. K.)*

CrO_2F_2 läßt sich ohne Anwendung von elementarem Fluor bei niedrigen Temperaturen aus SF_4 und CrO_3 in guter Ausbeute erhalten. — Mit HN_3 bildet Chrom(VI)-oxyd in inertem Solvens Chrom(VI)-oxyazid, dem auf Grund des Cr/N_3 -Verhältnisses und der Molekulargewichtsbestimmung die erwartete Formel $\text{CrO}_2(\text{N}_3)_2$ zukommt.

Chrom(VI)-oxyfluorid war 1941 erstmals von H. VON WARTENBERG durch Umsetzung von Chromylchlorid mit elementarem Fluor rein erhalten worden²⁾. Versuche zur Darstellung aus CrO_3 und Flußsäure bzw. Chromat und Fluorsulfonsäure führten lediglich zu kleinen Mengen eines stark verunreinigten Produkts. Die kürzlich beschriebene, bequeme Synthese von Schwefeltetrafluorid³⁾ legte die Anwendung dieses Fluorierungsmittels an Stelle von Fluor nahe. Versuche von W. C. SMITH und V. A. ENGELHARDT⁴⁾ ergaben jedoch nicht das gewünschte Produkt; vielmehr trat Oxydation des S^{IV} zu S^{VI} unter Bildung von SOF_4 und einer amorphen chromhaltigen Substanz ein.

Wie unsere Versuche ergaben, ist es jedoch bei entsprechend niedriger Temperatur möglich, Chrom(VI)-oxyd nach



in guter Ausbeute zu Chromylfluorid umzusetzen. Durch fraktionierte Kondensation der Reaktionsprodukte läßt sich CrO_2F_2 in braunroten Nadeln rein gewinnen, die in ihren Eigenschaften völlig dem von v. WARTENBERG²⁾ beschriebenen Produkt entsprechen.

Die Auffindung einer Reihe neuer, homöopolarer Chromylverbindungen in den letzten Jahren^{5,1)}, ließ erwarten, daß sich ganz allgemein oxydationsbeständige Säuren mit CrO_3 unter entsprechenden Bedingungen zu Chrom(VI)-oxyacyl-Verbindungen umsetzen lassen. Unter den Pseudohalogenwasserstoffen schien uns die Stickstoffwasserstoffsäure besonders geeignet, da Azid von Chromsäure in wäßrigem Medium nicht angegriffen wird.

¹⁾ Als I. Mitteil. gilt: H.-L. KRAUSS, *Angew. Chem.* **70**, 502 [1958].

²⁾ H. v. WARTENBERG, *Z. anorg. allg. Chem.* **247**, 140 [1941].

³⁾ C. W. TULLOCK, F. S. FAWCETT, W. C. SMITH und D. D. COFFMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 539 [1960].

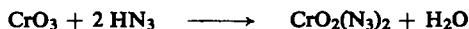
⁴⁾ *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 3838 [1960].

⁵⁾ M. SCHMEISSER, *Angew. Chem.* **67**, 493 [1955].

Läßt man auf CrO_3 eine Lösung von HN_3 in Tetrachlorkohlenstoff einwirken, so löst sich das Oxyd unter Bildung einer tiefvioletten Verbindung, in der das Metall die Oxydationszahl +6 besitzt; dementsprechend tritt keine Stickstoffentwicklung auf. Die Reaktion wird durch Zugabe von Phosphorpentoxyd als wasserentziehendem Mittel erleichtert; die entstandene Lösung ist bei -20° tagelang unverändert haltbar. — Bei Verwendung von Chromoxyd im Überschuß (zweckmäßig in einer gekühlten Säule) erreicht das Verhältnis Chrom/Azid bei mehrfach wiederholtem Durchgang asymptotisch den Wert 0,5, wobei allerdings die absolute Azidkonzentration durch beginnende Zersetzung etwas abnimmt.

Diese Zersetzung, die zu einer Abnahme der Oxydationszahl unter Stickstoffentwicklung und Abscheidung brauner Festsubstanzen führt, tritt auch bei allen Versuchen auf, durch vorsichtiges Abdestillieren des Lösungsmittels das Chrom(VI)-oxyazid in Substanz zu isolieren; ein Teil der violetten Verbindung geht dabei unzersetzt im Trägerdampf mit über. Das Zersetzungsprodukt ist, besonders im trockenen Zustand, außerordentlich explosiv und detoniert bei Erschütterung mit großer Brisanz.

Da eine Isolierung der gewünschten Chromylverbindung zunächst nicht möglich scheint, wurde die Formel der Substanz durch kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts gesichert. In Tetrachlorkohlenstoff wurde der für $\text{CrO}_2(\text{N}_3)_2$ erwartete Wert gefunden. Demnach ist die Bildungsreaktion



analog zur Synthese von Chromylchlorid zu formulieren. — Das sichtbare Spektrum von Chromylazid weist zwei Maxima bei $545 \text{ m}\mu$ und $459 \text{ m}\mu$ mit $\epsilon = 3.21 \cdot 10^3$ bzw. $3.66 \cdot 10^3$ auf.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von Chromylfluorid aus CrO_3 und SF_4 : Ein 20 cm langes waagerechtes Reaktionsrohr mit Kühlmantel wird mit grobkristallinem, wasserfreiem CrO_3 locker beschickt und auf eine Temperatur von $+5^\circ$ gebracht. Das Schwefeltetrafluorid, hergestellt aus NaF und SCl_2 ³⁾, wird, mit trockenem Stickstoff vermischt, langsam über das Oxyd geleitet, wobei augenblicklich Reaktion unter Bildung von braunem gasförmigem CrO_2F_2 eintritt. Zum Auffangen der Reaktionsprodukte dienen hintereinander geschaltete U-Rohre, in denen der Gasstrom stufenweise bis auf -78° gekühlt wird. In den wärmeren Teilen dieses Systems scheidet sich Chromylfluorid in langen, braunroten Nadeln ab, während SOF_2 und etwas nicht umgesetztes SF_4 erst bei tieferer Temperatur kondensiert werden. Durch Umsublimieren im N_2 -Strom läßt sich die Chromylverbindung von Verunreinigungen trennen und schmelzpunktsrein (30.5° , geschlossenes Röhrchen, Lit. 2): 31.6°) in einer Ausbeute von 62%, bezogen auf SF_4 gewinnen.



Bei diesem Verfahren wird eine Apparatur aus Jenaer-Glas praktisch nicht angegriffen.

Darstellung von Chromylazid-Lösung

a) HN_3 -Lösung in CCl_4 : In einem Scheidetrichter wird NaN_3 mit Tetrachlorkohlenstoff überschlachtet und mit einem kleinen Überschuß einer wäßrigen Phosphorsäure ($\rho = 1.5$) versetzt. Unter Umschütteln bringt man das Salz allmählich in Lösung, trennt die Schichten, und schüttelt noch zweimal mit Tetrachlorkohlenstoff aus. Nach Filtrieren der HN_3/CCl_4 -

Lösung durch ein Papierfilter trocknet man mit P_2O_5 . Die Konzentration soll für die Umsetzung zu Chromylazid zwischen 0.1 *m* und 0.5 *m* liegen.

b) Umsetzung zur Chromylazid-Lösung: Mit einer Mischung von feinst gepulvertem, trockenem CrO_3 und P_2O_5 (3:1) beschickt man ein ca. 1 m langes senkrecht Reaktionsrohr, das auf -20° gekühlt wird; ein aufgesetzter Tropftrichter mit 0.5 *m* HN_3 in CCl_4 (s. o.) und die Vorlage werden gleichfalls auf diese Temperatur gebracht, ebenso die Schlißverbindungen (Kühl-Tulpen!). Wegen der Explosionsgefahr ist die gesamte Apparatur mit einem Drahtgitter zu umgeben.

Man läßt nun die Stickstoffwasserstoffsäure langsam durch die Säule tropfen; nach Beendigung des ersten Durchgangs wird die tiefviolette Lösung, der man eine Probe zur Analyse entnommen hat, (s. u.), durch eine frischbeschickte Säule der gleichen Art geschickt. Nach mehrmaliger Wiederholung ist praktisch die gesamte HN_3 zu *Chromylazid* umgesetzt. (Chrom/Azid gef. 0.500, ber. 0.500).

c) Bestimmung des Cr/N_3 -Verhältnisses: Die zur Analyse bestimmte Probe wird unter N_2 -Druck durch eine G4-Fritte gepreßt, wobei man einen evtl. Niederschlag keinesfalls trocken werden läßt (Explosionsgefahr!). Aliquote Teile der Lösung werden mit 2 *n* NaOH hydrolysiert und das CCl_4 durch Kochen vertrieben. Azid und Chromat werden argentometrisch bzw. jodometrisch bestimmt.

d) Die Molekulargewichtsbestimmung wurde kryoskopisch in CCl_4 ausgeführt. Als Bezugsschmelzpunkt diente der Schmp. von Tetrachlorkohlenstoff, der — ohne gelöstes HN_3 — durch die gleiche CrO_3/P_2O_5 -Säule geschickt worden war. Die Messung der Schmelzpunktserniedrigung erfolgte in wie oben bereiteten Lösungen, deren Gehalt an Chrom und Gesamtazid analytisch bestimmt worden war. Die bei Annahme der Formel $CrO_2(N_3)_2$ zu erwartende Gefrierpunktserniedrigung wurde als theoret. Wert eingesetzt. Mol.-Gew. ber. 168, gef. 182, 180.

ROBERT P. M. WERNER

Über die Reaktionen einiger Metallcarbonyle mit Schwefeltrioxyd

Aus den Forschungslaboratorien der Ethyl Corporation
Ferndale 20, Detroit, Michigan, U.S.A.

(Eingegangen am 8. Oktober 1960)

*Herrn Professor Walter Hieber in aufrichtiger Verehrung
zum 65. Geburtstag gewidmet*

Bei der Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf einige Übergangsmetallcarbonyle wird Chromhexacarbonyl praktisch nicht angegriffen, während die Carbonyle des Eisens, Mangans und Molybdäns neuartige Derivate liefern. Nur die Molybdänverbindung erwies sich als hinlänglich beständig für eine Strukturbestimmung. Entsprechend der Gleichung



wird dem diamagnetischen Produkt die Struktur des Tetracarbonyl-pyrosulfato-molybdäns(II) zugeschrieben.

Gemischte Metallcarbonyle sind bisher in beträchtlicher Anzahl von den Umsetzungen sowohl reiner als auch substituierter Metallcarbonyle mit verschiedenen