

ROLF B. JOHANNESSEN *) und HANS-LUDWIG KRAUSS

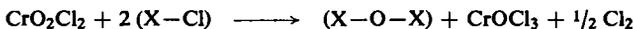
Notiz über eine neue Darstellungsmethode für CrOCl_3

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 25. Februar 1964)

Die Reduktion von CrO_3 oder CrO_2Cl_2 mit Chloridionen führt in inertem Lösungsmittel zu Chrom(V)-Verbindungen¹⁾. Mit freien Chloridionen bilden sich dabei stets komplexe Chloro-oxo-Anionen²⁾; eine Isolierung der Grundsubstanz CrOCl_3 ließ sich bei Verwendung der anorganischen Säurehalogenide SOCl_2 und SO_2Cl_2 als Chlorid-Donatoren erreichen^{2,3)}.

Wegen der unbefriedigenden Ausbeute dieses Verfahrens wurden auch andere homöopolare Chloride auf ihr reaktives Verhalten untersucht; insbesondere, wenn nach



der Austausch der $\text{X}-\text{Cl}$ -Bindung gegen die $\text{X}-\text{O}$ -Bindung unter Enthalpie-Abgabe erfolgt.

In der folgenden Tabelle⁴⁾ sind die Bildungswärmen von $2(\text{X}-\text{Cl})$ und $(\text{X}-\text{O}-\text{X})$ für einige derartige Fälle gegenübergestellt:

Chloride	$-\Delta H$ [kcal/Mol]	Oxide	$-\Delta H$ [kcal/Mol]	Diff. ($-\Delta H$) [kcal/Mol]
PCl_5	110.7	POCl_3	151.0	40.3
$\frac{2}{3} \text{BCl}_3$	66.7	$\frac{1}{3} \text{B}_2\text{O}_3$	100.7	34.0
SOCl_2	49.2	$\text{SO}_2(\text{g})$	71.0	21.8
$\frac{2}{3} \text{POCl}_3$	100.7	$\frac{1}{6} \text{P}_4\text{O}_{10}$	120.0	19.3
$\frac{1}{2} \text{TiCl}_4$	89.7	$\frac{1}{2} \text{TiO}_2$	109.0	19.3
SO_2Cl_2	93.0	SO_3	105.0	12.0
$\frac{2}{3} \text{VOCl}_3$	115	$\frac{1}{3} \text{V}_2\text{O}_5$	124	9
Zum Vergleich:				
$2 \text{HCl}(\text{g})$	44.2	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	57.8	13.6
CrO_2Cl_2	135.7	CrO_3	138.4	2.7

Von den aufgeführten Verbindungen ergab Bortrichlorid die besten Resultate. (Die Verwendung von PCl_5 , POCl_3 und TiCl_4 führt zu störenden Nebenprodukten oder zu Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches.) Durch die im folgenden beschriebene Reaktion wird erstmals eine homöopolare Chrom(V)-Verbindung ohne besonderen experimentellen oder zeitlichen Aufwand in guter Ausbeute zugänglich.

*) Ständige Adresse: National Bureau of Standards, Washington D. C., USA; z. Zt. Anorg.-Chem. Institut der Techn. Hochschule München (training assignment).

1) R. F. WEINLAND und W. FRIDRICH, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 3784 [1905]; R. F. WEINLAND und M. FIEDERER, ebenda **39**, 4042 [1906]; **40**, 2090 [1907].

2) H. L. KRAUSS, M. LEDER und G. MÜNSTER, Chem. Ber. **96**, 3008 [1963].

3) H. L. KRAUSS und G. MÜNSTER, Z. Naturforsch. **17b**, 344 [1962].

4) Nach „Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties“ Circular 500 of the U. S. National Bureau of Standards, Washington D. C., USA, 1952.

Arbeitsvorschrift

Alle folgenden Operationen sind unter Feuchtigkeitsausschluß durchzuführen. Ein 250-cm-Kolben wird bei 0° mit 20 ccm BCl_3 und 2 ccm CrO_2Cl_2 beschickt (Molverhältnis ca. 10 : 1). Man erwärmt bis zum Sdp. des Bortrichlorids ($+13^\circ$), wobei man einen Kühlfinger (-30°) als Rückflußkühler verwendet, und leitet 4 Stdn. einen *langsamen* Stickstoffstrom über die Mischung. Dabei wird das bei der Reaktion gebildete Chlor und ein Teil des BCl_3 aus dem System entfernt. Man läßt weitere 12 Stdn. bei 0° stehen und destilliert die Reaktionsmischung anschließend bei 20° i. Hochvak. Bortrichlorid und evtl. noch verbliebenes CrO_2Cl_2 lassen sich sehr schnell in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle abdestillieren; das *Chromoxytrichlorid* wird anschließend an den Kühlfinger (-30°) sublimiert. Gegen Ende der Sublimation erwärmt man den Kolben zweckmäßig auf ca. 60° . Ausb. 2.15 g (50% d. Th., bez. auf CrO_2Cl_2).

Cl_3CrO (74.4)	Ber. Cl 61.00	Cr^{VI} 19.88	$\text{Cr}_{\text{ges.}}$ 29.83	Ox.-Z. 5.00
	Gef. Cl 60.3	$\text{Cr}^{\text{VI}*})$ 19.6	$\text{Cr}_{\text{ges.}^{**})}$ 29.5	Ox.-Z. $^{***})$ 5.0

^{*)} Jodometrisch nach Hydrolyse. ^{**) Jodometrisch nach Oxydation mit Peroxid.}

^{***)} Aus dem Verhältnis $\text{Cr}_{\text{ges.}} : \text{Cr}^{\text{VI}}$.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. W. HIEBER sind wir für sein stetes Interesse sowie die Überlassung von Institutsmitteln sehr verbunden. Dem NATIONAL BUREAU OF STANDARDS, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK danken wir für wertvolle Unterstützung.