

HERMANN LUX, DIETER SARRE¹⁾ und IVO SCHAFFELHOFER²⁾Zur Kenntnis der Chrom(II)-Salze und des Chrom(II)-oxids, V³⁾**Enthalogenierungen mit Chrom(II)-chlorid**Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 6. April 1964)

Alkoholisch-wäßrige Lösungen von Chrom(II)-chlorid reagieren mit aliphatisch gebundenem Halogen (CCl₄, CHCl₃, CHBr₃, CHJ₃, CH₂J₂, CCl₃CO₂H, CCl₃CHO), das in der Regel durch Wasserstoff ersetzt wird. Die Reaktivität nimmt hierbei mit dem Halogengehalt und in der Reihenfolge Cl < Br < J zu. Aromatisch gebundenes Halogen reagiert nicht.

Bei Versuchen zur Verteilung von Chrom(II)-halogeniden zwischen wäßrigen und organischen Phasen fanden wir, daß beim Schütteln wäßr. Chrom(II)-Salzlösungen mit Chloroform die blaue Farbe von Chrom(II) in die grüne von Chrom(III) überging, ohne daß sich dabei Wasserstoff entwickelte. Bei Durchsicht der Literatur stießen wir zunächst auf Arbeiten von F. A. L. ANET⁴⁾, in denen die Reaktion von Chrom(II)-perchloratlösungen mit Chloroform bzw. Benzylchlorid beschrieben wird, die über Organometallkomplexe [Cr(H₂O)₅CHCl₂]²⁺ bzw. [Cr(H₂O)₅CH₂Ph]²⁺ bis zu den Kohlenwasserstoffen führt. Die Umsetzung einer Reihe weiterer Halogenide mit Chrom(II)-sulfatlösung, vorwiegend in Dimethylformamid/Wasser-Gemischen, wurde kürzlich von C. E. CASTRO⁵⁾ untersucht. Unsere eigenen Versuche, beim Erscheinen der zuletzt genannten Arbeit schon abgeschlossen, betreffen fast ausnahmslos andere Halogenide und wurden nach einer anderen Methodik unter Verwendung von Chrom(II)-chlorid in Äthanol/Wasser-Gemischen durchgeführt.

Als wir eine sehr konzentrierte wäßrige, schwach saure Chrom(II)-chloridlösung, die nur wenig freie Säure enthielt, mit einer kleinen Menge Chloroform längere Zeit bei Raumtemperatur schüttelten, entwickelte sich ein brennbares, halogenfreies Gas, das im Gaschromatogramm als Methan identifiziert werden konnte. Methylchlorid und Methylenchlorid waren hierbei nicht nachzuweisen, ebensowenig Kohlenoxid oder Kohlendioxid. Methylchlorid oder Methylenchlorid traten offenbar auch nicht als Zwischenprodukt auf, denn beide erwiesen sich als völlig resistent gegenüber Chrom(II)-chloridlösung. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen trat bei Chloroform keine hydrolytische Abspaltung des Halogens ein. Jodoform reagierte in festem Zustand bei Raumtemperatur mit wäßr. Chrom(II)-chloridlösung nur sehr langsam; nach Zusatz von Methanol als Lösungsvermittler wurde es innerhalb von 10 Min. quantitativ zu Methan reduziert. Um die Reaktionsgeschwindigkeit der verschiedenen

¹⁾ D. SARRE, Dissertat. Techn. Hochschule München 1961.

²⁾ I. SCHAFFELHOFER, Diplomarb. Techn. Hochschule München 1963.

³⁾ IV. Mitteil.: H. LUX, L. EBERLE und D. SARRE, Chem. Ber. **97**, 503 [1964].

⁴⁾ F. A. L. ANET und E. ISABELLE, Canad. J. Chem. **36**, 589 [1958]; F. A. L. ANET, ebenda **37**, 58 [1959]; F. A. L. ANET und E. LEBLANC, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2649 [1957].

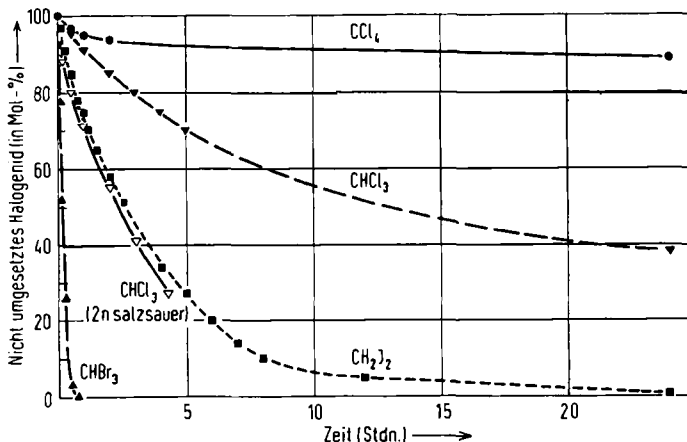
⁵⁾ C. E. CASTRO, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3262 [1961]; C. E. CASTRO und W. C. KRAY, ebenda **85**, 2768 [1963].

Halogenide in homogener Lösung besser vergleichen zu können, wählten wir als Lösungsmittel ein Gemisch von 80 Vol.-% Äthanol und 20 Vol.-% Wasser, das nicht nur die zu prüfenden organischen Halogenverbindungen, sondern auch Chrom(II)-chlorid-tetrahydrat bei Raumtemperatur in hinreichender Menge löst. Als Maß für den Umsatz diente die Abnahme der Extinktion von Chrom(II)-Ion, gemessen beim Extinktionsmaximum $14 \cdot 10^3/\text{cm}$. Bei allen Reaktionen wurde etwa doppelt soviel Chrom(II)-chlorid angewandt, als für die vollständige stöchiometrische Umsetzung zum Kohlenwasserstoff notwendig war, d. h. 4 Mol CrCl_2 je Halogenatom. Die in den Abbildungen in Mol.-% eingetragenen Anteile des nicht umgesetzten Halogenids sind unter der Annahme vollständiger Enthalogenerung berechnet. Tab. 1 gibt zunächst einen Überblick über das Verhalten verschiedener Methanabkömmlinge.

Tab. 1. Umsetzung verschiedener Methanabkömmlinge mit CrCl_2 ($25 \cdot 10^{-3} m$) in neutraler, 80 Vol.-% Äthanol enthaltender Lösung bei 20°

| X = | Cl | Br | J |
|-------------------------|-----------------|----------------|-----------------|
| CH_3X | keine Reakt. | keine Reakt. | keine Reakt. |
| CH_2X_2 | keine Reakt. | keine Reakt. | in 24 Stdn. 99% |
| CHX_3 | in 24 Stdn. 62% | in 30 Min. 99% | in 2 Min. 99% |
| CX_4 | in 24 Stdn. 11% | rasche Reakt. | |

Für die Messungen wurde anfangs eine $2n$ salzsaure Lösung verwendet. Da jedoch Bromoform und Tetrachlorkohlenstoff in dieser Lösung zu rasch reduziert wurden, erschien es sinnvoller, die Enthalogenerungen in neutraler, durch Auflösen von festem $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bereiteter Lösung vorzunehmen. Bei Chloroform ließen sich jedoch $2n$ salzsaure und neutrale Lösungen gut messen, wie aus Abbild. 1 hervorgeht, in der der zeitliche Verlauf der Reaktionen dargestellt ist.



Abbild. 1. Reaktionsablauf mit $0,025 m \text{CrCl}_2$ in 80-proz. Äthanol bei 20° .
 ● $0,0015 m \text{CCl}_4$, ▼ $0,002 m \text{CHCl}_3$, ■ $0,003 m \text{CH}_2\text{I}_2$, ▲ $0,002 m \text{CHBr}_3$ (neutral). ▽ $0,002 m \text{CHCl}_3$ ($2n$ salzsaure)

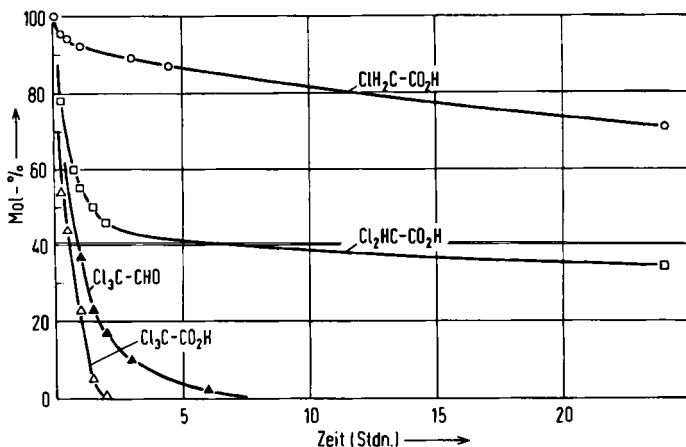
Nach der Brutto-Gleichung:



geht die Reaktion unter Verbrauch von H^+ vor sich; sie verlief in der Regel umso langsamer, je geringer die Wasserstoffionenkonzentration war. Obwohl es wünschenswert gewesen wäre, den pH-Wert konstant zu halten, verzichteten wir auf die Anwendung von Puffern, weil in allen Fällen mit der Bildung von Komplexen oder dem Auftreten von Niederschlägen zu rechnen war. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigendem Halogengehalt und in der Reihenfolge $F < Cl < Br < J$ zu. Nachdem wir festgestellt hatten, daß CF_4 selbst in saurer Lösung nicht reagiert, wurden weitere Fluor-Verbindungen nicht untersucht.

Tetrachlorkohlenstoff reagiert in salzsaurer Lösung augenblicklich, also weit schneller als Chloroform, in neutraler Lösung dagegen sehr viel langsamer. Hexachloräthan spaltet beim Schütteln mit einer wäßrigen, stark sauren Chrom(II)-chloridlösung nur 2 Halogenatome ab und geht in Tetrachloräthylen über, identifiziert durch Testchromatogramm und Brechungsindex. In neutraler Lösung mit 80 Vol.-% Äthanol reagiert jedoch nur 1 Chloratom des Hexachloräthans mit meßbarer Geschwindigkeit.

γ -Hexachlorcyclohexan setzte sich unter den gleichen Bedingungen innerhalb von 6 Std. zu 40 Mol.-% um; nach 24 Std. hatten erst 46 Mol.-% reagiert, so daß diese Verbindung anscheinend nur ein um 3 Chloratome ärmeres Produkt liefert.



Abbild. 2. Reaktionsablauf mit 0.025 m CrCl_2 in 80-proz. Äthanol bei 20° .
 ○ 0.006 m Monochloressigsäure (pH 3.7), □ 0.003 m Dichloressigsäure (pH 3.2), △ 0.002 m Trichloressigsäure (pH 4.2), ▲ 0.002 m Trichloracetaldehyd (neutral)

Wie Abbild. 2 zeigt, gilt auch für Carbonsäuren die Regel, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Halogengehalt zunimmt. In der Reihenfolge Mono-, Di- und Trichloressigsäure nahm die Reaktionsgeschwindigkeit zu; auch Trichloracetaldehyd reagierte kaum langsamer als Trichloressigsäure. Es entstand Acetaldehyd, der gaschromatographisch und als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon nachgewiesen werden konnte. Wäßr. Chrom(II)-sulfatlösung führte Trichloressigsäure innerhalb weniger Min. nahezu vollständig in Essigsäure über, wie die Titration des Chloridions zeigte.

Trifluoressigsäure reagierte jedoch beim Zusammenbringen mit neutraler wäßriger oder alkoholischer Chrom(II)-chloridlösung nicht.

Aromatisch gebundenes Halogen reagierte in keinem Falle. Mit neutraler, 80 Vol.-% Äthanol enthaltender Chrom(II)-chloridlösung trat keine Reaktion ein bei Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, *o*-Chlor-benzoesäure, *o*-Brom-benzoesäure, *o*-Jod-benzoesäure sowie Tribromphenol.

Während Chloroform mit wäßr. salzsaurer Chrom(II)-chloridlösung ausschließlich Methan lieferte, war bei der Umsetzung mit schwefelsaurer Chrom(II)-sulfatlösung auch Schwefelwasserstoff in Spuren nachweisbar. Tetrachlorkohlenstoff lieferte dabei außer Methan sogar erhebliche Mengen Kohlenoxid und Schwefelwasserstoff. Die entwickelten Gasmengen waren etwas abhängig von der Säurekonzentration; bei Anwendung von 1 – 2.5 *m* H₂SO₄ enthielt das Gas neben CH₄ 28 – 34% CO und 12% H₂S. Neben der Reduktion des Tetrachlorkohlenstoffs zu Methan läuft hier eine zur Bildung von Schwefelwasserstoff führende Parallelreaktion ab; Chrom(II)-sulfat allein entwickelt bei der angewandten Säurekonzentration noch keinerlei Schwefelwasserstoff.

Aus Elektrolytchrom bereitete 0.2 *m* Chrom(II)-perchloratlösung (0.2 *m* an HClO₄) zeigte beim Schütteln mit CHCl₃ innerhalb weniger Min. einen Farbumschlag nach Grün und verfärbte sich dann im Laufe von etwa 3 Stdn. nach Schmutzig-rot. Bei 0° blieb diese Farbe über mehrere Wochen bestehen, bei Raumtemperatur veränderte sie sich nach 2–3 Tagen. Die Elution von einem Kationenaustauscher mit 1 *m* HClO₄ lieferte eine grüne Fraktion, deren Absorptionsspektrum ($\bar{\nu}_{\max} = 16.5$ und $23.75 \cdot 10^3/\text{cm}$) auf [Cr(H₂O)₅Cl]²⁺ deutete. Die sehr langsam eluierte rosafarbene Fraktion zeigte neben einem schwachen Maximum bei 19.5 ein stärkeres bei $25.5 \cdot 10^3/\text{cm}$. Unsere Versuche, die wir nicht weiter fortgesetzt haben, stehen damit völlig in Einklang mit den Angaben von ANET⁴⁾.

Neutrale alkohol. Lösungen von VCl₂ wurden mit CHCl₃ bei Raumtemperatur nach 1–2 Tagen braun. Schwach salzsaurer wäßr. VCl₂-Lösungen änderten auf Zugabe von CHCl₃, CHBr₃, CCl₄ oder CCl₃·CO₂H ihre Farbe bei Raumtemperatur in einigen Tagen nicht.

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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Chrom(II)-chlorid-tetrahydrat und Chrom(II)-sulfat-pentahydrat wurden aus Elektrolytchrom⁶⁾ in dem früher beschriebenen Fällungs- und Filtrationsgefäß⁷⁾ hergestellt. Bei allen Operationen diente mit BTS-Katalysator gereinigter Stickstoff als Schutzgas. Durch einstdg. Einleiten von Stickstoff wurden sämtliche Lösungsmittel weitgehend von Sauerstoff befreit. Eine 0.05 *m* Lösung von Chrom(II)-chlorid in 60-proz. Äthanol wurde in einer etwa 200 ml fassenden Kipp-Bürette bereit, die oben ein zweites Ansatzrohr mit Schwanzhahn trug. Die in einem Schlenk-Rohr stehenden Küvetten (Glasküvetten S von 1 cm Schichtdicke mit Teflonstopfen) wurden jeweils beschickt mit 1.5 ml der Chrom(II)-chloridlösung und 1.5 ml reinem Äthanol, in welchem die berechnete Menge der zu prüfenden Halogenverbindung gelöst war.

⁶⁾ H. LUX und G. ILLMANN, Chem. Ber. **91**, 2143 [1958].

⁷⁾ H. LUX, Anorganisch-chemische Experimentierkunst, 2. Aufl., S. 248, J. A. Barth, Leipzig 1959.

Die *Extinktionsmessungen* wurden mit einem Spektralphotometer PMQ II (Zeiss) ausgeführt. Die Extinktionskurve einer neutralen Lösung von Chrom(II)-chlorid (0.025 *m*) in 80-proz. Äthanol zeigte ein Maximum bei $14 \cdot 10^3/\text{cm}$ ($E = 0.167$), das während der Umsetzung in regelmäßigen Zeitabständen gemessen wurde. Die Oxydation durch Sauerstoff lieferte die Extinktionskurve einer Chrom(III)-chloridlösung gleicher Konzentration, die bei $17 \cdot 10^3/\text{cm}$ ($E = 0.446$) und $23.5 \cdot 10^3/\text{cm}$ ($E = 0.600$) Maxima aufwies. Die Extinktion bei $14 \cdot 10^3/\text{cm}$ betrug 0.054. Das Maximum bei $23.5 \cdot 10^3/\text{cm}$ trat bereits deutlich auf, wenn die Chrom(II)-chloridlösung nur 1% Chrom(III) enthielt. Um die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes zu prüfen, wurde zur Chrom(II)-Lösung in der Küvette Sauerstoff in Anteilen von je 40 μl eingespritzt; die Oxydation war nach 17 Gaben vollständig. Die Werte lagen auf einer Geraden.
