

Über die Bildung von Chrom-III-alkoholaten beim photochemischen Umsatz von Chromaten mit Alkoholen¹⁾

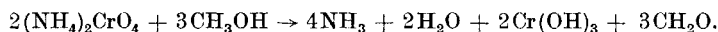
VON G. VON HORNUFF UND E. KÄPPLER

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Werden Chromate mit wasserfreien Alkoholen photochemisch umgesetzt, dann entsteht bei der Reduktion des Chromates kein Chromoxyd oder Chromhydroxyd, sondern das Chrom-III-alkoholat des betreffenden Alkohols. Die Bildung des Chrom-III-alkoholates verläuft hierbei über die Zwischenstufe der chromalkoholhaltigen „Chromichromate“.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Härtungsursache beim Chromat-Polyvinylalkohol-Kopierprozeß wurde die bereits von PLOTNIKOW¹⁾ beschriebene photochemische Umsetzung von Chromaten mit Alkoholen nochmals neu bearbeitet. Am Beispiel des Methylalkohols gibt PLOTNIKOW²⁾ bei Verwendung von Ammoniumchromat folgende Reaktionsgleichung an:



Bis auf das in der Reaktionsgleichung auftretende Chromhydroxyd sind alle entstehenden Reaktionsprodukte von PLOTNIKOW²⁾ qualitativ nachgewiesen worden. Für das Chromhydroxyd fehlen aber gesicherte analytische Unterlagen.

Im Rahmen der erwähnten Arbeiten war aber das Auftreten von Chromhydroxyd in den photochemischen Reaktionsprodukten von besonderem Interesse. Es wurden deshalb genaue Analysen von den entstehenden chromhaltigen Reaktionsprodukten beim photochemischen Umsatz von Chromaten mit verschiedenen Alkoholen durchgeführt. Die Resultate sind in Tab. 1 zusammengestellt. Bei den Versuchen mit Methanol wurde Ammoniumchro-

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von E. KÄPPLER, TU Dresden, math.-nat. Fakultät 1963.

²⁾ PLOTNIKOW, jr., Allgemeine Photochemie, Berlin S. 572, 1936.

mat in absolutem Methanol mehrere Stunden lang mit einer UV-Tauchlampe belichtet. Die Reaktionslösung färbt sich sofort bei Beginn der UV-Belichtung tiefbraun und nimmt nach einigen Stunden eine schmutzig graugrüne Färbung an. Nach dem Abdestillieren des Methanols und anschließender Beseitigung der letzten Methanolspuren am Ölpumpenvakuum wurde ein graugrünes Pulver erhalten, welches die Elementarzusammensetzung und das Infrarotspektrum des Chrommethylates aufwies.

Um auch über die Zusammensetzung der anfangs entstehenden tiefbraun gefärbten Zwischenprodukte informiert zu sein, wurde eine größere Menge von Ammoniumdichromat mit Methanol photochemisch umgesetzt. Aus dem Reaktionsgemisch wurden zu verschiedenen Zeiten Proben entnommen und die bei der Entfernung des Methanols zurückbleibenden festen Substanzen untersucht.

Die Elementarzusammensetzung der verschiedenen Produkte ist in Tab. 2 enthalten. Mit steigender Versuchsdauer wächst der Gehalt an organischer Substanz in den Reaktionsprodukten, um schließlich einem Grenzwert, nämlich der Zusammensetzung des reinen Chrommethylates zuzustreben. Der Vergleich der analytisch ermittelten Zusammensetzungen mit den für bestimmte Strukturen errechneten Werten zeigt, daß offenbar Gemische erhalten werden. Nur bei totaler Reduktion des Cr VI liegt eine reine Verbindung in Form des Chrommethylats vor. Der allmähliche Übergang der Chromichromate in das reine Chrommethylat wurde auch ultrarotspektroskopisch verfolgt und ist in Abb. 1 dargestellt.

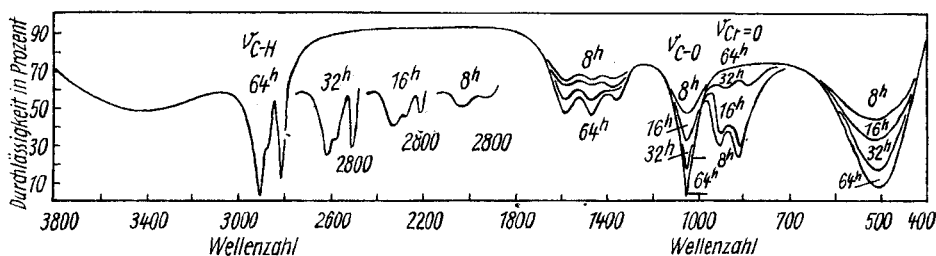


Abb. 1. UR-Spektren in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer beim Umsatz von Ammoniumdichromat mit Methanol (Gerät UR 10, Zeiss Jena, KBr-Preßtechnik)

Geht man von den Vorstellungen von KRAUS und GNATZ³⁾ über die Zusammensetzung der Chromichromate aus, so lassen sich die dargestellten Verbindungen als alkylierte Chromichromate mit verschiedener Zusammensetzung z. B. $[\text{Cr}(\text{OCH}_3)_2]_2\text{CrO}_4$, formulieren. Völlig analoge Resultate wur-

³⁾ H. L. KRAUS u. G. GNATZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **92**, 2110 (1959).

den auch bei der Umsetzung mit Äthanol, Isopropanol und 2,4-Pentandiol erhalten. Die erforderlichen Reaktionszeiten werden von der Natur des verwendeten Alkohols maßgeblich beeinflusst.

Beschreibung der Versuche

1. Allgemeine Durchführung

Um die bei der vollständigen Reduktion von Chrom-VI-salzen mit Alkoholen entstehenden Produkte genau untersuchen zu können, wurden jeweils 0,5 bis max 1 g trockenes Ammoniumchromat fein gepulvert und mit 500 ml des betreffenden völlig wasserfreien Alkohols versetzt. Für die Versuche wurde ein besonderer Dreihals-Schliffkolben verwendet, in dessen einen seitlichen Schliff eine UV-Labortauchlampe der Firma Höpfl (Markleeberg) eingepaßt war. Der Kolbeninhalt — Chromat und Alkohol — wurde zum lebhaften Sieden gebracht, und unter leichter Rückflußkühlung mit der Tauchlampe belichtet. Der Kühler war mit einem Chlorcalciumröhrchen versehen. Durch den Kolben wurde ein langsamer Strom trockenen Stickstoffs geleitet, damit sich die entstehenden Aldehyde nicht anreicherten.

2. Umsetzung von einwertigen Alkoholen

Zur Darstellung des genannten Reaktionsproduktes aus Methanol und Ammoniumchromat wurden folgende Bedingungen gewählt:

1,0 g Ammoniumchromat p. a.
500 ml abs. trockenes Methanol
Temperatur: 65 °C
Versuchsdauer 8 Stunden.

In gleicher Weise wurde auch bei der Herstellung des Reaktionsproduktes aus Äthanol und Ammoniumchromat verfahren. Die Reaktionstemperatur betrug 79 °C. Zur völligen Reduktion des Chrom-VI-salzes waren 16 Stunden nötig.

Bei der Umsetzung von Isopropanol mit Ammoniumchromat konnten maximal 0,5 g Ammoniumchromat auf 500 ml abs. trockenes Isopropanol eingesetzt werden, da sonst die völlige Reduktion des Chromsalzes zu langsam vor sich geht. Bei einer Versuchstemperatur von 82 °C waren trotz der geringen Chromatkonzentration 30 Stunden bis zum restlosen Umsatz nötig.

Es wurden in allen drei hier geschilderten Fällen trübe, grüne Reaktionslösungen erhalten, in welchen der größte Teil des chromhaltigen Reaktionsproduktes gelöst war. Die Alkohole wurden deshalb zunächst unter Atmosphärendruck, dann am Wasserstrahl- und Ölpumpenvakuum abdestilliert. Die erhaltenen trockenen Pulver waren von graugrüner Farbe.

3. Umsetzung mit 2,4-Pentandiol

Das Reaktionsprodukt aus 2,4-Pentandiol und Ammoniumchromat wurde in einer anderen Weise dargestellt:

1,0 g feinpulverisiertes Ammoniumchromat wurden mit 100 g 2,4-Pentandiol auf 80 °C erwärmt. Es konnte eine tiefbraune Lösung erhalten werden, welche in einem weiten Reagenzglas, in welches die Tauchlampe gestellt wurde, 2,5 Stunden belichtet wurde. Das Reagenzglas wurde, um Überhitzung zu vermeiden, außen mit Eis gekühlt.

Die Reaktionstemperatur lag dadurch zwischen 120 und 150 °C.

Unter diesen Bedingungen wurde ein grünes Reaktionsprodukt gewonnen, das allmählich als Niederschlag ausfiel und auf einer Fritte abgesaugt werden konnte. Anschließend wurde noch längere Zeit auf mehreren Tontellern abgepreßt und schließlich unter Ölpumpenvakuum bei 120 °C der letzte Rest des 2,4-Pentandiols entfernt. Es wurden auf diese Weise etwa 0,9 g eines grünen, amorphen Pulvers erhalten. Zu völlig gleichen Produkten gelangt man noch auf einfachere Weise, wenn man das 2,4-Pentandiol mit Ammoniumdichromat etwa 20–30 Minuten lang auf 200–210 °C erhitzt. Führt man die UV-Belichtung bei Zimmertemperatur durch, dann bleiben die Reaktionsprodukte kolloid gelöst und lassen sich nur schwer vom überhässigen 2,4-Pentandiol abtrennen.

Tabelle 1

Elementarzusammensetzung der Reaktionsprodukte, welche bei der photochemischen Umsetzung von Ammoniumchromat mit verschiedenen Alkoholen entstehen

Elementarzusammensetzung	C	H	O	Cr
Reaktionsprodukt aus Methanol	25,76%	6,42%	33,07%	35,75%
(für Chrommethylat berechnet)	24,83%	6,25%	33,08%	35,84%)
Reaktionsprodukt aus Äthanol	36,13%	11,96%	25,61%	26,30%
(für Chromäthylat berechnet)	36,65%	12,68%	24,32%	26,35%)
Reaktionsprodukt aus Isopropanol	48,25%	9,45%	19,08%	23,22%
(für Chrom-iso-propylat berechnet)	47,94%	9,04%	20,12%	22,90%)
Reaktionsprodukt aus 2,4-Pentandiol	62,50%	7,12%	19,66%	10,72%
(für Chrom-mono-2,4-pentandiolat berechnet)	64,34%	6,91%	19,94%	10,81%)

4. Umsetzung zu Chromichromaten

Es wurden 20 g fein gepulvertes Ammoniumdichromat unter lebhaftem Sieden in 500 ml Methanol — wie bereits beschrieben — zur Reaktion gebracht. Wie bei den Versuchen mit geringeren Chromatkonzentrationen,

so färbt sich auch hier die Reaktionslösung zunächst tiefbraun, um sich später aufzuhellen und eine graugrüne Farbe anzunehmen. Die Zeit, welche hierzu nötig ist, beträgt ein Mehrfaches der bei niederen Konzentrationen erforderlichen Zeit. In Abständen von 8, 16, 32 und 64 Stunden wurden dem Reaktionsgemisch Proben entnommen, indem nach kurzem Absetzenlassen etwa 250 ml abgefüllt wurden. Die entnommene Menge wurde durch frisches Methanol ersetzt. Aus den verschiedenen Proben des Reaktionsgemisches wurde in der bereits beschriebenen Weise der Alkohol entfernt. Es konnten hierbei amorphe Pulver erhalten werden, deren Farbe mit steigender Belichtungsdauer sich über schwarzbraun zu graubraun und grüngrau änderte.

Tabelle 2

Elementarzusammensetzung der bei der Umsetzung von Ammoniumdichromat mit Methanol erhaltenen Chromichromate

Belichtungsdauer	C	H	O	Cr ^{III}	Cr ^{VI}
8 h Farbe: schwarz- braun	3,45%	3,85%	41,02%	16,38%	36,30%
16 h Farbe: schokola- denbraun	12,78%	4,23%	39,61%	24,55%	18,83%
32 h Farbe: graubraun	19,26%	5,72%	36,29%	32,33%	6,40%
64 h Farbe: grüngrau	24,75%	6,34%	33,00%	35,91%	—

Analytische Untersuchungen

Da durch die qualitative Prüfung nachgewiesen werden konnte, daß in den erhaltenen Produkten kein Stickstoff enthalten ist, beschränkte sich die quantitative Analyse auf folgende Elemente:

Kohlenstoff, Wasserstoff, Chrom III und Chrom VI. Sauerstoff wurde nicht direkt bestimmt, sondern nur als Differenz zu 100 errechnet.

Die C—H-Bestimmung der erhaltenen Substanzen wurde im Mikromaßstab vom mikroanalytischen Laboratorium (Dr. GUTBIER) vorgenommen. Für die Bestimmung von dreiwertigem und sechswertigem Chrom ist die von KRAUS und GNATZ²⁾ bei der Analyse einfacher Chromichromate beschriebene Arbeitsvorschrift zur Anwendung gekommen.

Dresden, Institut für Textilchemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juni 1963.