

HERMANN LUX, LUDWIG EBERLE¹⁾ und DIETER SARRE²⁾

Zur Kenntnis der Chrom(II)-Salze und des Chrom(II)-oxids, IV³⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 15. Oktober 1963)

Folgende Chrom(II)- und Kupfer(II)-Verbindungen liefern analoge Pulverdiagramme: Chrom(II)-sulfat-pentahydrat, Tetramminchrom(II)-sulfat-monohydrat, Chrom(II)-acetat-monohydrat und Dichloro-bis(pyridin)-chrom(II); in anderen Fällen sind die Pulverdiagramme mehr oder minder verschieden. Die Darstellung von Chrom(II)-sulfat-monohydrat und Chrom(II)-fluorid-dihydrat sowie von wasserfreiem, pyrophorem Chrom(II)-fluorid wird beschrieben.

Die Verbindungen des zweiwertigen Chroms verdienen besonderes Interesse, nicht nur weil sie starke Reduktionsmittel sind, sondern auch wegen ihrer merkwürdigen Ähnlichkeit mit den Kupfer(II)-Verbindungen. Diese Ähnlichkeit beruht offenbar darauf, daß sich Kupfer(II)-Ion (d^9) und Chrom(II)-Ion (d^4) in der Besetzungszahl des 3d-Niveaus gerade um 5 Elektronen, also um die Halbbesetzung unterscheiden; außerdem ist ihr Ionenradius nahezu gleich. Kupfer(II)-Ion hat nun die merkwürdige Neigung, bei der Komplexbildung nur 4 Liganden anzulagern und zwar in der Ebene des Zentralatoms mit planarer Konfiguration⁴⁾. Bei der Mehrzahl aller Kupfer(II)-Verbindungen, deren Kristallstruktur bisher bekannt geworden ist, liegen die nächsten Nachbarn senkrecht zu dieser Ebene in deutlich größerer Entfernung.

Auf die Ähnlichkeit von Kupfer(II)- und Chrom(II)-Verbindungen waren wir bereits bei der Darstellung des Chrom(II)-sulfat-pentahydrats aufmerksam geworden⁵⁾, das nicht, wie früher angegeben⁶⁾, ein Heptahydrat ist, sondern die Zusammensetzung $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aufweist und ein Pulverdiagramm gibt, das sich von jenem von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kaum unterscheidet. Wir haben diese Ähnlichkeit auch bei geeigneten anderen Chrom(II)-Verbindungen verfolgt, wobei vor allem solche in Betracht gezogen wurden, bei denen die Kristallstruktur der entsprechenden Kupfer(II)-Verbindungen bereits bekannt war. Einige Verbindungen schieden aus, weil der organische Ligand dem starken Reduktionsvermögen des Chrom(II)-Ions nicht standhielt; da zweiwertiges Kupfer leicht reduziert wird, haben wir auch von Versuchen zur Herstellung von Mischkristallen aus Kupfer(II)- und Chrom(II)-Verbindungen abgesehen.

Die im folgenden angeführten Pulverdiagramme, deren Daten (unter Weglassung der schwächsten Linien) in der Tabelle wiedergegeben sind, wurden durchweg mit

1) L. EBERLE, Diplomarb. Techn. Hochschule München 1958.

2) D. SARRE, Diplomarb. Techn. Hochschule München 1959.

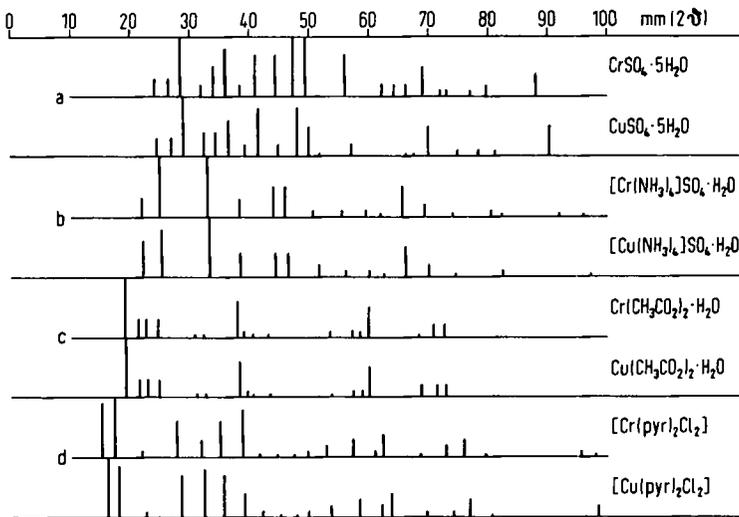
3) III. Mittel.: H. LUX und L. EBERLE, Chem. Ber. **94**, 1562 [1961].

4) J. ZEEMANN, Fortschr. Mineralog. **39**, 59 [1961].

5) H. LUX und G. ILLMANN, Chem. Ber. **91**, 2147 [1958].

6) H. MOISSAN, Bull. Soc. chim. France [2] **37**, 296 [1882].

Chrom- K_{α} -Strahlung und V-Filter aufgenommen; die Intensitäten sind geschätzt. Zur Aufnahme von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ durften die Substanzen nicht pulverisiert werden, da sie sonst beide röntgenamorph wurden. Die Herstellung geeigneter, sehr feinkörniger Pulver gelang durch rasches Zugeben von Äthanol zu den gesättigten Lösungen der Salze. Der Vergleich der Pulverdiagramme (Abbild. 1a) zeigt fast völlige Übereinstimmung in der Lage der Linien und in den Intensitätsverhältnissen. Wenn auch eine genauere Bestimmung der Intensitätsverhältnisse sowie weitere Aufnahmen an Einkristallen wünschenswert sind, so kann doch bereits aufgrund der vorliegenden Diagramme mit hoher Wahrscheinlichkeit der Schluß gezogen werden, daß Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat und Chrom(II)-sulfat-pentahydrat *isotyp* sind. In $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ist das Metallion koplunar von vier Wassermolekülen im Abstand von 1.98 bzw. 1.99 Å umgeben⁷⁾; senkrecht zu dieser Ebene erfolgt die Koordination von Sauerstoffatomen des Sulfations mit deutlich größerem Abstand (2.30 bzw. 2.45 Å).



Abbild. 1. Pulverdiagramme (Cr- K_{α} -Strahlung)

Die gleiche Übereinstimmung zeigt sich auch in den Pulverdiagrammen von Tetramminkupfer(II)-sulfat-monohydrat und Tetramminchrom(II)-sulfat-monohydrat (Abbild. 1b). Die Kristallstruktur wurde von M. SIMERSKÁ (1954) und F. MAZZI (1955) bestimmt⁸⁾. In den Pulverdiagrammen von Bis(äthylendiamin)-kupfer(II)-sulfat-dihydrat und Bis(äthylendiamin)-chrom(II)-sulfat-dihydrat stimmen dagegen nur die stärksten Linien in ihrer Lage überein. Die planare Struktur des Bis(äthylendiamin)-Kupferkomplexes wurde 1953 von H. SCOULOUDI bewiesen⁹⁾.

⁷⁾ C. A. BEEVERS und H. LIPSON, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, 146, 570 [1934].

⁸⁾ M. SIMERSKÁ, Czechoslov. J. Physics 4, 277 [1954]; F. MAZZI, Acta crystallogr. [Copenhagen] 8, 137 [1955].

⁹⁾ Acta crystallogr. [Copenhagen] 6, 651 [1953].

Daß die Strukturen von Kupfer(II)-acetat-monohydrat und Chrom(II)-acetat-monohydrat gleich sind, war bereits 1953 von J. N. VAN NIEKERK und F. R. L. SCHÖNING¹⁰⁾ festgestellt worden. Beide Verbindungen liefern nahezu identische Pulverdiagramme (Abbild. 1c). Diese Übereinstimmung ist besonders bemerkenswert, weil die Struktur recht merkwürdig ist. Im Gitter liegen dimere Komplexe vor, in denen das Metallatom koplanar von je vier Sauerstoffatomen der Acetatgruppen im Abstand von 1.95–1.98 Å umgeben ist; senkrecht zu dieser Ebene liegt einerseits ein H₂O-Molekül (2.20 Å), andererseits das zweite Metallatom im Abstand von 2.64 Å.

Fast gleiche Pulverdiagramme ergaben auch Dichloro-bis(pyridin)-kupfer(II) und Dichloro-bis(pyridin)-chrom(II) (Abbild. 1d). E. G. Cox und Mitarbb.¹¹⁾ haben 1936 gezeigt, daß das Metallatom in der Kupferverbindung planar-quadratisch von den N-Atomen des Pyridin-Ringes und den Chloratomen in *trans*-Stellung umgeben ist. Auch Dichloro-bipyridyl-kupfer(II) und Dichloro-bipyridyl-chrom(II) wurden verglichen. Die Röntgenaufnahmen stimmten hier nur annähernd überein; geringe Unterschiede sind zweifellos vorhanden. Die Struktur ist bisher nicht ermittelt.

Als *verschieden* erwiesen sich die Pulverdiagramme von Bis(glycinato)-kupfer(II)-monohydrat und Bis(glycinato)-chrom(II)-monohydrat. Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß hier mehrere Kristallmodifikationen (vielleicht auch *cis-trans*-Isomere) vorkommen, von denen zunächst nur je eine gefaßt worden ist; dies gilt auch für Kupfer(II)-fluorid-dihydrat und Chrom(II)-fluorid-dihydrat, deren Pulverdiagramme ebenfalls verschieden waren. In diesem Zusammenhang sei noch auf den Unterschied der Strukturen von CuO und CrO hingewiesen. Kupfer(II)-oxid hat einen eigenen monoklinen Gittertyp, in dem die Kupferatome planar von vier Sauerstoffatomen umgeben sind, während die Koordination von weiteren Sauerstoffatomen in der dazu senkrechten Richtung mit wesentlich größerem Abstand erfolgt. Das von uns aus Chromhexacarbonyl hergestellte, allerdings kohlenstoffhaltige Chrom(II)-oxid weist dagegen ein kubisches Gitter auf. Die Erscheinung der Isotypie von Kupfer(II)- und Chrom(II)-Verbindungen und der planaren Konfiguration von vier Liganden (Jahn-Teller-Effekt) ist somit in vielen, keineswegs aber in allen Fällen zu beobachten.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für finanzielle Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

CrSO₄·H₂O, Chrom(II)-sulfat-monohydrat: Die Darstellung von CrSO₄·5H₂O erfolgt unter Luftabschluß in der früher⁵⁾ angegebenen Weise. Nach dem Erkalten der Lösung gibt man sauerstofffreies Äthanol in großem Überschuß zu. Das für die Röntgenaufnahme geeignete, sehr feine, trockene Pulver hält sich an der Luft wochenlang.

CrSO₄·H₂O erhält man durch Entwässern des Pentahydrats i. Hochvak. bei 60–70°. Bei Mengen von 200–400 mg war die Wasserabgabe nach 2 Stdn. beendet, ohne daß sich der Reduktionswert verringert hatte. Bei 100°/0.0001 Torr enthielt das Präparat nach 2 Stdn. 0.8 H₂O, nach 9 Stdn. 0.5 H₂O; durch längeres Erhitzen auf 160° ließ sich zwar das gesamte Wasser entfernen, das schwach grünliche Produkt zeigte jedoch einen erheblich verringerten

¹⁰⁾ Acta crystallogr. [Copenhagen] 6, 227, 501 [1953].

¹¹⁾ E. G. COX, E. SHARRATT, W. WARDLAW und K. C. WEBSTER, J. chem. Soc. [London] 1936, 129.

Reduktionswert. Versuche zur Aufnahme einer isobaren oder isothermen Abbaukurve schlugen fehl, da unter den Bedingungen, die zur hinreichend raschen Einstellung des Gleichgewichts notwendig waren, bereits Zersetzung unter Wasserstoffentwicklung eintrat. Nur wenn der Wasserdampf i. Hochvak. sofort abgesaugt wurde, ließ sich bis zu etwa 100° die Oxydation verhindern.

$\text{CrSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhält man einfach durch Auflösen von 1 g pulverisiertem *Elektrolytchrom* in verd. *Schwefelsäure* (2 ccm konz. H_2SO_4 + 20 ccm H_2O) in der Hitze. Mit Schwefelsäure (1 + 1) entsteht in der Hitze bereits Chrom(III), bei Raumtemperatur verläuft die Umsetzung zu langsam. Nach starkem Kühlen mit Eis/Kochsalz gibt man unter Umschütteln und dauerndem Kühlen stark gekühlte konz. Schwefelsäure (40 ccm konz. H_2SO_4 + 10 ccm H_2O) zu. Nach einigen Min. scheidet sich $\text{CrSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ feinpulvrig ab. Es wird in einem G4-Glasfilter gesammelt, mit luftfreiem Aceton gewaschen und i. Wasserstrahlpumpenvak. getrocknet. Das so hergestellte hellblaue, fast farblos erscheinende Pulver hält sich an der Luft monatelang ohne Änderung des Reduktionswertes.

$\text{CrSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (166.1) Ber. Cr 31.33 Gef. Cr 31.18

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Tetramminchrom(II)-sulfat-monohydrat*: Als geeignetste Darstellungsmethode erwies sich das Einleiten von trockenem *Ammoniak* in eine stark gekühlte Aufschlammung von feinkristallinem $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in luftfreiem Äthanol. Das Salz wird scharf abgesaugt und sofort i. Hochvak. bei Raumtemperatur getrocknet. Die violetten Kristalle bleiben an trockener Luft und sogar i. Hochvak. stundenlang unverändert. An feuchter Luft verändern sie sich jedoch schon innerhalb weniger Min. unter Oxydation und Abgabe von Ammoniak. In konz. wäbr. Ammoniak ist das Salz kaum löslich; mit Wasser entsteht $\text{Cr}(\text{OH})_2$.

$\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (234.2) Ber. Cr 22.11 NH_3 29.02 Gef. Cr 22.08 NH_3 28.97

$[\text{Cr}(\text{en})_2]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Bis(äthylendiamin)-chrom(II)-sulfat-dihydrat*: Zu einer verd. wäbr. Lösung von $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gibt man unter Eiskühlung wäbr. *Äthylendiamin-monohydrat* im Molverhältnis 1 : 2 und dann Äthanol in großem Überschuß. Die kleinen rotvioletten Kristalle werden mehrmals mit Äthanol gewaschen und 1 Stde. i. Hochvak. getrocknet. Das Salz ist unter Stickstoff beständig, zerfließt jedoch an feuchter Luft nach kurzer Zeit.

$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (304.3) Ber. Cr 17.11 Gef. Cr 17.05

$[\text{Cr}(\text{pyr})_2\text{Cl}_2]$, *Dichloro-bis(pyridin)-chrom(II)*: Wasserfreies CrCl_2 wird unter Stickstoff in luftfreiem Äthanol gelöst. Man filtriert ab und läßt trockenes, sauerstofffreies *Pyridin* in geringem Überschuß zutropfen. Der hellgrüne Niederschlag wird auf der Fritte 4–6mal mit Äthanol gewaschen, 1 Stde. bei Raumtemperatur i. Hochvak. getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert. Die in Wasser mit blauer Farbe lösliche Verbindung ist in Aceton, Äther, Chloroform oder Benzol kaum löslich; an der Luft zersetzt sie sich bald unter Verfärbung.

$[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2]$ (281.1) Ber. Cr 18.53 Gef. Cr 18.55

$[\text{Cr}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$, *Dichloro-bipyridyl-chrom(II)*: Entsprechend der von F. BLAU¹²⁾ für die Kupferverbindung gegebenen Vorschrift werden 430 mg $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 10 ccm H_2O gelöst. Nach dem Zugeben von 340 mg *Bipyridyl-(2.2')* in 20 ccm Äthanol kristallisiert die Verbindung aus der tiefvioletten Lösung sofort in schwarzbraunen Nadeln. Das Produkt wird mehrmals mit Äthanol gewaschen und i. Hochvak. kurze Zeit getrocknet; die Substanz ist ziemlich luftbeständig.

$[\text{Cr}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\text{Cl}_2]$ (279.1) Ber. Cr 18.65 Cl 25.40 Gef. Cr 18.55 Cl 25.31

¹²⁾ Mh. Chem. 19, 647 [1898].

$Cr(H_2NCH_2CO_2)_2 \cdot H_2O$, *Bis(glycinato)-chrom(II)-monohydrat*: 2.75 g $CrSO_4 \cdot 5 H_2O$ in 50 ccm H_2O werden in eine Lösung von 4.00 g *Glycin* und 1.50 g NaOH in 200 ccm Wasser eingetropf. Die i. Hochvak. getrockneten hellblauen Nadelchen sind ziemlich luftbeständig und unlöslich in Äthanol und anderen organischen Lösungsmitteln; durch Wasser wird die Verbindung zersetzt.

$Cr(H_2NCH_2CO_2)_2 \cdot H_2O$ (218.1) Ber. Cr 23.8 Gef. Cr 23.5

$CrF_2 \cdot 2 H_2O$, *Chrom(II)-fluorid-dihydrat*¹³⁾: 300 g fein zerstoßenes *Elektrolytchrom*¹⁴⁾ werden in 45 ccm *Fluorwasserstoffsäure* (25 ccm 40-proz. HF-Lösung + 20 ccm H_2O) auf siedendem Wasserbad gelöst, wobei eine rein hellblaue Lösung entstehen muß. Nach dem Abkühlen fällt man tropfenweise mit 50 ccm sauerstofffreiem Äthanol unter Umschütteln, filtriert den rein hellblauen Niederschlag von der grünlichen Lösung ab, wäscht 3 mal mit je 5 ccm Wasser, 1 mal mit Äthanol und trocknet bei Raumtemperatur/0.0001 Torr. Das blaßblaue Pulver ist gut wasserlöslich und bleibt an der Luft stundenlang unverändert. Die Reaktion wird in einer Polyäthylen-Flasche ausgeführt, an deren Hals seitlich ein Polyäthylen-Schlauch zum Einleiten des Schutzgases angeschmolzen ist; vor Versuchsbeginn wird die Flasche mehrmals – ohne Rücksicht auf die Verformung – evakuiert und mit Stickstoff gefüllt.

$CrF_2 \cdot 2 H_2O$ (126.0) Ber. Cr 41.25 F 30.13 Gef. Cr 41.2 F 29.9

Das Präparat läßt sich bei 100° i. Hochvak. unzersetzt entwässern; das wasserfreie, hellblaue Produkt oxydiert sich bei Luftzutritt unter Aufglühen. Beim Erhitzen i. Hochvak. auf 600° wird es olivgrün und wasserunlöslich; Disproportionierung tritt hierbei nicht ein, wie die Pulveraufnahmen (Tabelle) zeigen.

CrF_2 (90.0) Ber. Cr 57.81 Gef. Cr 57.40

In einer Reihe von Fällen waren die zum Vergleich der Pulverdiagramme nötigen Verbindungen nicht erhältlich. Versuche zur Darstellung von *Bis(salicylaldoximato)-chrom(II)* führten stets zu röntgenamorphen Produkten. Ihr Chromgehalt stimmte zwar mit dem erwarteten überein, die Bestimmung von C, H und N zeigte jedoch, daß die organische Komponente reduziert worden war. Das starke Reduktionsvermögen des 2-wertigen Chroms ließ auch alle Versuche zur Darstellung von *Phthalocyaninato-chrom(II)* scheitern. Die noch einigermaßen aussichtsreich erscheinende Umsetzung von *Li-phthalocyanin*¹⁵⁾ mit wasserfreiem $CrCl_2$ in absol. Äthanol führte nur zu einer raschen Verfärbung von tief Blaugrün nach Hellbraun. Auch die *Chrom(II)-Tropolon-Verbindung* ließ sich nicht synthetisieren. Beim Schütteln von wäbr. *Chrom(II)-acetat* mit *Tropolon* in peroxidfreiem Äther entstand ein dunkelbraunes, kristallines Produkt; es enthielt *Chrom(III)*, wie die Analyse zeigte.

Während in den oben genannten Fällen das Reduktionsvermögen von *Chrom(II)* störte, scheiterte die Darstellung von *Bis(hydrazin)-kupfer(II)-chlorid* am Oxydationsvermögen des 2-wertigen Kupfers. Der nach K. A. HOFMANN und E. C. MARBURG¹⁶⁾ hergestellte hellblaue Niederschlag war schon in Lösung nicht unzersetzt haltbar; unter langsamer Stickstoffentwicklung schied sich bald hellrotes Kupferpulver ab. Die Umsetzung von wasserfreiem $CuCl_2$ mit wasserfreiem Hydrazin in absol. Äthanol lieferte dagegen eine hellblaue Fällung, die sich unzersetzt abfiltrieren ließ. Nach dem Trocknen i. Hochvak. bei Raumtemperatur zerfiel das Pulver jedoch plötzlich unter Schwarzfärbung und lebhafter Gasentwicklung.

¹³⁾ D. SARRE, Dissertat. Techn. Hochschule München 1961.

¹⁴⁾ Nötigenfalls muß das Metall mit ein wenig konz. Salzsäure zuvor aktiviert werden.

¹⁵⁾ P. A. BARRETT, D. A. FRYE und R. P. LINSTEAD, J. chem. Soc. [London] 1938, 1160.

¹⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 305, 222 [1899].

[Cr(en) ₂]SO ₄ · 2H ₂ O		[Cu(en) ₂]SO ₄ · 2H ₂ O		CrF ₂ · 2H ₂ O		CuF ₂ · 2H ₂ O	
<i>I/I</i> ₀	mm (2 θ)	<i>I/I</i> ₀	mm (2 θ)	<i>I/I</i> ₀	mm (2 θ)	<i>I/I</i> ₀	mm (2 θ)
		0.3	14.7	1.0	27.0	1.0	27.8
1.0	17.6	1.0	18.0	0.4	32.1	0.3	32.2
0.1	25.1	0.4	24.9	0.4	34.9	0.7	36.2
0.9	27.3	0.8	27.3	0.1	35.8	0.5	42.5
0.7	32.8	0.7	32.8	0.4	42.1	0.5	43.4
0.7	35.6	0.3	36.4	0.1	43.6	0.4	45.4
0.4	38.1	0.7	38.0	0.8	48.2	0.9	49.8
		0.2	42.4	0.2	55.8	0.4	58.6
0.6	45.5	0.3	46.2	0.4	57.8	0.6	60.0
0.1	47.2	0.2	47.4	0.1	60.9	0.3	63.2
0.3	51.0	0.2	50.1	0.2	66.9	0.5	69.1
0.1	56.3	0.2	56.3	0.1	68.2	0.2	71.3
0.05	59.4	0.1	59.5	0.4	72.3	0.4	73.9
0.05	60.8	0.2	61.3	0.4	73.8	0.4	76.4
0.3	62.2	0.2	63.3	0.1	79.5	0.2	82.0
0.3	63.8	0.2	64.4	0.1	83.5	0.2	84.9
		0.1	67.2	0.2	87.6	0.7	91.5
0.2	68.5	0.1	69.1	0.2	89.9	0.2	93.3
0.1	72.8	0.1	72.8	0.2	92.6	0.3	95.1
0.2	75.7	0.1	76.4	0.1	108.6	0.4	97.2
0.1	80.9	0.1	79.0	0.4	115.1	0.2	100.6
0.1	82.1	0.1	81.6	0.3	138.7	0.2	104.7
		0.1	83.8			0.2	106.3
0.1	94.9	0.2	96.0			0.3	113.6
0.2	100.3					0.6	118.9
0.2	106.7					0.3	124.3
0.3	113.2					0.2	128.3
						0.2	133.6
						0.2	136.4
						0.2	139.5
						0.2	142.3
						0.4	145.0
						0.4	148.2

CrF₂

<i>I/I</i> ₀	mm (2 θ)	<i>I/I</i> ₀	mm (2 θ)
0.4	32.1	0.3	80.8
0.1	35.6	0.2	82.3
1.0	40.3	0.2	83.3
0.5	45.6	0.5	87.9
0.5	48.2	0.1	92.3
0.1	51.1	0.5	100.8
0.5	54.4	0.3	107.0
0.3	59.2	0.1	110.4
0.1	65.9	0.05	113.8
0.3	74.9	0.3	132.6
0.2	77.0		