

Versuche zur Darstellung von Chromylbromid.

Von

H. Zellner,¹ Bad Ischl, O.-Ö.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 21. Sept. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Das Chromylchlorid ist eine seit langer Zeit bekannte und vielfach verwendete Substanz.² Das entsprechende Chromylfluorid konnte erst in neuerer Zeit dargestellt werden,³ die beiden anderen Halogenide ließen sich bisher in Substanz nicht isolieren.

H. S. Fry und Mitarbeiter⁴ versuchten durch Einwirkung von trockenem Bromwasserstoff auf CrO_3 bzw. Chromylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff, durch Reaktion von CrO_3 mit Acetylbromid in Gegenwart von Eisessig, durch Reaktion von Acetylbromid und Chromylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff und durch Einwirkung der Phosphorhalogenide auf Chromylchlorid zum Chromylbromid zu gelangen.

Während bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf CrO_3 in glatter Reaktion Chromylchlorid entstand, konnte bei den analogen Versuchen mit Acetylbromid lediglich eine rasch ablassende intensive Violettfärbung beobachtet werden, jedoch war die Isolierung einer flüchtigen

¹ Die Versuche wurden am II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien auf Anregung von Herrn Prof. Dr. E. Späth ausgeführt, mußten jedoch später infolge des Krieges abgebrochen werden.

² Darstellung von Chromylchlorid: *Autenrieth*, Chem. Zbl. **1902 II**, 99. — *H. D. Law* und *F. M. Perkin*, J. chem. Soc. London **91**, 191 (1907). — *F. Schulz*, Chem. Zbl. **1911 I**, 423. — *E. Moles* und *L. Gómez*, Z. physik. Chem. **80**, 513 (1912).

³ *H. v. Wartenberg*, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 135 (1941). CrO_2F_2 wird durch Umsetzung von dampfförmigem Chromylchlorid mit Fluor bei 200° erhalten. Es bildet sich ein braunes Gas. Beim Abkühlen braunrote Kristalle (rhombisch oder monokline Tafeln oder Nadeln). Diese sind instabil und verwandeln sich in der Wärme oder im Licht in eine farblose, polymere Modifikation.

⁴ *H. S. Fry*, J. Amer. chem. Soc. **33**, 697 (1911). — *H. S. Fry* und *J. L. Donnelly*, J. Amer. chem. Soc. **38**, 1923 (1916); **40**, 478 (1918).

Verbindung nicht möglich. Die genannten Autoren nahmen an, daß die beobachtete Violettfärbung auf die intermediäre Bildung von Chromylbromid zurückzuführen sei und benützten diese Farbreaktion als Nachweis geringer Mengen Chromylchlorids. Die Färbung soll sogar quantitativ auswertbar sein.

Die Annahme der Flüchtigkeit des Chromylbromids durch die Autoren beruht lediglich auf einem Analogieschluß zum Chromylchlorid. Es ist auch nicht bewiesen, daß die beobachtete Violettfärbung bei den Versuchen zur Darstellung des Chromylbromids tatsächlich auf der Bildung dieser Verbindung beruht. Es wäre auch möglich, daß diese nur wenig haltbare intensive Färbung auf der Bildung von Komplex- oder Anlagerungsverbindungen beruht, etwa ähnlich der Violettfärbung, die sich beim Versetzen von Kupfersalzlösungen mit konz. Bromwasserstoffsäure ausbildet; diese ist auch nicht auf die zuerst anzunehmende Bildung von Kupfer-I-bromid zurückzuführen. Da sowohl beim Chrom wie beim Kupfer leicht Komplexverbindungen entstehen, ist das Auftreten der Violettfärbung nicht als ein unbedingter Beweis für die Bildung von Chromylbromid zu werten.

Ich ging zu Beginn meiner Versuche zur Darstellung des Chromylbromids von der Annahme aus, daß die Substanz, zumindest bei ihrer Bildung in Gegenwart anderer Verbindungen, bei Zimmertemperatur nur wenig beständig ist. Ich wollte daher versuchen, die Verbindung bei niedriger Temperatur durch Einwirkung von überschüssiger Bromwasserstoffsäure auf Chromylchlorid zu erhalten.

Die Einhaltung einer Temperatur von etwa -70°C in einer größeren Apparatur bedingt erhebliche experimentelle Schwierigkeiten, wenn einerseits keine Kältekammer genügender Größe zur Verfügung steht, andererseits aber sehr starke Temperaturanstiege an den Verbindungsstellen der in Dewargefäßen gekühlten Apparateile vermieden werden sollen, um an diesen Stellen Zersetzungen zu vermeiden. Es war nicht möglich, diese Temperaturanstiege völlig zu verhindern, doch konnten sie dadurch weitgehend herabgesetzt werden, daß die möglichst kurz gewählten Glasverbindungen zwischen den einzelnen Gefäßen mit Kupferdrahtwicklungen umgeben wurden, deren starke Endungen in die Kältemischungen eintauchten. Bei einzelnen Operationen wurde auf den Kupferdraht flüssige Luft aufgetropft und dadurch eine äußerst wirksame Kühlung erzielt.

Es zeigte sich schon bei einem Vorversuch, daß der Körper, der durch Einwirkung von überschüssiger, wasserfreier flüssiger Bromwasserstoffsäure auf Chromylchlorid bei -60 bis -70°C entsteht, nicht flüssig und nicht destillabel ist, sondern daß sich eine dunkel gefärbte feste Substanz bildet. Unmittelbar bei der ersten Einwirkung der flüssigen Bromwasserstoffsäure auf das Chromylchlorid tritt die

schon von *Fry* beobachtete Violettfärbung auf. Es entstehen dabei auch geringe Mengen eines violetten Dampfes, der sich jedoch nach Übersaugen in eine gekühlte Ausfrieretasche sofort dunkel färbt und eine feste Substanz abscheidet.

Diese Beobachtung führte zu dem Schluß, daß es sich bei der intensiven Violettfärbung lediglich um die Bildung einer sehr labilen Zwischenverbindung handelt, die selbst bei sehr tiefen Temperaturen nicht beständig ist. Es gelang nämlich auch durch Kühlung mit flüssiger Luft nicht, aus dem violetten Dampf eine einheitliche Substanz auszufrieren. Es tritt auch bei diesen Temperaturen Abscheidung eines dunkel gefärbten Festkörpers und davon getrennte Kristallisation von überschüssiger Bromwasserstoffsäure auf. Der Festkörper läßt sich nicht wieder unzersetzt verdampfen. Es scheint sich demnach um eine Additions- oder Komplexverbindung von Chromylechlorid (oder Chromylbromid) mit überschüssigem Bromwasserstoff zu handeln, die noch bei Temperaturen von -60 bis -70°C einen sehr erheblichen Dampfdruck besitzt.

Bei den Vorversuchen wurde die im Reaktionsgefäß entstandene feste Substanz durch Evakuieren von der überschüssigen Bromwasserstoffsäure befreit und unter Aufrechterhaltung eines Vakuums von etwa $0,1\text{ mm Hg}$ allmählich auf Zimmertemperatur gebracht. Durch vorgelegte, mit flüssiger Luft gekühlte Ausfrieretaschen war die Möglichkeit gegeben, eventuell beim Erwärmen auftretende flüchtige Verbindungen neben der Bromwasserstoffsäure abzufangen.

Anschließend habe ich verschiedene Versuche unternommen, die auf diese Weise gewonnene Substanz unter völligem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit aus wasserfreien Lösungsmitteln umzukristallisieren. Die Auswahl der für diesen Zweck brauchbaren Lösungsmittel ist von vornherein nur klein, da die Chromylhalogenide als starke Oxydationsmittel mit vielen organischen Verbindungen reagieren und sich in allen wasserähnlichen Lösungsmitteln sofort zersetzen. Es war daher leider nicht möglich, ein zum Umkristallisieren oder zur Bestimmung des Molekulargewichtes brauchbares Lösungsmittel zu finden, da die feste Substanz in den wenigen zur Verfügung stehenden, wie Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff, viel zu wenig löslich ist.

Die Hygroskopizität der gebildeten Verbindung ist sehr groß. Sie zersetzt sich schon beim Zutritt geringster Mengen feuchter Zimmerluft unter starker Bromentwicklung und Bildung einer zähen, braunen Flüssigkeit.

Die Sublimation im Hochvakuum erwies sich ebenfalls als undurchführbar. Die Substanz beginnt sich bei 103° (gemessen im Luftbad) unter lebhafter Bromentwicklung zu zersetzen und hinterläßt nach längerem Erhitzen gut kristallisiertes schwarzes Cr_2O_3 , welches sich bei der Analyse als frei von allen Verunreinigungen (Cl und Br) erwies.

Aus den beschriebenen Vorversuchen ging die Notwendigkeit

1. einer exakten und schnellen Analysenmethode für die Chromylhalogenide und

2. einer zuverlässigen Methode zur Darstellung größerer Mengen Bromwasserstoffsäure, die völlig rein und trocken sein muß, hervor.

Nach Prüfung der Brauchbarkeit verschiedener Analysenmethoden wurde dann bei allen Analysen der folgende Weg beschritten, der sich als zuverlässig erwies:

Eintragen der Substanz in schwefelige Säure unter starkem Umschütteln, Auffüllen in einem Meßkolben.

a) *Chrom*: Entnahme eines aliquoten Teiles, Versetzen mit festem Alkali bis zur stark alkalischen Reaktion, Zugabe von 30%igem Wasserstoffsuperoxyd, Verkochen des überschüssigen Peroxyds, Ansäuern mit Schwefelsäure und jodometrische Titration des Chromats.

b) *Halogen*: Ein zweiter Teil wird alkalisch gemacht, vorsichtig mit einem möglichst geringen Überschuß Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, kurz aufgekocht, mit Salpetersäure angesäuert, Cl', Br' mit Silbernitratlösung gefällt und durch indirekte Analyse bestimmt.

Ein geringer, nach dem Aufkochen verbliebener Rest Wasserstoffsuperoxyd schadet bei der Silbernitratfällung nicht, wenn genügend Salpetersäure zugegeben wurde.

Versuche zur analytischen Trennung von Cl' und Br' unter den gegebenen Bedingungen durch Oxydation des Br' und Entfernung als Bromaceton sowie der Br'-Bestimmung nach Lang⁵ ergaben zu ungenaue Werte ($\pm 2\%$ bzw. $\pm 1,8\%$). Ebenso erwies sich die KBrO₃-Oxydation als zu ungenau.⁶ Die direkte Summenbestimmung von Cl' und Br' nach Mohr und Volhard ergaben keinen klar erkennbaren Umschlagspunkt. Gute Summenwerte konnten dagegen nach Reduktion des Chromits mit schwefeliger Säure und Fällen mit Ammoniak als Chromhydroxyd erhalten werden.

Bei direkter Einbringung der Substanz in salpetersaure Silbernitratlösung ergaben sich hohe Bromverluste, die bis zu 0,7% bestimmt wurden.

Nach anfänglicher Verwendung der Darstellungsmethode von Bromwasserstoffsäure aus rotem Phosphor und Bromwasser⁷ wurde diese Methode zugunsten der Darstellung aus Tetralin und Brom⁸ verlassen,

⁵ R. Lang, Z. anorg. allg. Chem. **144**, 75 (1925).

⁶ Van der Meulen, Chem. Weekbl. **28**, 82, 238 (1931); vgl. Z. analyt. Chem. **39**, 81 (1900). [Für die Bestimmung von geringen Mengen Br' neben Cl' ist die elektrometrische Titration nicht geeignet. Clark, J. chem. Soc. London **1926**, 749.]

⁷ Fileti und Crosa, Gazz. chim. Ital. **21**, 64 (1891). — Hinrichsen, Liebigs Ann. Chem. **336**, 1904 (1899). — Moles, J. Chim. physique **14**, 398 (1916).

⁸ Klemenc, Behandlung und Reindarstellung von Gasen. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft. — Vgl. Baxter, Z. anorg. allg. Chem. **50**, 389 (1906). — Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen, S. 51. — Darstellung aus den Elementen vgl. Merz und Holzmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 867 (1889).

da bei erster Methode immer geringe Mengen flüchtiger Phosphorverbindungen entstanden, die sich nur sehr schwer kondensieren ließen. Mitgerissenes Tetralin wurde in einer Tasche aufgefangen, der Bromwasserstoff über Paraffin von Tetralin und in Türmen, mit *Raschig*-Ringern und rotem Phosphor beschickt, von Brom befreit und anschließend über einer insgesamt etwa 1 m hohen Säule von gekörntem Calciumbromid getrocknet. Die letzten Wasserspuren wurden über Eisen-III-bromid entfernt. Anschließend wurde der Bromwasserstoff in acht aufeinanderfolgenden Waschflaschen, die jeweils um 10° tiefer gekühlt waren, weitgehend von Fremdgasen durch Ausfrieren gereinigt. Aus der letzten, graduierten Ausfrieretasche konnte der inzwischen verflüssigte Bromwasserstoff durch ein am Boden angebrachtes Rohr in gemessener Menge in das Reaktionsgefäß eingesaugt werden. Durch schwaches Ansaugen am Ende der Apparatur, die noch durch eine weitere Ausfrieretaschenreihe und Trockenmittel gesichert war, wurde ein gleichmäßiges Strömen des Bromwasserstoffes erreicht, wobei im Gasentwicklungskolben etwa ein Überdruck von 10 bis 15 mm, am Ende der Apparatur ein Unterdruck von etwa 20 mm Quecksilbersäule aufrechterhalten wurde.

Nach verschiedenen apparativen Änderungen wurde durch mehrmaliges Behandeln des ersten Reaktionsproduktes von Chromylchlorid mit flüssiger Bromwasserstoffsäure mit einem Überschuß von Bromwasserstoff, Kochen am Rückflußkühler und Absaugen der Säure ein weitgehend mit Chromylbromid angereichertes Produkt erhalten. Es fand dabei die im experimentellen Teil beschriebene Apparatur und Arbeitsweise Anwendung. Alle Operationen wurden im Temperaturintervall zwischen etwa -80°C und dem Kochpunkt der Bromwasserstoffsäure, -67° , ausgeführt. Am Ende der Reaktionsfolge wurde die überschüssige Bromwasserstoffsäure durch sorgfältiges Evakuieren verdampft und das Reaktionsprodukt im Vakuum allmählich auf Zimmertemperatur gebracht. Die gewonnene Substanz wurde unter Feuchtigkeitsausschluß in Wägegläschen überführt und wie oben beschrieben analysiert. Die Umfüllmanipulationen wurden in einem mit Silicagel beschickten Exsikkator und unter Vakuum mit Hilfe von langen Pinzetten, welche durch seitliche Tuben in abgedichteten Gummischläuchen eingeführt waren, durchgeführt, um auf diese Weise die Luftfeuchtigkeit fernzuhalten.

Die nachstehend zusammengestellten Analysenresultate zeigen, daß mit fortschreitender Verbesserung der Apparatur und durch Anwendung eines großen Überschusses an Bromwasserstoffsäure Produkte höheren Gehaltes an Chromylbromid erhalten werden konnten. Während bei den ersten Versuchen Substanzen mit zu hohen Chromgehalten resultierten, die vermutlich auf die Bildung von Polymerisaten unter Halogen-

abspaltung und auf einen Gehalt an Chromoxyden zurückzuführen sind, wurden bei den späteren Versuchen mit einem großen Überschuß an Bromwasserstoffsäure Produkte mit einem relativ zu niedrigen Gehalt an Chrom gefunden. Diese Analysenergebnisse lassen den Schluß zu, daß es sich dabei um Mischkristalle mit Bromwasserstoffsäure oder Brom handeln könnte, durch deren Beimengung die relativ niedrigen Chromwerte erklärt werden können. Diese Annahme läßt sich auch durch die Beobachtung erhärten, daß die Substanzen im Vakuum über scharf getrocknetem Silicagel bei Zimmertemperatur, insbesondere bei Belichtung, geringe Mengen Brom abspalten.

Die reinsten erhaltenen Substanzen waren tief dunkel gefärbt (braunrot bis schwarz) und schön kristallisiert, die Intensität der Färbung war nicht wesentlich temperaturabhängig (-80° bis $+20^{\circ}$ C). Die Kristalle zerfließen an der Luft sehr schnell, können jedoch unter gutem Feuchtigkeitsabschluß längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden. Bei Aufbewahrung im Licht spaltet die Substanz geringe Mengen Brom ab. Diese Zersetzung tritt in der Dunkelheit nicht ein. Ein Schmelzpunkt konnte nicht festgestellt werden, da sich der Körper beim Erwärmen, auch im Vakuum, zu schwarzem, schön kristallinem Chromoxyd zersetzt. Die Verbindung wirkt als sehr kräftiges Oxydationsmittel und ist in den anwendbaren, nicht wasserähnlichen Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, nur sehr wenig mit dunkelvioletter Farbe löslich. Diese Färbung verändert sich in kurzer Zeit unter Zersetzung der Substanz nach rotbraun.

Experimenteller Teil.

Nach verschiedenen Veränderungen im Laufe der Versuche zur Reinigung des Chromylbromids wurde die nachstehend skizzierte Apparatur verwendet, mit deren Hilfe diese Operationen am leichtesten ausgeführt werden konnten.

Als Reaktionsgefäß diente ein Jenaer Glassintertiegel, der an seinem oberen Ende zu einer Schliffhülse verlängert war und unter dem Sinter einen Schliffkern trug. Unter dem Sinter war ein sorgfältig aufgeschliffener Rundkolben mit Absaugrohr und Hahn angebracht. Der ober dem Tiegel befindliche Aufsatz war mit einem KPG-Rührer, einem Einleiterrohr für die flüssige Bromwasserstoffsäure, einem Tropftrichter, dessen Zulaufrohr zugleich als Innenrohr des Rückflußkühlers ausgebildet war, einem Filterstäbchen und einem Absaugrohr versehen. Alle diese Teile waren entweder durch sorgfältigst nachgeriebene Schliffe oder durch Einschmelzungen miteinander verbunden. Als Rückflußkühler diente ein Dewargefäß, welches am Boden einen mit Schliff versehenen, auf das Kühlrohr passenden Tubus trug. Nach Beschickung mit fester Kohlensäure und Äther war es damit ohne Schwierigkeiten möglich, die lebhaft siedende Bromwasserstoffsäure nahezu vollständig wieder zu kondensieren.

Als Beispiel für die Ausführungsform der Versuche in der beschriebenen Apparatur nachstehende Vorschrift (die Versuchsausführungen sind in der Tabelle schlagwortartig zusammengefaßt):

In das Reaktionsgefäß wurden bei verschlossenen Hähnen 1, 2 und 3 durch Ansaugen bei 4 150 ccm flüssige Bromwasserstoffsäure übergesaugt. Dann wurde Hahn 5 geschlossen und aus dem Tropftrichter durch Öffnen von Hahn 3 15 ccm Chromylchlorid (entspricht einem etwa 10fachen Über-

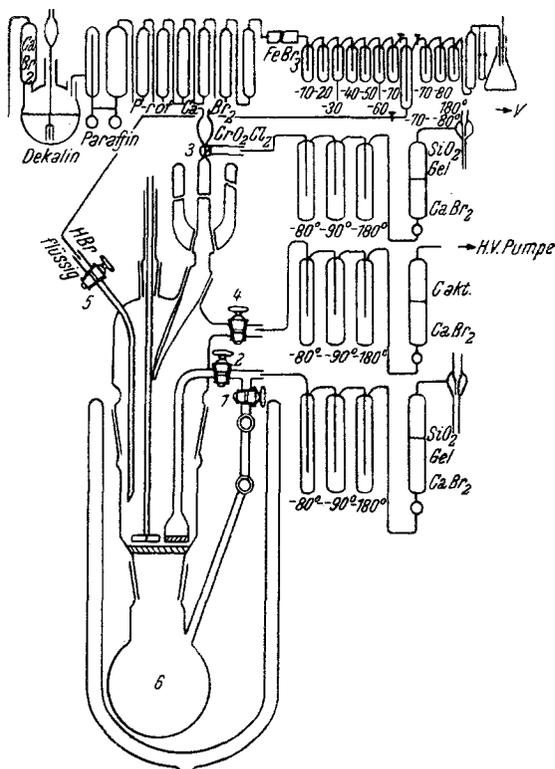


Abb. 1.

schuß von HBr) unter lebhaftem Rühren zufließen gelassen. Es tritt sofort eine intensive Violettfärbung auf. Nach kurzer Zeit scheidet sich eine dunkel gefärbte feste Substanz ab. Die Bromwasserstoffsäure im Reaktionsgefäß wurde nun durch vorsichtiges Erwärmen des Kältegemisches im Dewargefäß zum Kochen gebracht, wobei 4 geschlossen und 3 zu den Waschflaschen hin offen gehalten wurde. Die auf 3 folgenden Ausfrieraschen waren sorgfältig gekühlt. Die Erwärmung des Dewarinhaltes wurde durch vorsichtiges Anwärmen eines eingehängten U-förmigen, dicken Kupferdrahtes bewerkstelligt, dessen einer Schenkel im Dewargefäß hing, während der zweite in ein Gefäß mit handwarmem Wasser vorsichtig eingetaucht wurde. Nach 15 bis 20 Min. wurde durch Zufügen von frischem Trockeneis zur Kälte-

Tabelle I.

Versuch Nr.	Apparat Nr.	Art der Versuchsausführung	Zahl der Analysen	Mittelwert Cr in %	Zahl der Analysen	Mittelwert Cl in %	Zahl der Analysen	Mittelwert Br in %	Bemerkungen:
1	1	Bei -60° CrO_2Cl_2 zu HBr zugefügt. Geringer Überschuß HBr . Bei $+60^{\circ}$ im Hochvak. getrocknet.	5	33,59	3	32,22	3	11,06	Substanz nicht einheitlich. Entspricht einem Gemisch von zirka 70,39% CrO_2Cl_2 + 29,61% CrO_2Br_2 . (Bei Berechnung auf Chlor: 29,95% Cr, 32,22% Cl, 19,41% Br, 19,43% O theor.)
2	1	Zuerst wie oben, dann bei $+25^{\circ}$ im Hochvak. getrocknet.	3	31,47	3	21,71	3	19,94	Bei Berechnung auf Chlor: 47,43% CrO_2Cl_2 + 52,57% CrO_2Br_2 . Auf Br: 69,58% CrO_2Cl_2 + 30,42% CrO_2Br_2 .
3	1	Zuerst wie oben. Bei -60° bis -65° im Hochvak. getrocknet. Dann auf Zimmertemp. gebracht.	3	29,10	2	33,64	2	15,85	Berechnung auf Cl: 73,49% CrO_2Cl_2 + 26,51% CrO_2Br_2 . Auf Br: 75,82% CrO_2Cl_2 + 24,18% CrO_2Br_2 .
4	1	Zuerst wie oben. Bei -60° bis -65° im Hochvak. getrocknet.	4	29,10	2	33,71	2	17,96	Analysenproben bei -60° entnommen, in einem kleinen Dewar wegen, in KOH unter Kühlung gelöst. Bei Berechnung auf Chlor: 73,65% CrO_2Cl_2 + 26,35% CrO_2Br_2 .

5	1	CrO ₂ Cl ₂ in einen großen Überschuß HBr eingetragen. Bei — 60° bis — 80° abgedampft, nach 30 Min. Einwirkung der HBr.	2	17,35	2	0,602	1	69,61	Die Probe wurde bei — 60° in ein Glasröhrchen eingeschmolzen. Zur Analyse wurde das Röhrchen unter schwefliger Säure geöffnet.
6	1	Versuchsführung wie bei 5. Substanz dann auf Zimmertemp. gebracht und über Silicagel aufbewahrt.	6	17,12	4	0,116	3	69,70	
7	2	CrO ₂ Cl ₂ in überschüssige HBr eingetragen. Am Rückflußkühler 20 Min. gekocht. Bei — 60° bis — 80° im Vak. eingedampft. Über Silicagel im Vak. auf Zimmertemp. gebracht.	1	14,87	1	0,052	1	66,48	
8	3	In eine 10 vol.-%ige Lösung von CrO ₂ Cl ₂ in Schwefelkohlenstoff bei — 60° durch 1 Stunde einen lebhaften Strom HBr eingeleitet. Dabei Temp.-Anstieg bis — 20°. HBr und CS ₂ im Vak. abgedampft. Substanz über Silicagel im Vak. getrocknet.	2	14,65	2	0,573	2	65,65	Substanz wesentlich heller als bei den vorangegangenen Versuchen.
9	2	CrO ₂ Cl ₂ in einen großen Überschuß HBr eingetragen. Im Vak. bei 1 mm Hg eingedampft und getrocknet. Bei — 80° bis — 90° eingeschmolzen.	2	10,99	2	0,736	2	80,46	Bromwerte wesentlich zu hoch, da in der Substanz freies Brom vorhanden, welches durch das Einschmelzen bei tiefer Temp. nicht entfernt wurde.

Versuch Nr.	Apparat Nr.	Art der Versuchsausführung	Zahl der Analysen	Mittelwert Cr in %	Zahl der Analysen	Mittelwert Cl in %	Zahl der Analysen	Mittelwert Br in %	Bemerkungen:
10	2	Substanz von Versuch 9 im Vak. bei Zimmertemp. über Silicagel stehengelassen.	3	16,86	4	1,539	4	69,24	
11	2	10 vol.-%ige Lösung von CrO_2Cl_2 bei -60° in einen Überschuß HBr eingetragen. HBr und CS_2 abgedampft, im Vak. über Silicagel getrocknet.	5	15,52	4	0,008	4	70,97	
12		Ein Teil der Substanz von Versuch 11 wurde bei -70° entnommen, unter Kühlung mit Trockeneis abgesaugt, mit auf -60° abgekühltem CS_2 gewaschen, im Vak. über Silicagel bei Zimmertemp. getrocknet.	6	17,34	4	0,93	4	65,96	
13	4	In 20 ccm flüssige HBr bei -80° bis -90° 5 ccm CrO_2Cl_2 eingetragen. Am Rückfluß gekocht. Nach zirka 20 Min. abgesaugt. Vorgang zweimal wiederholt. Substanz im Vak. auf Zimmertemp. gebracht, über Silicagel im Vak. aufbewahrt.	2	16,81	1	0,265	1	66,53	

14	5	In 150 ccm flüssige Bromwasserstoffsäure 15 ccm Chromylchlorid bei -80° eingetragen. Nach 10 Min. abgesaugt. Vorgang zweimal wiederholt. Substanz im Vak. über Silicagel getrocknet.	4	18,98	2	3,58	2	60,60	Bei Berechnung auf das gefundene Brom: Gemisch von 7,48% Chromylchlorid und 92,52% Chromylbromid. (Die entsprechenden berechneten Analysenwerte: 22,24% Cr, 3,42% Cl, 60,66% Br, 13,68% O.)
									Bei Berechnung auf das gefundene Chlor: Gemisch von 7,7% Chromylchlorid mit 92,3% Chromylbromid. (Die entsprechenden berechneten Analysenwerte: 22,35% Cr, 3,58% Cl, 60,4% Br, 13,45% O.)
									Man kann aus diesen Analysenwerten entnehmen, daß die Substanz tatsächlich in der Hauptmenge aus einem Gemisch von Chromylbromid mit Chromylchlorid besteht. (Bei Berechnung auf die Halogenwerte 92,5% Chromylbromid mit 7,5% Chromylchlorid.) Der bei dieser Berechnung resultierende Chromgehalt liegt aber höher als der tatsächlich gefundene. Es muß demnach der Substanz noch Brom oder Bromwasserstoffsäure — vielleicht in Form von Mischkristallen — beigemischt sein.

Bei den Versuchen 1 bis 4 wurde die etwa 1,5fache molare Menge, bei den Versuchen 5 bis 14 die etwa 12- bis 30fache molare Menge Bromwasserstoff pro Mol Chromylchlorid angewendet.

mischung im Dewar das Sieden der Bromwasserstoffsäure unterbrochen, die Säure durch Öffnen von 1 und Ansaugen durch das Sinter abgesaugt und anschließend aus dem Kolben in die Kältefallen destilliert, die mit flüssiger Luft gekühlt waren. Hierbei konnten keinerlei gefärbte flüchtige Produkte beobachtet werden. Das Vakuum im Kolben 6 wurde nunmehr wieder ausgeglichen und 1 geschlossen. Unter lebhaftem Rühren wurden neuerlich aus dem Vorratsgefäß 150 ccm flüssige Bromwasserstoffsäure in das Reaktionsgefäß eingebracht und wie oben einwirken gelassen. Dieser Prozeß wurde noch ein drittes Mal wiederholt. Da inzwischen die Sinterplatte verstopft war, wurde nun die überschüssige Bromwasserstoffsäure durch das Filterstäbchen nach Öffnen von 2 abgesaugt und anschließend die Substanz durch Evakuieren bei 4 getrocknet. Nach Aufhören der Bromwasserstoffabgabe wurde die Apparatur auf Hochvakuum gebracht und die Substanz im Reaktionsgefäß allmählich auf Zimmertemperatur erwärmt. Es konnten auch bei der Erwärmung keinerlei flüchtige Substanzen mehr in den Kältefallen mit flüssiger Luft kondensiert werden. Nach Entfernung des Dewargefäßes wurde der Sintertiegel mit der Substanz in einem Exsikkator mit scharf getrocknetem Silicagel aufbewahrt.

In der nachstehenden Tabelle sind die verschiedenen Versuche, ihre Ausführungsformen und Ergebnisse zusammengestellt. Die verschiedenen Entwicklungsstufen der Apparatur wurden mit den Zahlen 1 bis 4 bezeichnet, die Apparatur 5 entspricht der beschriebenen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde versucht, Chromylbromid durch Umsetzung von Chromylchlorid mit einem Überschuß flüssiger Bromwasserstoffsäure bei -60° bis -80° C darzustellen. Diese Versuche wurden sowohl ohne Anwendung eines Lösungsmittels als auch in Schwefelkohlenstofflösung unternommen.

2. Die bei Beginn der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Chromylchlorid sowohl mit als auch ohne Lösungsmittel auftretende intensive Violettfärbung, die schon vorher beobachtet worden ist, ist wahrscheinlich nicht auf die Bildung von Chromylbromid, sondern auf die Entstehung von Additions- oder Komplexverbindungen zurückzuführen.

3. Als bestes Ergebnis der Versuche konnte durch Einwirkung von überschüssiger Bromwasserstoffsäure auf Chromylchlorid eine Substanz gewonnen werden, die bei Zugrundelegung des Halogengehaltes aus einem Gemisch von 92,5% Chromylbromid mit 7,5% Chromylchlorid bestand. Die gegenüber dieser Berechnung zu niedrig gefundenen Gehalte an Chrom lassen darauf schließen, daß die Substanz noch Beimengungen von Brom oder Bromwasserstoffsäure, vielleicht in Form von Mischkristallen, enthält. Eine weitere Reinigung des Chromylbromids war nicht möglich.

Die gewonnene Substanz war tiefrotbraun gefärbt und schön kristallisiert (große Nadeln).

Bei Durchführung der Reaktion in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel wurden heller gefärbte Substanzen erhalten. Diese Substanzen enthielten jedoch nur kleinere Mengen Chromylbromid und waren mit Fremdstoffen verunreinigt.

Die Substanz ist sehr hygroskopisch und zerfließt an der Zimmerluft sofort unter Entwicklung von Brom. Beim Erhitzen der Substanz im Hochvakuum erhält man unter Zersetzung schön kristallisiertes schwarzes Chromoxyd. Die Substanz ist ein starkes Oxydationsmittel. Sie ist in Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff nur sehr wenig löslich.