© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



# Zur Kenntnis der Ueberchromsäuren und ihrer Salze.

Von

**Ernst H. Riesenfeld.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

---

Inhaltsverzeichnis. Historische Einleitung. — Elektrolyse der Chromsäure. — Darstellung und Eigenschaften der Perchromate: 1. Die roten Perchromate. 2. Die blauen Perchromate. 3. Ueberchromsaures Pyridin. 4. Ueberchromsäureanhydridtriamin. — Zur Konstitution der Ueberchromsäuren. — Die Zersetzung der Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd. — Zusammenfassung der Ergebnisse.

Dass bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Chromsäure höhere Oxydationsprodukte des Chroms gebildet werden, ist längst bekannt. Aber obwohl die bei der Chromsäure-Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion in saurer Lösung entstehende Blaufärbung als Reagenz auf Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd grosse Bedeutung besitzt, und die in alkalischer Lösung erfolgende Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds als Schulfall einer „Katalyse" bezeichnet wird, herrscht über die bei diesen Reaktionen intermediär entstehenden Substanzen noch völlige Unklarheit. Dies ist um so verwunderlicher, als die hier zu behandelnden Fragen von jeher das lebhafteste Interesse erweckten, und daher Schönbein, Moissan, Berthelot und eine grosse Zahl anderer bekannter Chemiker Beiträge zu ihrer Lösung brachten.

In der vorliegenden Arbeit werden die höheren Oxydationsprodukte des Chroms systematisch untersucht. Es zeigt sich, dass sie einheitlich als Derivate des Ueberchromsäureanhydrids $CrO_4$ aufzufassen sind, und dass durch die Erforschung ihrer Bildungs-

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



und Zersetzungsweise auch die bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Chromsäure in saurer und alkalischer Lösung sich abspielenden Reaktionen hinreichend geklärt sind.

## Historische Einleitung.

Die zahlreichen Widersprüche, die sich in den Arbeiten älterer Autoren finden, haben veranlasst, dass in chemischen Hand- und Lehrbüchern die höheren Oxydationsprodukte des Chroms entweder garnicht behandelt werden, oder sich nur höchst spärliche Hinweise vorfinden, in denen Richtiges und Falsches ungesichtet nebeneinander steht.

Es seien daher im folgenden die wichtigsten Arbeiten zusammengestellt und kritisch besprochen.

Die Bildung höherer Oxydationsprodukte des Chroms durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Chromverbindungen fand zum ersten Male BARRESWIL[1] im Jahre 1847. Er fügte zu einer bestimmten Menge eines Chromates einen Ueberschuss von Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd. Dabei beobachtete er das Auftreten einer Blaufärbung, die sich mit Aether ausschütteln lässt und in diesem recht beständig ist, in Wasser aber bald wieder verschwindet, indem alles Chromat zu Chromoxyd reduziert wird. Verliefe die Reduktion der Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd ähnlich der der Uebermangansäure, indem 1 Atom Sauerstoff aus der Säure und 1 Atom aus dem Wasserstoffsuperoxyd zusammentreten, so müssten entsprechend der Gleichung

$$2CrO_3 + 3H_2O_2 = Cr_2O_3 + 3O_2 + 3H_2O$$

für 1 Atom Chrom 3 Atome Sauerstoff in Freiheit gesetzt werden. Tatsächlich war aber, wie die gasvolumetrische Messung lehrte, die durch das Chromat entwickelte Sauerstoffmenge grösser. Es entsprechen nach BARRESWIL 1 Atom Chrom etwa 4 Atomen Sauerstoff, es schien sich also die Reaktion in 2 Stufen abzuspielen nach der Gleichung

$$1) \quad 2CrO_3 + H_2O_2 = Cr_2O_7 + H_2O$$
$$2) \quad Cr_2O_7 + 4H_2O_2 = Cr_2O_3 + 4O_2 + 4H_2O.$$

Daher nimmt BARRESWIL für das Ueberchromsäureanhydrid analog dem Anhydrid der Uebermangansäure die Formel $Cr_2O_7$ an. Durch

[1] Ann. chim. phys. (3) **20**, 364.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



Versetzen der ätherischen Ueberchromsäurelösung mit Strychnin und Chinin gelang es ihm, violette Salze der Ueberchromsäure zu isolieren, die beim Auflösen in Wasser und nachherigem Ansäuern wieder die Blaufärbung der freien Ueberchromsäure hervorriefen. Doch waren diese Körper so zersetzlich, dass eine analytische Bestimmung ihrer Zusammensetzung nicht gelang.

Barreswil hat, von richtigen Ueberlegungen ausgehend, eine geeignete Methode zur Ermittlung der Zusammensetzung der Ueberchromsäure gefunden. Wenn er dennoch zu falschen Resultaten gelangte, so lag dies, wie wir sehen werden, lediglich daran, dass er die Konzentrationsverhältnisse zwischen Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd nicht richtig gewählt hatte.

Später fand Martignon[1] durch kolorimetrische Messung, dass das Maximum der Blaufärbung eintritt, wenn auf 1 Molekül Chromsäureanhydrid 2 Moleküle Wasserstoffsuperoxyd kommen. Darnach käme dem Anhydrid der Ueberchromsäure die Formel $CrO_5$ zu.

Dieser Messung ist jedoch, da sowohl die Methode recht ungenau, als auch die Messung unter ganz undefinierten Bedingungen vorgenommen wurde, wenig Gewicht beizulegen.

Im Jahre 1860 beobachtete Schönbein[2], dass in saurer Lösung Chromate durch Wasserstoffsuperoxydlösung zu einer lasurblauen, in alkalischer zu einer violetten Flüssigkeit oxydiert werden, ferner, dass die Blaufärbung sich durch Aether ausschütteln lässt, die Violettfärbung aber nicht. Da die Blaufärbung viel intensiver auftritt, wies er darauf hin, dass die Empfindlichkeit dieser Reaktion, die zu jener Zeit nicht nur der schärfste Nachweis für Chromate, sondern auch für Wasserstoffsuperoxyd war, durch Zusatz von Säure erheblich gesteigert werden könne.

Eine Deutung dieser Erscheinung brachte im gleichen Jahre Aschoff[3], indem er die Hypothese aufstellte, dass die blaue Lösung der freien Säure, die violette den Salzen der Ueberchromsäure zukommt, und dass nur die freie Säure, nicht aber die Salze in Aether löslich sind. Die späteren Beobachtungen haben diese Hypothese in der Tat bestätigt. Gleichzeitig wiederholte und erweiterte Aschoff die Versuche von Barreswil, indem er die gasanalytische Messung durch Titration kontrollierte. Zu diesem Zwecke trug er ein ab-

---

[1] Bull. d. l. soc. chim. d. Paris (2) **45**, 862.

[2] Journ. f. prakt. Chem. **80**, 257.

[3] Journal f. prakt. Chemie **81**, 402.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



gemessenes Volumen der blauen, ätherischen Ueberchromsäurelösung in eine titrierte Eisenoxydulsalzlösung ein und bestimmte die Menge des Eisensalzes, die hierbei oxydiert wurde, während sich die Ueberchromsäure zu Chromoxyd reduzierte. Hierauf zersetzte er das gleiche Volumen ätherischer Ueberchromsäurelösung durch Kalilauge zu Chromat und ermittelte die oxydierende Wirkung dieser Lösung auf das Eisenoxydulsalz. Die oxydierten Mengen verhielten sich wie 4 : 3. Da 2 Atome Chrom bei Reduktion von Chromat zu Oxyd, 3 Atome Sauerstoff abgeben, so liefern sie bei ihrer Reduktion von Ueberchromsäure zu Oxyd 4 Atome. Hiernach hätte die Ueberchromsäure nach ASCHOFF ebenso wie nach BARRESWIL die Formel $Cr_2O_7$.

Die Ursache dieser Uebereinstimmung liegt darin, dass beide Beobachter denselben später zu besprechenden Fehler begingen.

Die Versuche FARLEYS[1], der der Ueberchromsäure die Formel $CrO_6 + 3H_2O$ zuschreibt, sind offenbar durch Beobachtungsfehler entstellt.

1883 ging MOISSAN[2] mit allen Künsten experimenteller Technik an die Reindarstellung der Ueberchromsäure. Er liess Ozon auf saure Chromsäurelösung einwirken und elektrolysierte diese Lösung bei tiefer Temperatur, konnte aber in beiden Fällen keine Oxydation beobachten. Dagegen gelang es ihm, aus einer konzentrierten, ätherischen Ueberchromsäurelösung im Vakuum bei — 20° den Aether abzudestillieren. Es blieben tiefblau gefärbte, ölige Tropfen zurück, die schon bei etwas höherer Temperatur schnell in Sauerstoff und Chromsäure zerfielen. Auch ein Zusatz von Säuren und Alkalien zersetzte die Flüssigkeit unter Sauerstoffentwicklung. Indem MOISSAN dieses Oel mit Kalilauge zerlegte und den hierbei freiwerdenden Sauerstoff und das zurückbleibende Chromat bestimmte, fand er die Substanz sauerstoffreicher, als sie den BARRESWILschen Messungen zufolge sein sollte. Sie schien vielmehr ein Gemisch von gleichen Teilen Chromsäureanhydrid und Wasserstoffsuperoxyd entsprechend der Formel $CrO_3 \cdot H_2O_2$ zu enthalten. Dass die Verbindung Wasserstoff enthält, wies er dadurch nach, dass er sie mit Natriumamalgam zersetzte und die dabei entwickelte Wasserstoffmenge mass. Hieraus berechnet sich, dass 1 Atom Chrom etwa 1 Atom Wasserstoff entspricht, woraus für die Ueberchromsäure die Formel $H_2Cr_2O_9$

---

[1] Chem. News. **33**, 273.

[2] Compt. rend. **97**, 96.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



folgt. Beweisend sind diese Messungen um so weniger, als der Gehalt des Oeles an Ueberchromsäure immerhin noch verschwindend klein ist, denn 10 ccm gaben nur *0,058 g* $Cr_2O_3$. Doch ist anzuerkennen, dass die Bestimmung des Verhältnisses von Chrom zu Sauerstoff von Moissan zum ersten Male richtig durchgeführt wurde. Dass diese Untersuchung keine allgemeine Anerkennung gefunden hat, liegt daran, dass der Autor selbst seine Mitteilung als eine vorläufige bezeichnet hat und eine ausführliche Arbeit in Aussicht stellt, die leider nie erschienen ist. Es wäre gewiss lohnend, zu versuchen, auf dem von Moissan betretenen Wege mit unseren vervollkommneteren Hilfsmitteln die Ueberchromsäure endlich in reinem, kristallisiertem Zustande zu erhalten.

Péchard[1] isolierte, indem er abgekühltes Barytwasser zu der mit Wasserstoffsuperoxyd im Ueberschuss versetzten Chromsäure hinzufügte, eine braungefärbte Baryumverbindung, welche sich als äusserst explosiv erwies und nach ihrer Analyse die Zusammensetzung $BaCrO_5 + 1/10\ BaO_2$ hatte. Sehr wahrscheinlich war jedoch der amorphe Niederschlag nur ein Gemisch von Baryumchromat und Baryumsuperoxyd.

Haeussermann[2] trug Natriumsuperoxyd unter Umrühren in eine abgekühlte, dünnflüssige Paste von Chromhydroxyd ein. Er beobachtete einen gelbbraunen Kristrallbrei, der im Exsiccator sehr bald 50 % Wasser verlor. Nach seinen Analysen, die er selbst als nur vorläufig und nicht einwandfrei hinstellt, sollte diesem Salz die Zusammensetzung $Na_6Cr_2O_{15} + 30H_2O$ zukommen.

Wie also die direkte Darstellung der freien Ueberchromsäure oder deren Salze bisher nicht gelungen war, so scheiterten auch die Versuche, auf indirekte Weise Aufschluss über die Zusammensetzung der Ueberchromsäure zu erhalten.

Carnot[3] hatte beobachtet, dass Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd quantitativ zu Chromoxyd reduziert wird, und dass die Reaktion eine bequeme titrimetrische Methode bietet, um mit Hilfe einer bekannten Bichromatlösung den Gehalt einer Wasserstoffsuperoxydlösung zu ermitteln oder umgekehrt aus einer bekannten Wasserstoffsuperoxydlösung auf die Konzentration einer Chromsäurelösung zu schliessen.

---

[1] Compt. rend. 1891, **113**, 39.
Journal f. prakt. Chemie N. F. 1903, **48**, 70.
[3] Compt. rend. 1888, **107**, 948, 997.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



Bei Wiederholung dieser Versuche fand BERTHELOT[1], dass die Reaktion verschieden verläuft, je nachdem, ob man wenige Tropfen einer Chromsäurelösung zu einer sauren Lösung von Wasserstoffsuperoxyd hinzugibt oder umgekehrt. Er liess einmal aus einer Bürette Wasserstoffsuperoxydlösung von bekanntem Gehalte in eine abgemessene Menge Chromsäurelösung einfliessen, sodass während des grössten Teiles des Versuches ein Ueberschuss von Chromsäure vorhanden war, und bestimmte die bis zur völligen Zersetzung der Chromsäure verbrauchte Menge Wasserstoffsuperoxyd. So fand er, dass die Reaktion entsprechend der Gleichung:

$$2\,CrO_3 + 3\,H_2O_2 \;=\; Cr_2O_3 + 3\,H_2O + 3\,O_2$$

verlief, dass also 1 Atom Chrom 3 Atome Sauerstoff in Freiheit setzte.

Anders aber, wenn er Chromsäure in Wasserstoffsuperoxydlösung einfliessen liess bis zur völligen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes. Die aus der verbrauchten Menge Chromsäure freigewordene Sauerstoffmenge verhielt sich zu der aus dem Wasserstoffsuperoxyd entwickelten wie 1 1.66; also etwa wie 3 5. Da nun 2 Mole Chromsäure 3 Atome Sauerstoff und 1 Mol Wasserstoffsuperoxyd 1 Atom Sauerstoff zu liefern vermögen, so kommen demnach auf 2 Mole Chromsäure 5 Mole Wasserstoffsuperoxyd. Der Vorgang verläuft also nach der Formel:

$$Cr_2O_6 + H_2O_2 \;=\; Cr_2O_7 + H_2O$$
$$Cr_2O_7 + 4\,H_2O_2 \;=\; Cr_2O_3 + 4\,H_2O + 4\,O_2.$$

Aus diesen Gleichungen schloss er, dass das die Blaufärbung verursachende Zwischenprodukt sich analog der von ihm einige Jahre vorher gefundenen Ueberschwefelsäure[2] von einem Anhydrid $Cr_2O_7$ ableite.

Wie BERTHELOT selbst angibt, war das Ende der Reaktion in beiden Fällen sehr schwer zu erkennen. Ferner lässt sich gegen die BERTHELOTsche Versuchsanordnung der Einwand erheben, dass zwar während des ersten Teils der Reaktion jedesmal der eine Stoff überwog, gegen Ende derselben aber der einfallende Tropfen bedeutend konzentrierter als die Lösung war, so dass dann umgekehrt ein nicht gewünschter Ueberschuss des andern Stoffes herrschte.

---

[1] Compt. rend. 1889, **108**, 25, 175, 477.

[2] Compt. rend. 1878, **86**, 20.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



Daher kommt es auch, dass er — in Uebereinstimmung mit Barreswil und Aschoff — den Sauerstoffgehalt der Ueberchromsäure zu klein fand. Ferner ist die Annahme, dass die Ueberchromsäure sich bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd in der Weise zersetzt, dass sich je ein Atom Sauerstoff aus beiden Stoffen zu gasförmigem Sauerstoff vereinigen, unbegründet und — wie wir später sehen werden — falsch.

Das grosse Verdienst Berthelots besteht aber darin, dass er zum erstenmal darauf hinwies, dass man, um definierte Resultate zu erhalten, entweder einen grossen Ueberschuss an Chromsäure oder an Wasserstoffsuperoxyd anwenden müsse, da die Reaktion in beiden Fällen verschieden verläuft. Verabsäumt man dies, so muss man naturgemäss undefinierte Zwischenwerte erhalten. Und das ist auch der Fehler, den Barreswil und Aschoff begangen haben, und weshalb sie, obwohl sie auf dem richtigen Wege vorgegangen sind, dennoch zu falschen Resultaten gelangten.

Gleichzeitig fand Berthelot bereits, dass reine Chromatlösung mit Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt zunächst eine Braunfärbung gibt, die aber langsam wieder vergeht. Nach kurzer Zeit ist das gesamte Wasserstoffsuperoxyd durch das Chromat zersetzt und die Lösung imstande, mit neuen Mengen Wasserstoffsuperoxyd die gleiche Reaktion zu liefern. So kann eine geringe Menge Chromat unbeschränkte Mengen Wasserstoffsuperoxyd zersetzen. Freies Alkali wirkt stark verzögernd. Durch Zusatz von Ammoniak konnte Berthelot eine geringe Menge eines gemsfarbenen Niederschlages fällen, in dem er qualitativ einen Gehalt an Ammoniak, Wasserstoffsuperoxyd und Chromsäure nachweisen konnte, dessen quantitative Zusammensetzung zu ermitteln ihm jedoch wegen der geringen Menge unmöglich war. In der Bildung dieses Zwischenproduktes erkannte er ganz richtig die Ursache der Wasserstoffsuperoxydkatalyse durch Chromsäure.

Baumann[1] kam zu dem gleichen Resultate wie Berthelot und arbeitete für die quantitative Bestimmung der Chromsäure eine gasvolumetrische Methode aus, welche auf der Voraussetzung begründet war, dass bei der Einwirkung von Chromsäure auf Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Schwefelsäure für je 1 Atom Chromsäure 4 Atome Sauerstoff entwickelt werden. Die späteren Forscher haben dann stets wieder den gleichen Fehler begangen, dass sie

[1] Zeitschr. f. angew. Chemie **1891**, 135.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



ohne einen bestimmten Ueberschuss einer der reagierenden Substanzen arbeiteten. Daher fand MARCHLEWSKI[1], dass in Wirklichkeit etwas weniger als 4 Atome Sauerstoff in Freiheit gesetzt werden und BACH[2], dass 1 Atom Chrom genau 3 1/2 Atome Sauerstoff entwickelt.

Der erste, dem es gelang, höhere Oxydationsprodukte des Chroms in reinem, kristallisiertem Zustande zu isolieren, war WIEDE[3]. Er hat 2 Oxydationsstufen des Chroms charakterisieren können nach der von ihm vorgeschlagenen Nomenklatur 1. Chromtetroxyd ($CrO_4$) und 2. Ueberchromsäure ($HCrO_5$). Vom Chromtetroxyd konnte er ein Ammoniakderivat von der Zusammensetzung

$$CrO_4 \quad 3NH_3$$

und ein Cyankalium-Doppelsalz von der Formel

$$CrO_4 \quad 3KCN$$

isolieren. Das Ammoniaksalz gewann er, indem er eine ätherische, alkoholfreie Lösung von Chromsäureanhydrid mit einem Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd in konzentriertes Ammoniak einfliessen liess. Die ammoniakalische Flüssigkeit färbte sich dabei braun, und es kristallisierte ein Salz obiger Zusammensetzung aus. Durch Umsetzen dieser Verbindung mit Cyankalium in wässriger Lösung gewann er das völlig analog konstituierte Chromtetroxydcyankalium.

Auf Zusatz von Anilin, Pyridin, Chinolin, Piperidin, Trimethylamin oder Tetramethylammoniumhydroxyd zu einer ätherischen Ueberchromsäurelösung fielen die entsprechenden Salze einer hypothetischen Säure der Formel $HCrO_5$ aus. Da diese Salze einen höheren Sauerstoffgehalt besitzen als die bisher dargestellten Körper, so glaubte der Verfasser, dass das Ammoniak bei der Darstellung des Chromtetroxyds, ähnlich wie dies mit Ammoniak und Uebermangansäure geschieht, eine reduzierende Wirkung auf die Ueberchromsäure ausgeübt hätte, und dass die höheren Sauerstoffverbindungen die Salze der Ueberchromsäure sind. Die Molekulargewichtsbestimmung des Pyridinsalzes in Benzol ergab, dass die Molekular-

---

[1] Zeitschr. f. angew. Chemie **1891,** 392.

[2] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1902, **35,** 872.

[3] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1897, **30,** II 2178; 1898, **31,** I 516, III 3139; 1899, **32,** I 378.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



grösse der einfachen Analysenformel $C_5H_5NHCrO_5$ entspricht. Durch Anwendung konzentrierter Wasserstoffsuperoxydlösung bei tieferer Temperatur (unter — 5 °) gewann Wiede endlich durch Hinzufügen von alkoholischen Alkalilösungen zur ätherischen Ueberchromsäurelösung auch die entsprechenden Alkalisalze. Und zwar konnte er ein Ammoniumsalz der Formel $NH_4CrO_5 \cdot H_2O_2$ und ein Kaliumsalz der Formel $KCrO_5$ $H_2O_2$ in kristallisierter Form abscheiden. Beide Salze enthalten also 1 Molekül Wasserstoffsuperoxyd mehr als die Salze der organischen Säuren, weshalb Wiede dieses Molekül als Kristallwasserstoffsuperoxyd bezeichnet und der hypothetischen Säure die Formel $CrO_4 \cdot OH$ beilegt. Da die Salze dieser Säure blau gefärbt sind, so spricht Wiede diese Säure als die die Blaufärbung verursachende Ueberchromsäure an.

Hofmann und Hiendlmaier[1] endlich haben durch Einwirkung von 30 % Wasserstoffsuperoxyd auf Chromhydroxydpaste und Chromat- bzw. Bichromatlösung ein primäres und sekundäres chromatipersaures Ammonium dargestellt, denen sie die Formeln $NH_4HCrO_6$ bzw. $(NH_4)_2CrO_6$ zuschreiben. Verfasser[2] glaubt jedoch nachgewiesen zu haben, dass sich derartige Salze unter den angegebenen Bedingungen nicht bilden, sondern dass Hofmann und Hiendlmaier entweder unreine Stoffe analysiert haben, oder dass ihre Analysenresultate durch irgendwelche Fehlerquellen entstellt sind.

## Elektrolyse der Chromsäure.

Während Moissan bei der elektrolytischen Oxydation der Chromsäure die Bildung höherer Oxydationsprodukte überhaupt nicht beobachten konnte, gelang uns[3] der Nachweis, dass bei der Elektrolyse der Chromsäure unter gewissen Bedingungen sich anodisch höhere Oxydationsprodukte bilden, und dass dieselben aller Wahrscheinlichkeit nach mit den bei der Oxydation der Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd beobachteten identisch sind.

Um zunächst rein qualitativ festzustellen, ob bei der Elektrolyse von Chromsäure eine anodische Oxydation eintritt, wurde der bekannte Kunstgriff benützt, dass die an der Anode und in dem in den

---

[1] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1904, **37**, 1663 und 3405.

[2] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1905, **38**, 1885 und 4068.

[3] Die folgenden Versuche wurden in Gemeinschaft mit Herrn H. E. Wohlers ausgeführt.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



gleichen Stromkreis eingeschalteten Knallgascoulometers erhaltenen Sauerstoffmengen mit einander verglichen wurden. Die Differenz beider Sauerstoffvolumina musste zur Oxydation der Anodenlösung verbraucht sein.

Das Elektrolysiergefäss (Fig. 1) bestand aus einem Reagenzrohr *a*, welches zur Aufnahme der Anodenlösung diente. Dieses war durch ein enges Glasrohr *b* mit dem becherglasähnlichen Gefässe *c* verbunden. In diesem befand sich eine Tonzelle, in welche das als Kathode dienende Platinblech eintauchte. Hierdurch war eine Reduktion der Anodenflüssigkeit durch den an der Kathode frei werdenden Wasserstoff völlig ausgeschlossen, auch konnte das Anodengefäss durch Eintauchen in einen mit Kältemischung ge-

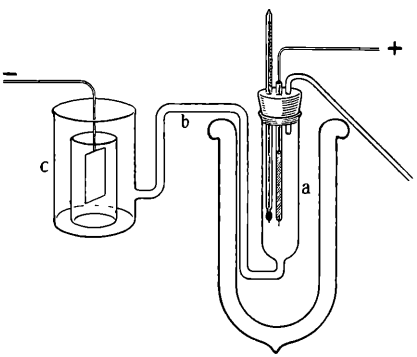


Fig. 1.

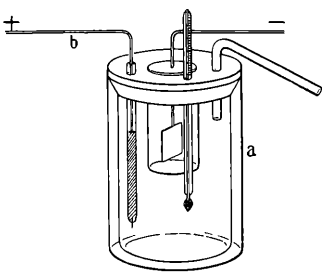


Fig. 2.

füllten DEWARschen Becher auf tiefer Temperatur erhalten werden. Das Anodengefäss war durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch eine Bohrung führte ein Gasableitungsrohr zu einer pneumatischen Wanne, in welche die zur Aufnahme des Sauerstoffs dienende Bürette eintauchte. Eine zweite Bohrung war für die Anode bestimmt. Diese bestand aus einem Glasrohre, in welches unten ein Platindraht eingeschmolzen war. Quecksilber vermittelte den Kontakt mit dem den Strom zuführenden Kupferdraht. Die dritte Bohrung diente zur Einführung des Toluolthermometers. Da der Gummistopfen durch die konzentrierte Säure stark angefressen wurde und das häufige Auswechseln desselben lästig war, so wurden die letzten Versuche in einem Porzellangefässe (Fig. 2) angestellt, welches die königliche Porzellanmanufaktur in Berlin nach unseren Angaben angefertigt hatte.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



Dasselbe besteht aus einem Becherglase *a*, auf das ein flacher Deckel *b* aufgeschliffen ist. Derselbe wird durch einen umgelegten Gummiring an das Becherglas angedrückt. In dem Deckel befindet sich ein Ausschnitt, in welchen eine Tonzelle eingekittet ist, und ausserdem drei Durchführungen, durch welche mittelst Gummischläuchen das Gasentbindungsrohr, das die Anode tragende Glasrohr und das Toluolthermometer luftdicht eingeführt sind. Zum Versuche wurde das Porzellangefäss mit der Anodenlösung beschickt und verschlossen. Dann wurde das als Kathode dienende Platinblech in die Tonzelle eingetaucht, die mit der gleichen Lösung gefüllt wurde. Auch dieses Gefäss konnte in einen Dewarschen Vacuumbecher eingetaucht werden. Als Kältemischung diente ein Gemenge von Aether und fester Kohlensäure. Als Anodenlösung diente 30 %ige Schwefelsäure, in der 16,6 g Chromsäureanhydrid auf 100 ccm gelöst waren. Diese Lösung lässt sich leicht unterkühlen. Sie bildet bei — 60° eine sehr zähe Flüssigkeit und kann also noch bei dieser tiefen Temperatur elektrolysiert werden. Infolge des hohen elektrischen Widerstandes der abgekühlten Flüssigkeit und der eigenartigen Form des Elektrolysiergefässes, das oft bis 1000 Ohm inneren Widerstand hatte, war es nötig mit hochgespanntem Strome zu arbeiten. Es wurde daher die Lichtleitung — 220 Volt — als Stromquelle benutzt. Zum Regulieren der Stromstärke diente ein Lampenrheostat, in dem 6 Glühlampen, deren jede etwa 300 Ohm Widerstand besass, nach Belieben neben- und hintereinander geschaltet werden konnten. Die Versuche wurden nun in der Weise ausgeführt, dass in gleichen Zwischenräumen möglichst gleichzeitig der im Voltameter und der in der Elektrolysierzelle entwickelte Sauerstoff gemessen wurde. Die Stromstärke betrug bei diesen Versuchen etwa 1 Ampère, die Temperatur in der Anodenlösung — 50°.

In der folgenden Tabelle bedeutet:

*t* die Zeit, die vom Beginn der Versuche verflossen ist,

$O_2$-Coulom. die im Coulometer entwickelte Sauerstoffmenge,

$D_1$ die Differenz zwischen 2 Beobachtungen,

$O_2$-Elektrol. die als Anodengas aus der Elektrysierzelle entweichende Sauerstoffmenge,

$D_2$ die Differenz zwischen 2 Beobachtungen.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



Tabelle 1.

| $t$ Min. | $O_2$-Coulom. ccm | $D_1$ ccm | $O_2$-Elektrol. ccm | $D_2$ ccm |
|---|---|---|---|---|
| 11 | 48,2 | | 44,8 | |
| | | 4,4 | | 4,3 |
| 12 | 52,6 | | 49,1 | |
| | | 4,8 | | 4,1 |
| 13 | 57,4 | | 53,2 | |
| | | 4,6 | | 4,2 |
| 14 | 62,0 | | 57,4 | |
| | | 4,2 | | 4,3 |
| 15 | 66,2 | | 61,6 | |
| | | 5,0 | | 4,3 |
| 16 | 71,2 | | 65,9 | |
| | | 4,8 | | 4,2 |
| 17 | 76,0 | | 70,1 | |
| | | 4,4 | | 4,2 |
| 18 | 80,4 | | 74,3 | |

Die im Coulometer in der Minute entwickelte Sauerstoffmenge $D_1$ ist also grösser als die im Elektrolysiergefässe in Freiheit gesetzte $D_2$, die Differenz zwischen beiden, welche die Stromausbeute angibt, bleibt während des ersten Teiles der Elektrolyse innerhalb der Fehlergrenzen dieser Versuche konstant. Diese gasvolumetrischen Messungen wurden noch in der Weise kontrolliert, dass in regelmässigen Zwischenräumen der in der Lösung aufgespeicherte Sauerstoff titrimetrisch bestimmt wurde. Zu diesem Zwecke wurden je 5 ccm der Anodenlösung in angesäuerte Jodkaliumlösung gegossen und das in Freiheit gesetzte Jod durch 0,1 normale Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Alle Elektrolysen zeigten einen charakteristischen Verlauf. Während der ersten Minuten ist der in der Zeiteinheit aufgespeicherte Sauerstoff, wie schon gezeigt, praktisch konstant. Später nimmt er jedoch ab und wird nach 1 bis 2 Std. gleich Null, worauf sogar im Elektrolysiergefässe mehr Sauerstoff entwickelt wird als im Coulometer. Bei der titrimetrischen Beobachtung zeigt sich das in der Weise, dass die für den gleichen Teil Lösung verbrauchte Natriumthiosulfatmenge erst ansteigt, dann konstant wird und später abnimmt. Ein Beispiel soll das veranschaulichen:

Tabelle 2.

| $t$ Stunden | ccm $Na_2S_2O_3$ | $t$ Stunden | ccm $Na_2S_2O_3$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 50.80 | $2^1/_2$ | 55.20 |
| $^1/_2$ | 51.15 | 3 | 54.85 |
| 1 | 51.65 | $3^1/_2$ | 53.68 |
| $1^1/_2$ | 52.48 | 4 | 53.15 |
| 2 | 54.60 | | |

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



Nach 4 Stunden wurde die Elektrolyse abgebrochen und nach 48 Stunden die Anodenlösung nochmals titriert. Jetzt verbrauchte die gleiche Menge nur noch 43,8 ccm Natriumthiosulfatlösung, durch Ausfällen mit Ammoniak konnte ein Gehalt an Chromisalz festgestellt werden.

Diese Erscheinungen lassen sich folgendermassen deuten. Im Anfang entsteht, wie die gasvolumetrischen und titrimetrischen Messungen übereinstimmend zeigen, in der Lösung ein höheres Oxydationsprodukt des Chroms. Je mehr die Konzentration dieses Produktes im Verlaufe der Elektrolyse wächst, um so unbeständiger ist es in der Lösung. Schliesslich zersetzt es sich ebenso schnell als die Neubildung durch die Elektrolyse erfolgt. Hier nimmt die

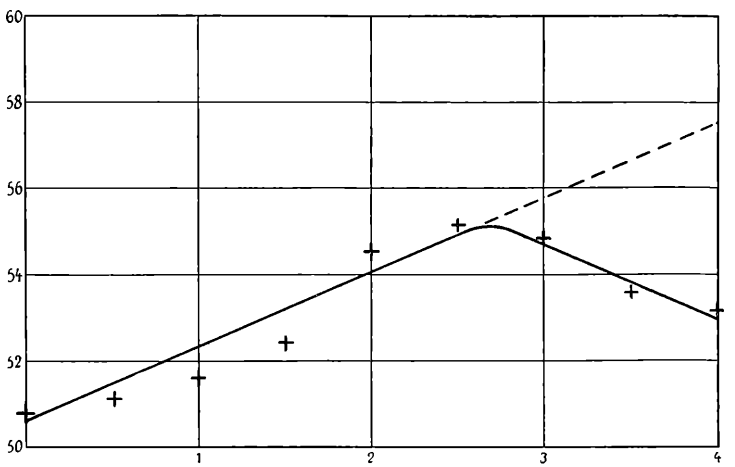


Fig. 3.

verbrauchte Natriumthiosulfatmenge nicht mehr zu. Würde die Zersetzung des neu gebildeten Produktes Chromsäure regenerieren, so müsste die verbrauchte Natriumthiosulfatmenge im weiteren Verlauf der Elektrolyse dauernd konstant bleiben. Das ist jedoch nicht der Fall, da sich bei der Zersetzung des Oxydationsproduktes Chromoxyd bildet. Infolgedessen verliert die Lösung durch die Zersetzung jetzt mehr Sauerstoff, als sie durch die Elektrolyse gewinnt. Von nun an nimmt der Sauerstoffgehalt ab. Unterbrechen wir jetzt die Elektrolyse, so zersetzt sich im Verlauf einiger Stunden allmählich das noch in der Lösung befindliche Oxydationsprodukt. Ist die Zersetzung beendet, so ist der Sauerstoffgehalt der Lösung geringer als vor Beginn der Elektrolyse, da das elektro-

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



lytisch intermediär oxydierte Chrom sich von Chromsäure zu Chromoxyd reduziert hat. Die Differenz des Sauerstoffgehaltes der Anodenlösung vor Beginn der Elektrolyse und nach ihrer Beendigung gibt den durch die Zersetzung des bei der Elektrolyse oxydierten Chromsalzes in Freiheit gesetzten Sauerstoff, entspricht also 3 Atomen Sauerstoff für 2 Atome Chrom. Kennen wir auch den während der Elektrolyse zur Oxydation verwandten Sauerstoff, so könnten wir dadurch den Sauerstoffgehalt des intermediär gebildeten Oxydationsproduktes berechnen. Nun ist im ersten Teile der Elektrolyse, wie wir gezeigt haben, die Stromausbeute annähernd konstant und zwar so lange, bis bei der Anreicherung der Lösung an Oxydationsprodukt durch die Selbstzersetzung desselben die Ausbeute scheinbar verringert wird. Durch graphische Extrapolation lässt sich diese Menge leicht in Rechnung ziehen, wie es z. B. in Fig. 3 ausgeführt ist, in der die in Tabelle 1 angeführten Zahlen eingetragen sind.

Die Anodenlösung verbrauchte:

| | |
|---|---|
| vor Beginn der Elektrolyse | 50.8 ccm $Na_2S_2O_3$ |
| nach Beendigung der Elektrolyse | 43.8 „ „ |
| $3O$ für $2Cr$ entsprechen | 7.0 ccm $Na_2S_2O_3$. |

Während der Elektrolyse wurde, wie sich durch Extrapolation ergibt, eine Sauerstoffmenge entsprechend 7.0 ccm $Na_2S_2O_3$ aufgespeichert. Demnach müsste das intermediär gebildete Oxydationsprodukt ebensoviel Sauerstoff mehr enthalten als Chromsäure, wie diese Chromoxyd an Sauerstoffgehalt übertrifft, also die Formel $Cr_2O_9$ haben. Dabei ist freilich die Voraussetzung gemacht, dass sich ein einheitliches Oxydationsprodukt bildet, ferner ist die Extrapolation naturgemäss recht ungenau. Man darf daher diesem Ergebnis keine grosse Sicherheit beimessen.

Es sei aber darauf hingewiesen, dass $Cr_2O_9$ das Anhydrid der Ueberchromsäure ist, deren Pyridinsalz z. B. bereits WIEDE erhalten hat.

Sicher gestellt ist jedenfalls, dass die bei der Elektrolyse entstehenden Oxydationsprodukte auch bei tiefer Temperatur in saurer Lösung äusserst unbeständig sind und unter Sauerstoffentwicklung spontan zu Chromoxydsalz zerfallen. Da sie sich hierin also ganz ebenso verhalten wie die durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd gewonnenen Oxydationsprodukte des Chroms, so ist die Annahme,

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



dass in beiden Fällen die gleichen Substanzen entstehen, zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht.

## Darstellung und Eigenschaften der Perchromate.

Durch geringe Variationen in der Temperatur und Konzentration der Lösungen können ganz verschiedene Oxydationsprodukte des Chroms dargestellt werden. So gelang es uns[1] Salze von folgenden 4 Oxydationsstufen zu isolieren:

1. Ammonium-, Natrium- und Kaliumsalz der Ueberchromsäure $H_3CrO_8$ — die roten Perchromate;
2. Kalium- und Ammoniumsalz der Ueberchromsäure $H_3CrO_7$ — die blauen Perchromate;
3. das Pyridinsalz der Säure $HCrO_5$ — überchromsaures Pyridin;
4. $CrO_4 \cdot 3NH_3$ — Ueberchromsäureanhydridtriamin.

Die Darstellung aller Salze ist im wesentlichen die gleiche. Zu einer gewissen Menge Wasser wird Chromsäureanhydrid- und Alkalilösung hinzugefügt, und in diese Lösung lässt man bei bestimmter Temperatur langsam Wasserstoffsuperoxyd eintropfen.

### 1. Die roten Perchromate.

Darstellungsweise.

Fügt man Wasserstoffsuperoxyd zu einer alkalischen Chromsäurelösung, so beobachtet man das Entstehen einer Rotfärbung, welche unter Sauerstoffentwickelung nach einiger Zeit wieder verschwindet. Diese Rotfärbung rührt also offenbar von einem intermediär gebildeten Oxydationsprodukte des Chroms her. Es zeigt sich nun, dass die Färbung um so länger anhält, je tiefer die Temperatur der Lösung und je stärker ihre alkalische Reaktion ist. Damit ist der Weg zur Darstellung der höheren Oxydationsprodukte vorgezeichnet. Es ist vorteilhaft, bei möglichst tiefer Temperatur und in stark alkalischer Lösung zu arbeiten.

Die dabei erfolgende Reaktion lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken, die, wie alle folgenden, naturgemäss nur die

---

[1] Die folgenden Versuche wurden in Gemeinschaft mit den Herren Kutsch, Ohl und Wohlers ausgeführt.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



reagierenden Mengen und nicht etwa die Reaktionsordnung wiedergeben soll:

$$4CrO_4'' + 4OH' + 7O_2 = 4CrO_8''' + 2H_2O.$$

Die so gewonnenen Salze bilden die höchsten bisher bekannten Oxydationsprodukte des Chroms.

Die zur Darstellung des roten Ammoniumperchromates erforderlichen Mengenverhältnisse folgen aus der Darstellungsgleichung:

$$2CrO_3 + 6NH_3 + 7H_2O_2 = 2(NH_4)_3CrO_8 + 4H_2O.$$

Zur Erzielung einer günstigen Ausbeute erweist es sich aber als vorteilhaft, mehr als die theoretische Menge Chromsäureanhydrid anzuwenden und einen möglichst grossen Ueberschuss von Ammoniak zu nehmen.

Man verfährt daher am besten auf folgende Weise:

Man mischt 75 ccm Wasser mit 50 ccm 25%igen Ammoniak und 25 ccm 50%iger Chromsäureanhydridlösung. Diese Lösung kühlt man durch eine Kältemischung so weit ab, bis sich Eis auszuscheiden beginnt. Alsdann werden unter Schütteln tropfenweise 25 ccm 30%iger Wasserstoffsuperoxydlösung hinzugefügt. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass sich die Lösung nicht über 0° erwärmt, sodass nach Hinzufügen des gesamten Wasserstoffsuperoxyds immer noch Eiskristalle in der Lösung vorhanden sind. Bei der Reaktion nimmt die erst gelb gefärbte Lösung sehr bald eine schwarzbraune Färbung an. Nach 1—2 Stunden hat sich das gebildete Salz am Boden des Gefässes abgesetzt. Man dekantiert, filtriert die ausgeschiedenen Kristalle an der Saugpumpe ab und schüttelt das Salz mehrmals mit 95%igem Alkohol aus. Wenn dieser keine Gelbfärbung von gelöster Chromsäure mehr zeigt, werden die Kristalle mit Aether oder auf einem Tonteller oberflächlich getrocknet. Sie werden am besten in einem geschlossenen Präparatengläschen aufbewahrt. Die Ausbeute beträgt etwa 50% des angewandten Wasserstoffsuperoxyds.

Wählt man den Ammoniakgehalt geringer als oben angegeben, so sinkt die Ausbeute rasch, vermehrt man die Ammoniakkonzentration, so steigt die Ausbeute nur wenig, so dass, auch wenn die Lösung mit Ammoniak gesättigt ist, die Ausbeute 50—60% nicht übersteigt.

Die Zusammensetzung der durch Oxydation der Chromatlösung entstehenden Substanz ist also vom Ammoniakgehalt der Lösung

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



in weiten Grenzen unabhängig. Sowohl wenn die Ammoniumchromatlösung, wie bei den oben angegebenen Mengenverhältnissen, nur 2,5 % freies Ammoniak enthält, als auch wenn sie an Ammoniak gesättigt ist, entsteht immer der gleiche Stoff, vorausgesetzt, dass die Lösung eine hinreichende Menge Wasserstoffsuperoxyd (3—5 %) enthält und dass sie sich bis zur völligen Auskristallisation des Salzes nicht über 0° erwärmt.

Zur Darstellung des roten Natriumperchromates darf man nicht die zu seiner Bildung aus Chromsäureanhydrid und Wasserstoffsuperoxyd entsprechend der Gleichung:

$$2CrO_3 + 6NaOH + 7H_2O_2 = 2Na_3CrO_8 + 10H_2O$$

erforderlichen Mengenverhältnisse anwenden, weil in so stark alkalischer Lösung überhaupt keine Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Chromat merklich ist. Verringert man die Konzentration der Natronlauge zu sehr, so wird die Zerfallsgeschwindigkeit des Natriumperchromates so gross, dass die Ausbeute wiederum sehr bald auf Null zurückgeht. Die Darstellung des festen Salzes gelingt also nur, wenn die Hydroxylionenkonzentration innerhalb bestimmter Grenzen liegt. Auch hier wird die Ausbeute verbessert, wenn sich Chromat im Verhältnisse zu Wasserstoffsuperoxyd im Ueberschusse befindet. Zur Darstellung des Salzes wurden meist die folgenden Mengenverhältnisse angewandt:

50 ccm Wasser, 25 ccm 50 %iges Chromsäureanhydrid, 50 ccm 25 %ige Natronlauge, 25 ccm 30 %iges Wasserstoffsuperoxyd.

Dabei wurde eine Ausbeute von ca. 50 % des angewandten Wasserstoffsuperoxyds erzielt. Um gut ausgebildete Kristalle zu erhalten, ist es vorteilhaft, die Lösung unter Eis-Kochsalzmischung stehen zu lassen, so dass sie erst nach etwa 5 Stunden völlig auftaut. Dann filtriert man das Salz an der Saugpumpe rasch ab und trocknet es zwischen Filtrierpapier. So erhält man ein an Kristallwasser reiches, schön kristallisiertes Salz.

Zur Darstellung des roten Kaliumperchromates braucht die Hydroxylionenkonzentration nicht in so engen Grenzen gehalten zu werden wie beim Natriumsalz. Infolgedessen findet schon bei den durch die Bildungsgleichung:

$$2CrO_3 + 6KOH + 7H_2O_2 = 2K_3CrO_3 + 10H_2O$$

angegebenen Mengenverhältnissen eine Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds statt. Ueberschreitet aber der Gehalt an Kalilauge das

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



doppelte der theoretisch nötigen Menge, so tritt keine Reaktion mehr ein. Die günstigste Ausbeute wurde bei den folgenden Konzentrationen erzielt:

100 ccm Wasser, 100 ccm 25 %ige Kalilauge, 25 ccm 50 %iges Chromsäureanhydrid, 30 ccm 30 %iges Wasserstoffsuperoxyd.

Man packt die Lösung in Kochsalz-Eisgemisch ein und lässt sie 12—18 Stunden stehen. Nach dem Auftauen hat sich dann das Salz am Boden abgesetzt. Die Ausbeute beträgt ebenfalls etwa

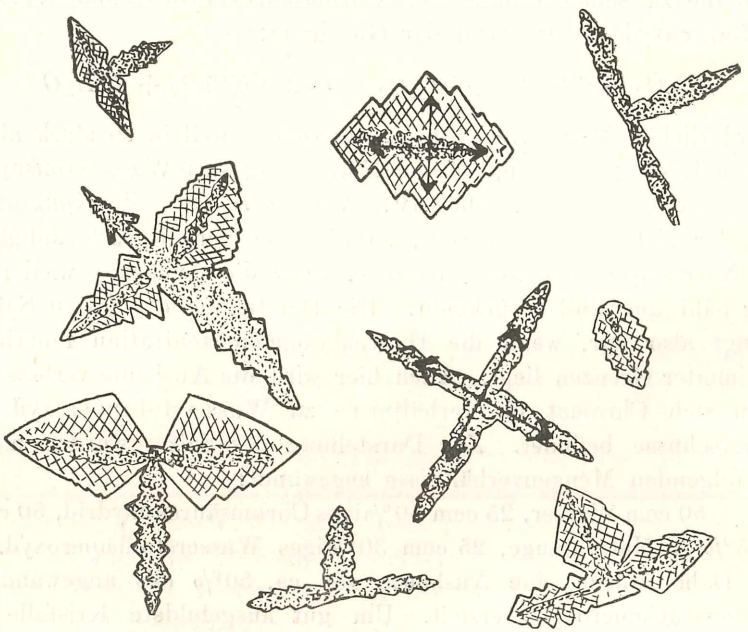

Fig. 4.

50 % der Theorie. Mit Alkohol und Aether getrocknet und im Vakuumexsiccator aufbewahrt ist das Salz monatelang unzersetzt haltbar.

## Eigenschaften.

Das rote Ammoniumperchromat erhält man je nach den Bildungsbedingungen in zwei verschiedenen Kristallformen. Bei langsamem Auskristallisieren aus einer Lösung von geringer Ammoniakkonzentration bilden sich rotglänzende, oktaëderähnliche Pyramiden, die stark doppelbrechend sind, bei hoher Ammoniakkonzentration aber entstehen rotgelbe kristallinische Gebilde von der aus Fig. 4 ersichtlichen Form und Auslöschungsrichtung. Diesen

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



Kristallen sind bisweilen einige annähernd quadratische, plattenförmige Kristalle mit diagonaler Auslöschungsrichtung beigemengt, deren Kristallsystem ebenso wie das der sternförmigen Gebilde mit dem der oktaëderähnlichen Pyramiden identisch zu sein scheint. Alle diese Formen zeigen einen sehr schwachen Pleochroismus.

Das Natriumperchromat bildet rotgelbe glänzende Platten, begrenzt von zwei nahezu parallelen Kantenpaaren, die einen spitzen Winkel von ca. 44° bilden. Sie sind doppelbrechend, schwach pleochroitisch und löschen parallel zu einer Kante aus. In der Farbnüance sind sie etwas heller als die Kristalle des Ammoniumsalzes. Diese Kristalle sind nur in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre einige Tage haltbar. An der Luft und noch rascher unter dem Exsiccator verlieren sie ihr Kristallwasser und gehen in ein amorphes hellgelbes Pulver über, das im trockenen Zustand mehrere Wochen unzersetzt haltbar ist. Beim Uebergiessen mit 95%igem Alkohol oder mit Aether geht die Umwandlung der wasserhaltigen Kristalle in das wasserfreie amorphe Pulver fast momentan vor sich.

Die Kristalle des roten Kaliumperchromates sind grösser und dunkler gefärbt als die des Ammoniumsalzes. Es sind Prismen mit beiderseitigen Pyramiden, sie sind doppelbrechend und ebenfalls sehr schwach pleochroitisch. Die Auslöschungsrichtung geht der Plattenkante annähernd parallel.

Infolge der guten Haltbarkeit dieses Salzes gelang es sowohl die Gefrierpunktserniedrigung wie die elektrische Leitfähigkeit wässriger Kaliumperchromatlösungen zu bestimmen. Freilich kommt diesen Messungen infolge der geringen Löslichkeit des Salzes keine allzu grosse Genauigkeit zu.

Die Gefrierpunktsbestimmung wurde im Beckmannschen Gefrierpunktsapparat ausgeführt. Sie ergab die folgenden Werte:

| g Lösung | g Sbst. | ° Erniedrigung | Mol. Gew. | Mittel | Ber. |
|---|---|---|---|---|---|
| 20.0 | 0.0318 | 0.043 | 68.4 | 73.0 | 76.9 |
| 20.0 | 0.0451 | 0.051 | 81.8 | | |
| 20.0 | 0.0451 | 0.053 | 78.7 | | |

Der Mittelwert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit demjenigen Werte überein, der unter Annahme vollkommener Dissoziation berechnet ist.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



Auch die Leitfähigkeitsmessung zeigt, dass das Salz in wässriger Lösung nahezu vollkommen dissoziiert ist. In der folgenden Tabelle bedeutet $\varphi$ die Verdünnung in ccm/g-Mol., $W$ den Widerstand in Ohm (Mittel aus 6 Einzelwerten) $C$ die Widerstandskapazität des Messgefässes, $K_1$ das elektrische Leitvermögen in 1/cm Ohm, $K_2$ das elektrische Leitvermögen des reinen Wassers, $\Lambda$ das Molekularleitvermögen $= \varphi\ (K_1 - K_2)$.

Durch graphische Extrapolation wurde $\Lambda_\infty = 252$ gefunden. Unter Zugrundelegung dieses Wertes sind die in der letzten Spalte angegebenen Werte des Dissoziationsgrades $\alpha$ berechnet.

| $\varphi$ | $W$ | $C$ | $K_1$ | $K_2 \cdot 10^{-6}$ | $\Lambda$ | Mittel | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 297550 | 406.4 | 0.2801 | 0.0006891 | 7.1 | 202.9 | 207.9 | 83 |
| 297550 | 391.9 | 0.2801 | 0.0007147 | 7.1 | 210.5 | | |
| 297550 | 406.9 | 0.2801 | 0.0006883 | 7.1 | 202.7 | | |
| 297550 | 384.5 | 0.2801 | 0.0007285 | 5.0 | 215.3 | | |
| 595100 | 743.1 | 0.2801 | 0.0003770 | 7.1 | 220.1 | 225.4 | 90 |
| 595100 | 705.3 | 0.2801 | 0.0003971 | 7.1 | 232.1 | | |
| 595100 | 728.5 | 0.2801 | 0.0003845 | 7.1 | 224.6 | | |
| 595100 | 732.5 | 0.2801 | 0.0003824 | 5.0 | 224.6 | | |
| 1190200 | 1479 | 0.2801 | 0.0001894 | 7.1 | 217.0 | 233.1 | 93 |
| 1190200 | 1387 | 0.2801 | 0.0002019 | 7.1 | 231.8 | | |
| 1190200 | 1335 | 0.2801 | 0.0002098 | 7.1 | 241.2 | | |
| 1190200 | 1342 | 0.2801 | 0.0002087 | 5.0 | 242.4 | | |

Setzt man die Beweglichkeit des Kaliumions für unendliche Verdünnung nach KOHLRAUSCH gleich 65.3, so ergibt sich die elektrolytische Beweglichkeit $^1/_3\ CrO_8''' = 19$.

Entsprechend ihrer verschiedenen Haltbarkeit im trockenen Zustande sind die drei Perchromate auch gegen Temperaturerhöhung verschieden beständig.

Das Ammoniumsalz gibt beim Erwärmen auf ca. 40° im Verlaufe mehrerer Stunden Sauerstoff und Ammoniak langsam ab, indem Ammoniumchromat zurückbleibt. Bei ca. 50° erfolgt infolge der gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeit explosionsartige Zersetzung zu Chromoxyd. Das kristallinische Natriumsalz verliert bei höherer Temperatur, besonders beim Ueberleiten von trockener Luft, rasch sein Kristallwasser und geht in das amorphe, hellgelbe Pulver über. Da beim Trocknen des Salzes mit Alkohol oder im Exsiccator stets eine teilweise Zersetzung des Salzes erfolgt, so wurde zur Darstellung des wasserfreien Salzes über das mit Filtrierpapier oberfläch-

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



lich getrocknete kristallinische Salz bei etwa 100° ein lebhafter Strom von trockener Luft geleitet. Das wasserfreie Natriumsalz verwandelt sich bei ca. 110° im Verlaufe mehrerer Stunden unter Sauerstoffabgabe in Natriumchromat und Natriumoxyd. Beim Kaliumsalz liegt die Zersetzungstemperatur noch höher, bei ca. 170°. Bei 115° wurde beim Natriumsalz, bei 178° beim Kaliumsalz explosionsartige Zersetzung zu Chromoxyd beobachtet.

Erwärmt man das Ammoniumsalz in 10% Ammoniak auf ca. 50°, so findet unter lebhafter Sauerstoffentwicklung fast momentan eine völlige Umwandlung des Salzes in Ueberchromsäureanhydridtriamin statt. Bei Zimmertemperatur geht diese Zersetzung so langsam vor sich, dass die Umlagerung erst nach mehreren Tagen vollendet ist.

Das Natrium- und Kaliumsalz zeigt keine derartige Umwandlungserscheinung. Bei Siedetemperatur zersetzen sich die Salze auch in stark alkalischer Lösung unter $O_2$-Entwicklung sehr schnell zu Chromat, ohne dass ein Zwischenprodukt isolierbar ist, bei gegewöhnlicher Temperatur sind sie in stark alkalischer Lösung wochenlang unzersetzt haltbar, in neutraler Lösung aber ist der Zerfall schon in wenigen Stunden vollendet.

Während also durch die Gegenwart von Hydroxylionen die Reduktion der Perchromate stark verzögert wird, so wirken andererseits Bichromationen, indem sie die Alkalität der Lösung vermindern, beschleunigend auf diesen Vorgang ein, was auch nach der Zersetzungsgleichung:

$$4\,CrO_8''' + 2\,H_2O \;=\; 4\,CrO_4'' + 4\,OH' + 7\,O_2.$$

zu erwarten war.

Die Salze sind in reinem Aether sowie in reinem Alkohol unlöslich. Auch durch siedenden Aether und Alkohol werden sie nicht angegriffen. Enthält der Alkohol mehr als 50% Wasser, so zersetzen sie sich schon bei Zimmertemperatur zu Chromat, wobei der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird. Ist die Lösung sauer, so schreitet der Zerfall bis zum Chromoxydsalze fort. In kaltem Wasser sind alle drei Salze nur wenig löslich (bei 0° ca. 0,15 g in 100 ccm). Die Lösung ist rotbraun gefärbt. Säuert man sie an, so entsteht zunächst die blaue Färbung der Ueberchromsäure, die sich mit Aether leicht ausschütteln lässt.

Es war daher anzunehmen, dass sich die roten Perchromate auch durch Neutralisation der blauen ätherischen Lösung würden gewinnen lassen. In der Tat gelang es, so das rote Ammonium-

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



perchromat darzustellen. Zu diesem Zwecke wurden 10 ccm 10 %ige Chromsäurelösung mit 50 ccm alkoholfreiem Aether überschichtet. Diese Lösung wurde in einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Alkohol abgekühlt, bis sie infolge reichlicher Eisausscheidung eine breiige Konsistenz annahm. Nachdem 15 ccm 30 %iges Wasserstoffsuperoxyd tropfenweise zugegeben waren, wurde die Lösung kräftig durchgeschüttelt und die blaugefärbte ätherische Schicht von der wässrigen Lösung getrennt. Die ätherische Schicht wurde alsdann mit 10 ccm bei 0° gesättigtem Ammoniakwasser versetzt, durchgeschüttelt, wobei die Blaufärbung verschwand, und in der Kältemischung stehen gelassen. Nach einiger Zeit setzte sich am Boden ein rotgefärbtes Salz ab, dessen Identität mit dem roten Ammoniumperchromat durch mikroskopische Untersuchung und chemische Reaktion erwiesen wurde.

Bei Zimmertemperatur zerfällt die Ueberchromsäure unter erneuter Sauerstoffentwicklung direkt zu Chromoxydsalz, ohne dass eine intermediäre Bildung von Chromsäure eintritt, entsprechend der Gleichung:

$$2\,CrO_8''' + 12\,H^{\cdot} = 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 6\,H_2O + 5\,O_2.$$

Diese Chromisalzlösung gibt bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd von neuem die charakteristische Blaufärbung der Ueberchromsäure — ein Beweis, dass auch bei der Zersetzung in saurer Lösung eine wenn auch geringe Menge $CrO_4$-Ionen entstanden ist. Durch Titration des aus saurer Jodkaliumlösung ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfat wurde diese Chromatmenge bestimmt. Es zeigte sich, dass die bei der Reduktion gebildete Chromsäuremenge von der Konzentration der zur Zersetzung verwandten Schwefelsäure und der Art der Zersetzung abhängt. Je konzentrierter die Säure ist und je langsamer das Salz unter Rühren in die Lösung eingetragen wird, um so geringer ist die bei der Reduktion entstehende Chromsäuremenge. Bei schnellem Eintragen in 8 %ige Schwefelsäure waren 17 % zu Chromsäure reduziert worden, während bei langsamem Eintragen in 50 %ige Schwefelsäure das gleiche Präparat nur 3.5 % Chromsäure gebildet hatte. Dieses Verhalten ist aus der obigen Reaktionsgleichung vorauszusehen. Die Zersetzungen zu Chromat und Oxyd verlaufen nebeneinander mit konkurrierender Geschwindigkeit. Ist die Lösung alkalisch, so ist die Wasserstoffionenkonzentration verschwindend klein, dann bleibt also praktisch die Reduktion zu Chromoxyd ganz aus. Je grösser die Wasserstoffionenkonzentration aber wird, um so stärker wird

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



die Bildung von Chromoxyd beschleunigt und um so mehr tritt die Reduktion zu Chromat hiergegen zurück.

Es geht also der Zerfall nach zwei verschiedenen Reaktionen vor sich:

1. In neutraler und alkalischer Lösung entsteht Chromat,
2. in stark saurer Lösung bildet sich Ueberchromsäure, die sich fast augenblicklich grösstenteils zu Chromisalz reduziert.

Uebergiesst man die Salze mit konzentrierter Schwefelsäure, so findet unter lebhafter Feuererscheinung eine stürmische Reduktion zu Chromoxyd statt, das in grünen Flocken im Zimmer zerstäubt. Die gleiche Reaktion kann beim Ammoniumsalz auch durch Stoss oder Schlag ausgelöst werden, wobei eine scharfe Detonation erfolgt. Das Natrium- und Kaliumsalz jedoch ist durch Schlag nicht zur Explosion zu bringen.

## Analyse der Salze.

Bei der Analyse des trockenen Ammoniumperchromates wurden schwankende Zahlen erhalten, auch zeigte der Gehalt an Chrom zu Sauerstoff kein stöchiometrisches Verhältnis, was darauf hindeutet, dass sich das Salz beim Trocknen unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Es wurde daher das Ammonium- und ebenso das kristallinische Natriumsalz im feuchten Zustande analysiert. In diesem wurde das Verhältnis von Chrom zu Sauerstoff und von Chrom zu Alkali bestimmt. Die Formel der Salze ergibt sich dann aus der Analogie mit dem wasserfreien Natrium- und dem ebenfalls in trockenem Zustande sehr gut haltbaren Kaliumsalze, in denen ausser Chrom, Sauerstoff und Alkali kein weiterer Bestandteil — vor allem kein Wasserstoff — enthalten ist.

Besondere Schwierigkeiten bietet die Bestimmung der bei der Reduktion der Salze in Freiheit gesetzten Sauerstoffmenge, die ja das einzige Mittel bietet, die Oxydationsstufe dieser Verbindungen zu erforschen.

Trägt man die Salze in saure Jodkaliumlösung ein und titriert das hierbei ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat zurück, so erhält man sehr unregelmässige und stets viel zu kleine Werte, da ein grosser Teil des Sauerstoffs gasförmig entweicht, ohne auf das Jodkalium einzuwirken. Die Sauerstoffbestimmung gelingt durch Zersetzung des Salzes in alkalischer Ferrosalzlösung und Rücktitration des nicht oxydierten Ferrosalzes.

Hierzu werden aus einer Standflasche 50 ccm einer schwefelsäurehaltigen Lösung von Mohrschem Salz bekannter Konzentration

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



und 50 ccm luftfreies destilliertes Wasser durch Kohlensäuredruck in einen 300 ccm-Kolben herübergedrückt, der ebenfalls vorher mit Kohlensäure gefüllt ist. Darauf wird der Kolben mit einem doppelt durchbohrten Korken verschlossen. Durch die eine Bohrung führt ein Tropftrichter (Fig. 5) von 50 ccm Inhalt, an dessen Trichterrohr seitlich eine Ansatzröhre angebracht ist, welche zum Gaseinleiten dient. Durch die zweite Bohrung führt ein Röhrchen von etwa 7 mm Durchmesser und 5 cm Länge, das durch einen Kork verschlossen werden kann. Nachdem der Kolben mit dem Eisensalz beschickt ist, wird das seitliche Ansatzrohr des Tropftrichters mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat verbunden und so lange Wasserstoff durch den Kolben geleitet, bis die letzten Spuren Luft verdrängt sind. Alsdann werden 20 ccm 50 %iger Natronlauge durch den Tropftrichter zur Ferrosalzlösung hinzugegeben. Hierdurch wird die Lösung alkalisch und es entsteht ein Niederschlag von Ferrohydroxyd. Nun wird, während ein starker Strom von Wasserstoff den Apparat durchspült, durch das kurze Rohr ein Eimerchen mit der abgewogenen Substanz in die Flüssigkeit geworfen, alsdann der Kolben verschlossen und eine Stunde unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Hierbei wird aller Sauerstoff, der bei der schnellen Zersetzung des Chromsalzes gasförmig entwichen war, allmählich wieder absorbiert. Der anfänglich hellgrüne Niederschlag nimmt durch das entstehende Ferrihydroxyd eine schwarzbraune Farbe an. Dann werden durch den Tropftrichter 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure zugegeben und so lange geschüttelt, bis der Eisenhydroxydniederschlag sich gelöst hat. Nun erst wird der Kolben geöffnet, die Flüssigkeitsmenge auf 250 ccm aufgefüllt und das in 50 ccm der Lösung noch vorhandene Ferrosalz in der üblichen Weise mit Kaliumpermanganat zurücktitriert. Auf diese Weise wurde verhindert, dass atmosphärische Luft zur Eisensalzlösung, solange sie alkalisch reagierte, gelangen konnte.

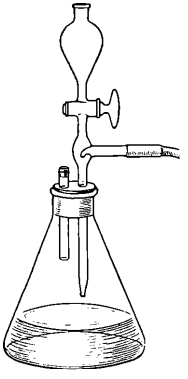

Fig. 5.

50 ccm der Eisensalzlösung verbrauchten anfänglich 114,62 ccm 0,0834 n Kaliumpermanganat. Die nach dem Eintritt der Reduktion des Chromsalzes vom fünften Teile der Lösung verbrauchte Menge Permanganat ist in der folgenden Tabelle verzeichnet.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



| g Sbst. | ccm $KMnO_4$ 0.0834-norm. | % $O_2$ | Mittel |
|---|---|---|---|
| 0.1120 | 12.60 | 30.75 | 31.07 |
| 0.1179 | 11.83 | 31.40 | |

Da dieses Verfahren recht umständlich und schwierig auszuführen ist, so wurde fernerhin der Sauerstoffgehalt stets gasanalytisch bestimmt, wobei übrigens mit den obigen Zahlen hinreichend übereinstimmende Werte erhalten wurden.

Zur volumetrischen Sauerstoffmessung boten sich zwei Wege. Einmal konnte das Salz in saurer Lösung zersetzt werden, wobei das Chrom zu Oxydsalz reduziert wird. Dann werden nach der oben abgeleiteten Gleichung für 1 Atom Chrom 5 Atome Sauerstoff in Freiheit gesetzt. Zweitens konnte die Reduktion in neutraler Lösung erfolgen, hierbei bildet sich Chromat und es entwickeln sich nach der oben abgeleiteten Gleichung für 1 Atom Chrom nur $3^1/_2$ Atome Sauerstoff.

Da aber, wie schon erwähnt, auch bei der Zersetzung in saurer Lösung immer eine geringe Salzmenge zu Chromat reduziert wird, so wurde in diesem Falle, nachdem die Sauerstoffentwicklung beendet war, die im Zersetzungsgefäss gebildete Chromatmenge jodometrisch bestimmt. Hierzu wurde die Lösung gekocht, um den etwa gelösten Sauerstoff auszutreiben, mit saurer Jodkaliumlösung zersetzt und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat zurücktitriert. Die so ermittelte Sauerstoffmenge wurde zu der volumetrisch gefundenen hinzuaddiert. Durch Kontrollversuche überzeugten wir uns, dass bei der Reduktion des Natrium- und Kaliumsalzes in alkalischer Lösung keine wägbare Menge Chromisalz entstanden war.

Die Reduktion der Chromsalze und volumetrische Bestimmung der hierbei entwickelten Sauerstoffmenge wurde in dem bereits früher beschriebenen Apparate[1] ausgeführt.

Zu der Zersetzung in saurer Lösung wurde das Zersetzungsgefäss mit 20 ccm 10%iger Schwefelsäure, zu der in neutraler mit 20 ccm Wasser beschickt. Da die Zersetzung in neutraler Lösung bei Zimmertemperatur zu langsam erfolgt, wurde das Zersetzungsgefäss hierbei auf 80° erwärmt, wobei in etwa 20 Minuten die Zersetzung beendet war.

[1] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1905 **38**, 1891.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



Bei allen untersuchten Salzen liegen die für den Sauerstoffgehalt analytisch ermittelten Werte unter den berechneten. Da die Abweichungen jedoch nicht erheblich sind, da es ferner durch die Zersetzbarkeit der untersuchten Stoffe begründet ist, dass der Sauerstoffgehalt stets zu klein, aber nie zu gross gefunden werden kann, und da endlich die auf verschiedenen Wegen gewonnenen Zahlen gut übereinstimmen, so ist die Oxydationsstufe dieser Salze durch den Analysenbefund völlig sichergestellt.

### *Rotes Ammoniumperchromat,* $(NH_4)_3CrO_8$.

Sauerstoffbestimmung. Zersetzung in saurer Lösung.

| g Sbst. | ccm $O_2$ | red. Barom. | Temp. | ccm $Na_2S_2O_3$ 0.0983-$n$ | % $O_2$ über $Cr_2O_3$ | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.1250 | 30.10 | 738.5 | 16.4 | 3 30 | 33.03 | 32.82 |
| 0.1291 | 31.90 | 738.5 | 16.5 | 2.25 | 33.10 | |
| 0.1373 | 32.40 | 739.1 | 16.3 | 3.50 | 32.37 | |
| 0.1258 | 29.10 | 740.8 | 16.1 | 4.70 | 32.80 | |

Der Chromgehalt wurde einmal durch Wägung des durch Fällung mit Ammoniak und Glühen vor dem Gebläse erhaltenen Chromoxydes ermittelt; zweitens wurden die Salze in neutraler Lösung zu Chromat zersetzt und dieses jodometrisch bestimmt.

Die gewichtsanalytisch erhaltenen Zahlen fallen bekanntlich durch das beim Glühen entstehende Alkalichromat immer etwas zu hoch aus. Es wurden daher die titrimetrisch ermittelten Werte als richtig angenommen.

Chrombestimmung.

I. gewichtsanalytisch.

| g Sbst. | g $Cr_2O_3$ | % $Cr$ | Mittel |
|---|---|---|---|
| 0.2473 | 0.0847 | 23.45 | 23.36 |
| 0.3566 | 0.1225 | 23.52 | |
| 0.2366 | 0.0812 | 23.51 | |
| 0.2494 | 0.0846 | 23.24 | |
| 0.2029 | 0.0680 | 23.98 | |
| 0.2589 | 0.0885 | 23.44 | |

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



II. titrimetrisch.

| g Sbst. | ccm $Na_2S_2O_3$ 0.0983 *n*. | % *Cr* | Mittel |
|---|---|---|---|
| 0.2250 | 28.95 | 21.97 | 21.98 |
| 0.2117 | 27.35 | 22.06 | |
| 0.2014 | 25.85 | 21.09 | |
| 0.2012 | 25.90 | 21.97 | |

Zur Ammoniakbestimmung wird das Salz unter Zusatz einiger Körnchen granulierten Zinks durch 2%ige Schwefelsäure zersetzt. Der durch das Zink entwickelte Wasserstoff verhindert die Oxydation des Ammoniaks durch den bei der Zersetzung entstehenden Sauerstoff. Nach beendeter Zersetzung werden 300 ccm 10%ige Natronlauge zugefügt, das Ammoniak wird abdestilliert und in der Vorlage von einer abgemessenen Menge titrierter Salzsäure absorbiert. Die nicht verbrauchte Salzsäure wird durch Kalilauge zurücktitriert. (Indikator Methylorange.)

Ammoniakbestimmung.

| g Sbst. | ccm *HCl* | norm. | ccm *KOH* | norm. | % $NH_3$ | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.2226 | 45.40 | 0.525 | 49.11 | 0.427 | 21.99 | 21.77 |
| 0.2052 | 44.59 | 0.525 | 48.50 | 0.429 | 21.61 | |
| 0.2022 | 45.00 | 0.105 | 25.40 | 0.0854 | 21.55 | |
| 0.3027 | 46.00 | 0.105 | 11.00 | 0.0854 | 21.92 | |

| $Cr : O_2$ (über $Cr_2O_3$) | $Cr : NH_3$ |
|---|---|
| Ber.: 1 5 | Ber.: 1 3 |
| Gef.: 1 4.86 | Gef.: 1 3.03. |

Der Versuch, den Wassergehalt des Salzes zu bestimmen, misslang. Bei der Erhitzung zersetzte sich das Salz, auch wenn es in fein verteiltem Zustande mit einem indifferenten Stoffe gemischt war, stürmisch unter Entwickelung von Sauerstoff, der einen Teil des Ammoniaks oxydierte. Der Wassergehalt wurde daher stets zu gross gefunden.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



## *Kristallinisches, rotes Natriumperchromat,*

## $Na_3CrO_8 + xH_2O$.

### Sauerstoffbestimmung. I. In saurer Lösung.

| | g Sbst. | ccm $O_2$ | red. Barom. | Temp. | ccm $Na_2S_2O_3$ 0.0983-norm. | % $O_2$ über $Cr_2O_3$ | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Präp. 1. | 0.2608 | 26.30 | 733.6 | 13.9 | 2.90 | 13.90 | 13.80 |
| | 0.2621 | 26.70 | 733.6 | 14.2 | 1.55 | 13.65 | |
| | 0.2719 | 25.70 | 733.6 | 14.9 | 5.85 | 13.85 | |
| II. In neutraler Lösung. | | | | | | über $CrO_3$ | |
| Präp. 2. | 0.3282 | 24.70 | 733.6 | 13.3 | | 9.73 | 9.85 |
| | 0.3270 | 24.95 | 732.6 | 13.9 | | 9.84 | |
| | 0.3369 | 26.10 | 732.6 | 14.1 | | 9.98 | |

### Chrombestimmung.

| | g Sbst. | ccm $Na_2S_2O_2$ 0.0983-norm. | % $Cr$ | Mittel |
|---|---|---|---|---|
| Präp. 1. | 0.4597 | 24.10 | 8.95 | 9.00 |
| | 0.2808 | 14.95 | 9.09 | |
| | 0.3835 | 20.15 | 8.97 | |
| Präp. 2. | 0.5523 | 31.05 | 9.59 | 9.65 |
| | 0.3318 | 18.85 | 9.70 | |
| | 0.5428 | 30.70 | 9.65 | |

Das Verhältnis $Cr : O_2$ ist bei Zersetzung

| in saurer Lösung | in neutraler Lösung |
|---|---|
| Ber. 1 : 5 | Ber. 1 : 3.5 |
| Gef. 1 : 4.99 | Gef. 1 : 3.33 |

### Natriumbestimmung.

| g Sbst. | g $Na_2SO_4$ | % $Na$ | Mittel |
|---|---|---|---|
| 0.3015 | 0.1340 | 14.41 | 14.64 |
| 0.3014 | 0.1382 | 14.87 | |

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



Chrombestimmung.

| g Sbst. | ccm $Na_2S_2O_3$ 0.0984 *n*. | % *Cr* | Mittel |
|---|---|---|---|
| 0.2996 | 17.30 | 9.87 | 9.95 |
| 0.3013 | 17.70 | 10.03 | |

Verhältnis *Cr* : *Na*
Ber. 1 : 3.
Gef. 1 : 3.33.

Um einen Anhaltspunkt für den Gehalt an Kristallwasser in dem kristallisierten Natriumsalze zu erhalten, wurde das zwischen Filtrierpapier getrocknete Salz im Trockenschrank durch trockene Luft bei einer Temperatur von 100—103° entwässert. Die Wasserabnahme betrug, wie die folgende Tabelle zeigt, im Mittel 51.7%; einem Kristallwassergehalte von 15 Molekülen würden 52.0% Wasser entsprechen.

Da die Trocknung durch Filtrierpapier jedenfalls nicht vollkommen war, sondern vermutlich noch geringe Wassermengen die Kristalle benetzten, so gibt diese Messung nur eine obere Grenze für den möglichen Kristallwassergehalt. Die gute Uebereinstimmung dieses Befundes mit der Wasserbestimmung in dem von Haeussermann[1] isolierten Natriumsalze weist auf die Möglichkeit der Identität beider Körper hin.

| g Sbst. | g Wasser | % Wasser | Mittel |
|---|---|---|---|
| 0.3003 | 0.1554 | 51.75 | 51.7 |
| 0.2062 | 0.1016 | 49.27 | |
| 0.5117 | 0.2775 | 54.24 | |

*Amorphes, rotes Natriumperchromat,* $Na_3CrO_8$.

Sauerstoffbestimmung in saurer Lösung.

| g Sbst. | ccm $O_2$ | red. Barom. | Temp. | ccm $Na_2S_2O_3$ 0.10945 *n*. | % $O_2$ über $Cr_2O_3$ | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.1508 | 34.90 | 728.2 | 13.7 | 0.90 | 30.21 | 30.51 |
| 0.1498 | 34.95 | 728.2 | 13.8 | 2.70 | 31.48 | Ber. |
| 0.1510 | 34.90 | 724.2 | 13.14 | 0.50 | 29.85 | 32.09 |

[1] A. a. O.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



## Chrombestimmung.

### I. gewichtsanalytisch.

| g Sbst. | $Cr_2O_3$ | % $Cr$ | Mittel |
|---|---|---|---|
| 0.1640 | 0.0502 | 20.97 | |
| 0.2854 | 0.0890 | 21.36 | |
| 0.1381 | 0.0421 | 20.89 | 21.05 |
| 0.2253 | 0.0686 | 20.85 | |
| 0.1287 | 0.0397 | 21.13 | |
| 0.2331 | 0.0719 | 21.12 | |

### II. titrimetrisch.

| g Sbst. | ccm $Na_2S_2O_3$ 0.1003-norm. | % $Cr$ | Mittel |
|---|---|---|---|
| 0.1622 | 18.35 | 20.31 | 20.67 |
| 0.1352 | 16.28 | 20.98 | Ber. |
| 0.1033 | 12.29 | 20.73 | 20.91 |

Der titrimetrisch ermittelte Wert ist wiederum als richtig angenommen.

## Natriumbestimmung.

| g Sbst. | $Na_2SO_4$ | % $Na$ | Mittel |
|---|---|---|---|
| 0.2854 | 0.2427 | 27.58 | 27.94 |
| 0.3018 | 0.2604 | 27.98 | Ber. |
| 0.4275 | 0.3726 | 28.27 | 27.73 |

Wasserbestimmung. — Das Salz wurde in einem Verbrennungsrohr mit etwa der 100-fachen Menge fein pulverisierten und getrockneten Kaliumbichromates gemischt und im Trockenschrank eine Stunde auf 250° erhitzt, wobei trockene Luft durch die Röhre geleitet wurde. Die entweichende Feuchtigkeit wurde in einem gewogenen Chlorcalciumrohre aufgefangen.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



| g Sbst. | g Wasser | % Wasser |
|---|---|---|
| 0.2662 | 0.0029 | 1.09 |

1 Molekül Kristallwasser würden 6.7 % Wasser entsprechen. Der geringe Wassergehalt erklärt, dass für Chrom und Sauerstoff etwas zu kleine Werte gefunden wurden.

### *Rotes Kaliumperchromat, $K_3CrO_8$.*

Sauerstoffbestimmung. I. In saurer Lösung.

| g Sbst. | ccm $O_2$ | red. Bar. | Temp. | ccm $Na_2S_2O_3$ 0.0983-norm. | % $O_2$ über $Cr_2O_3$ | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.1590 | 30.90 | 735.4 | 14.2 | 2.05 | 26.14 | 26.09 |
| 0.1123 | 21.65 | 735.4 | 14.3 | 1.35 | 25.87 | Ber. 26.90 |
| 0.1658 | 30.45 | 735.0 | 15.2 | 5.50 | 26.26 | |
| II. In neutraler Lösung. | | | | | über $CrO_3$ | |
| 0.1632 | 22.95 | 733.8 | 15.2 | — | 18.04 | 18.16 |
| 0.1491 | 21.30 | 725.7 | 13.6 | | 18.28 | Ber. 18.82 |

Chrombestimmung.

| g Sbst. | ccm $Na_2S_2O_3$ 0.0983-norm. | % $Cr$ | Mittel |
|---|---|---|---|
| 0.2430 | 24.20 | 16.98 | 17.12 |
| 0.3058 | 30.90 | 17.25 | Ber. 17.52 |

Kaliumbestimmung.

| g Sbst. | $K_2SO_4$ | % $K$ | Mittel |
|---|---|---|---|
| 0.3010 | 0.2616 | 39.02 | 39.11 |
| 0.3000 | 0.2610 | 39.20 | Ber. 39.47 |

Wasserbestimmung.

| g Sbst. | g Wasser | % Wasser | Mittel |
|---|---|---|---|
| 0.8932 | 0.0039 | 0.44 | 0.50 |
| 1.0012 | 0.0049 | 0.49 | |
| 1.0461 | 0.0059 | 0.56 | |

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



$^1/_2$ Molekül Wasser hätte 3.3 % gegeben. Das Kaliumsalz enthält somit keinen Wasserstoff.

## 2. Die blauen Perchromate.

Lässt man Wasserstoffsuperoxyd auf eine Lösung von Bichromat oder eine Mischung von Chromat und Bichromat einwirken, so beobachtet man eine Violettfärbung, die sich im Gegensatz zu der durch die freie Ueberchromsäure verursachten Blaufärbung durch Aether nicht ausschütteln lässt. Nimmt man 30 % Wasserstoffsuperoxyd und arbeitet in der Kälte vorsichtig in der Weise, wie es bei der Darstellung von rotem, überchromsaurem Ammonium ausführlich beschrieben wurde, so setzen sich nach einiger Zeit dunkelblau gefärbte Kristalle ab. Die gleichen Salze bilden sich auch, wenn die Lösung einen Ueberschuss an freier Säure enthält, gleichgültig, ob die Säure eine starke (z. B. Salzsäure), mittelstarke (Oxalsäure) oder schwache (Essigsäure) ist, doch sinkt bei grösserem Säureüberschusse die Ausbeute, da die Zersetzungsgeschwindigkeit der blauen Perchromate mit der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung stark ansteigt.

Wird eine Mischung von 1 g-Molekül Bichromat und 2 g-Molekülen Chromat in der gleichen Weise durch Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, so entstehen ebenfalls die blauen Perchromate. Nur wenn die Menge des Chromats in der Lösung allzusehr überwiegt (mehr als 90 %), dann bilden sich die vorher besprochenen roten Perchromate.

Die Reaktion verläuft also nach folgender Gleichung:

$$Cr_2O_7'' + 5\ H_2O_2 \quad = \quad 2\ H_2CrO_7' + 3\ H_2O.$$

Jedoch gelang es nur ein Kalium- und Ammoniumsalz auf diese Weise zu erhalten. Ein Natriumsalz liess sich auch durch mannigfache Variation der Versuchsbedingungen nicht in fester, kristallisierter Form abscheiden, die Lösung zersetzte sich stets, bevor auch nur eine Spur einer kristallinischen Abscheidung erfolgte.

Zur Darstellung der blauen Perchromate versetzt man die Bichromatlösung mit fast der doppelten der theoretischen Menge Wasserstoffsuperoxyd. Die Salze müssen bald nach ihrer Bildung an der Saugpumpe schnell abfiltriert werden, weil sie sich unter der Lösung relativ rasch wieder zersetzen. Da sie in absolutem Alkohol leicht löslich sind, dürfen sie nur mit geringen Mengen 80—90 % Alkohols ausgewaschen werden. Auch darf die Temperatur des

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



Arbeitsraumes 0° nicht übersteigen, sonst tritt schon während des Absaugens Zersetzung ein.

Zur Darstellung des blauen Ammoniumperchromates wurden die folgenden Mengenverhältnisse angewandt:

5 ccm 20%iges Ammoniumbichromat, 2,5 ccm 30%iges Wasserstoffsuperoxyd und 12,5 ccm Wasser.

Die Ausbeute betrug ca. 85% des angewandten Chromates.

Zur Darstellung des blauen Kaliumperchromates wurden die folgenden Mengen verwandt:

1,2 g Kaliumbichromat, 2,5 ccm 30%iges Wasserstoffsuperoxyd und 7,5 ccm Wasser.

Die Ausbeute betrug ca. 90%.

Die Kristalle des Ammonium- wie des Kaliumsalzes bilden sehr intensiv gefärbte Prismen, welche parallel der langen Kante auslöschen und einen starken Pleochroismus von rot- nach blauviolett zeigen. In wässeriger Lösung zersetzen sich die Salze unter Sauerstoffentwicklung in Bichromat nach der Gleichung:

$$2H_2CrO_7' = Cr_2O_7'' + 2H_2O + 5O,$$

in saurer Lösung erfolgt direkte Reduktion zu Chromoxyd:

$$H_2CrO_7' + 4H^{\cdot} = Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3H_2O + 2O_2.$$

Die blauen Salze sind viel unbeständiger als die entsprechenden roten, sie zersetzen sich schon bei Zimmertemperatur nach kurzer Zeit, gleichgültig, ob sie trocken oder in mit Wasserdampf gesättigter Atmosphäre aufbewahrt werden.

Auf Schlag ist nur das Ammoniumsalz explosiv, seinem geringeren Ammoniakgehalte entsprechend jedoch bedeutend schwächer als das rote Ammoniumsalz. Auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zersetzen sich beide Salze unter Feuererscheinung und lebhafter Detonation zu Chromoxyd.

Die Analyse der blauen Perchromate wurde in der gleichen Weise wie die der roten ausgeführt. Bei der Zersetzung in saurer Lösung reduzieren sie sich zu einem viel grösseren Prozentsatz als die roten Perchromate zu Chromoxyd, so dass bei der Bestimmung des Sauerstoffgehaltes, wie die folgenden Tabellen zeigen, nur sehr wenig Thiosulfat zur Zersetzung der gleichzeitig gebildeten Chromsäure verbraucht wurde.

Dieses Verhalten liess sich aus den oben angeführten Reaktionsgleichungen voraussehen. Während die roten Perchromate zu ihrer

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



Zersetzung zu Chromoxyd für $1Cr\ 12H^{\cdot}$ brauchen, erfordern die blauen für $1Cr$ nur $4H^{\cdot}$, bei gleichem Säuregehalt wird also die Zersetzung zu Oxyd bei den blauen Perchromaten mehr begünstigt als bei den roten.

### *Blaues Ammoniumperchromat, $NH_4H_2CrO_7$.*

Sauerstoffbestimmung in saurer Lösung.

| g Sbst. | ccm $O_2$ | red. Bar. | Temp. | ccm $Na_2S_2O_3$ 0.0983-norm. | % $O_2$ über $Cr_2O_3$ | Mittel | ber. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.1091 | 28.75 | 744.5 | 16.0 | 0.10 | 34.25 | 34.74 | 34.75 |
| 0.1292 | 33.50 | 744.3 | 15.8 | 0.55 | 34.01 | | |
| 0.1162 | 31.75 | 744.3 | 15.8 | 0.30 | 35.55 | | |
| 0.9950 | 25.50 | 744.3 | 16.2 | 2.40 | 35.15 | | |

Chrombestimmung. I. gewichtsanalytisch.

| g Sbst. | $Cr_2O_3$ | % $Cr$ | Mittel |
|---|---|---|---|
| 0.2001 | 0.0842 | 28.82 | 28.84 |
| 0.2019 | 0.0850 | 28.86 | |

II. titrimetrisch.

| g Sbst. | ccm $Na_2S_2O_3$ 0.0983-norm. | % $Cr$ | Mittel | ber. |
|---|---|---|---|---|
| 0.1544 | 25.45 | 28.13 | 28.11 | 28.30 |
| 0.1571 | 26.00 | 28.25 | | |
| 0.2012 | 33.15 | 28.09 | | |
| 0.2025 | 33.20 | 27.97 | | |

Ammoniakbestimmung.

| g Sbst. | ccm $HCl$ 0.525-norm. | ccm $KOH$ 0.427-norm. | % $NH_3$ | Mittel | ber. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.9984 | 30.0 | 24.05 | 9.36 | 9.37 | 9.25 |
| 1.3355 | 25.05 | 13.60 | 9.38 | | |

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



*Blaues Kaliumperchromat, $KH_2CrO_7$.*

Sauerstoffbestimmung in saurer Lösung.

| g Sbst. | ccm $O_2$ | red. Bar. | Temp. | ccm $Na_2S_2O_3$ 0.10945-norm. | % $O_2$ über $Cr_2O_3$ | Mittel | ber. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.1423 | 31.75 | 741.8 | 12.90 | 0.40 | 29.48 | 30.18 | 31.17 |
| 0.1444 | 32.70 | 741.1 | 13.40 | 1.40 | 30.46 | | |
| 0.1423 | 31.30 | 753.1 | 12.50 | 1.20 | 30.08 | | |
| 0.1446 | 32.55 | 753.1 | 12.64 | 1.10 | 30.70 | | |

Chrombestimmung, titrimetrisch.

| g Sbst. | ccm $Na_2S_2O_3$ 0.10945-norm. | % $Cr$ | Mittel | ber. |
|---|---|---|---|---|
| 0.1224 | 16.35 | 25.39 | 25.52 | 25.39 |
| 0.1220 | 16.35 | 25.47 | | |
| 0.2231 | 30.05 | 25.60 | | |
| 0.2449 | 33.00 | 25.62 | | |

Kaliumbestimmung.

| g Sbst. | g $K_2SO_4$ | % $K$ | Mittel | ber. |
|---|---|---|---|---|
| 0.2322 | 0.1064 | 20.57 | 20.02 | 19.07 |
| 0.2420 | 0.1120 | 20.78 | | |
| 0.3022 | 0.1260 | 18.72 | | |

Die Uebereinstimmung in den Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung zeigt, dass diese Salze mit den von Wiede durch Hinzufügen von alkoholischer Alkalilösung zu ätherischer Ueberchromsäurelösung erhaltenen Salzen identisch sind.

### 3. Ueberchromsaures Pyridin.

Das überchromsaure Pyridin ist das am leichtesten darstellbare von allen Perchromaten. Es bildet sich schon, wenn man bei Zimmertemperatur in den durch die Bildungsgleichung

$$2\,CrO_3 + 3\,H_2O_2 + 2\,C_5H_5N \;=\; 2\,C_5H_5NHCrO_5 + 2\,H_2O$$

vorgeschriebenen Mengenverhältnissen zu einer pyridinhaltigen Chromatlösung 3 % Wasserstoffsuperoxydlösung hinzugibt. Um schön ausgebildete Kristalle zu erhalten, ist es vorteilhaft, in sehr ver-

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



dünnter Lösung zu arbeiten und einen grossen Ueberschuss an Pyridin anzuwenden. Bei den folgenden Mengenverhältnissen:

100 ccm Wasser, 1 g Chromsäureanhydrid, 10 g Pyridin,
25 ccm 3 % Wasserstoffsuperoxyd

erhält man eine Ausbeute von ca. 60 % der angewandten Chromsäure.

Das Pyridinsalz scheidet sich in Gestalt langer, violetter Nadeln, die unter dem Mikroskop rhombische Umrisse zeigen, ab. Sie sind doppelbrechend und pleochroitisch von indigblau in hyazintrot. Im trockenen Zustande ist das Salz wochenlang beständig. In Wasser ist es unlöslicher als alle andern Perchromate. Die Lösung ist blau gefärbt. Sie ändert ihre Farbe auf Säurezusatz kaum merklich. Das deutet darauf hin, dass in der wässerigen Lösung teilweise die freie Ueberchromsäure vorhanden ist, deren Farbkraft ausserordentlich gross ist. Das Salz ist also in wässeriger Lösung weitgehend hydrolytisch gespalten. Wie die andern Perchromate reduziert es sich in saurer Lösung unter Sauerstoffentwicklung zu Chromoxyd, in alkalischer zu Chromat. Beim Erhitzen auf 75° oder beim Hinzugeben von konzentrierter Schwefelsäure zerfällt es unter Flammenerscheinung explosionsartig zu Chromoxyd.

Die Chrom- und Sauerstoffbestimmung des Salzes wurde in der gleichen Weise wie die der andern Perchromate ausgeführt. Seinem chemischen Verhalten und seiner Zusammensetzung nach ist es mit dem Salze identisch, das WIEDE aus ätherischer Ueberchromsäurelösung erhalten hat.

Chrombestimmung. WIEDE: 24.3 % *Cr*.

| g Sbst. | g $Cr_2O_3$ | % *Cr* | Mittel | ber. |
|---|---|---|---|---|
| 0.1893 | 0.0679 | 24.56 | 24.16 | 24.5 |
| 0.2627 | 0.0908 | 23.67 | | |
| 0.2295 | 0.0813 | 24.26 | | |

Sauerstoffbestimmung. WIEDE: 22.8 %. $O_2$ über $Cr_2O_3$.

| g Sbst. | ccm $O_2$ | Barom. | Temp. | ccm $Na_2S_2O_3$ 0.0937-norm. | % $O_2$ über $Cr_2O_3$ | Mittel | ber. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.1454 | 25.70 | 739.6 | 21.3 | 0.30 | 22.90 | 22.97 | 22.58 |
| 0.1504 | 26.75 | 740.0 | 20.8 | 0.15 | 23.04 | | |

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



Die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzollösung gab, in Uebereinstimmung mit Wiede, dem normalen Molekulargewichte (212) naheliegende Werte.

| g Lösg. | g Sbst. | Mittel aus Bestimmungen | Depression | Molekulargewicht Verf. | Molekulargewicht Wiede |
|---|---|---|---|---|---|
| 20.10 | 0.0750 | 4 | 0.090 | 207.3 | 208<br>216 |
| 21.15 | 0.0750 | 4 | 0.080 | 221.7 | 220 |

Dennoch glaube ich, im Gegensatz zu Wiede, nicht, dass durch diese Zahlen die einfache Molekulargrösse des Pyridinsalzes endgültig erwiesen ist. Es ist wohl nicht ganz ausgeschlossen, dass es auch in Benzollösung zum Teil in freie Säure und Base zerfallen ist. Sollte diese Zersetzung nur etwa 75 % betragen, so müsste die gleiche Molekulargrösse wie die der einfachen Formel entsprechende gefunden werden. Die Aenderung des Molekulargewichts mit der Konzentration, welche diese Frage zu entscheiden erlauben würde, konnte nicht untersucht werden, da das Pyridinsalz in Benzol zu wenig löslich ist und auch kein anderes geeignetes Lösungsmittel gefunden wurde.

## 4. Ueberchromsäureanhydridtriamin.

Enthält die zur Darstellung von rotem überchromsaurem Ammonium bestimmte Lösung ungenügende Mengen von Wasserstoffsuperoxyd oder erwärmt sie sich während der Darstellung über Gefrierpunktstemperatur, dann entsteht entweder ein Gemisch von rotem überchromsaurem Ammonium und Ueberchromsäureanhydridtriamin oder aber nur das letztere. Dies rührt daher, dass Ueberchromsäureanhydridtriamin viel beständiger ist als rotes Ammoniumperchromat.

Daher findet, wie erwähnt, beim Erwärmen von rotem überchromsaurem Ammonium in 10 % Ammoniak auf 40° unter lebhafter Sauerstoffentwicklung momentan eine vollständige Umwandlung in Ueberchromsäureanhydridtriamin statt. Bei Zimmertemperatur geht diese Zersetzung so langsam vor sich, dass die Umlagerung erst nach mehreren Tagen vollendet ist. Die Bildung von Ueberchromsäureanhydridtriamin aus Ammoniumchromat und Wasserstoffsuperoxyd erfolgt nach der Gleichung:

$$3NH_4^{\cdot} + CrO_4'' + OH' + H_2O_2 = CrO_4 \quad 3NH_3 + 3H_2O.$$

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



Doch erhält man, wenn man die dieser Gleichung entsprechenden Mengenverhältnisse anwendet, meist ein mit rotem Ammoniumperchromat vermengtes Produkt.

Daher ist das bequemste Verfahren zur Darstellung von reinstem Ueberchromsäureanhydridtriamin das folgende:

25 ccm 10%ige Ammoniumhydroxyd- und 5 ccm 50%ige Chromsäureanhydridlösung werden bei 0° tropfenweise mit 5 ccm 30%igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und die Lösung 1 Stunde in einer Kältemischung stehen gelassen. Hierauf wird die Lösung mit dem in reichlicher Menge abgeschiedenen überchromsauren Ammonium auf etwa 50° erwärmt, bis die lebhafte Gasentwicklung aufhört und sich das Salz fast vollständig gelöst hat. Schliesslich wird die Lösung filtriert und wieder auf 0° abgekühlt. Die Ausbeute beträgt dann im Durchschnitt 0.3 g.

Hierbei scheidet sich das Ueberchromsäureanhydridtriamin in langen, schon von WIEDE[1] beschriebenen Nadeln aus, deren Kristallwinkel ZIRNGIEBL gemessen hat.

Das Salz ist in trockenem, kristallisiertem Zustande monatelang beständig. In organischen Lösungsmitteln ist es praktisch unlöslich. In Wasser löst es sich mit brauner Farbe. Auch diese Lösung ist bei Zimmertemperatur sehr beständig und reduziert sich auch beim Kochen relativ langsam unter Sauerstoffentwicklung zu Chromat. Wie bei den roten überchromsauren Salzen wird auch bei diesem die Beständigkeit durch Zusatz von Alkalien noch erhöht.

Mit Säuren übergossen reduziert sich Ueberchromsäureanhydridtriamin nicht wie die andern überchromsauren Salze zu grünem, sondern, seinem hohen Ammoniakgehalte entsprechend, unter Komplexsalzbildung zu rotviolettem Oxydsalz. Bei längerem Kochen entweicht Ammoniak und das Komplexsalz geht in grünes Chromoxydsalz über. Auch hier geht die Reduktion nicht quantitativ nach der Gleichung:

$$4CrO_4 \cdot 3NH_3 + 24H^{\cdot} = 4Cr^{\cdots} + 12NH_4^{\cdot} + 6H_2O + 5O_2$$

vor sich, es wird nicht aller Sauerstoff gasförmig entwickelt, sondern es findet auf Zusatz von Jodwasserstoff zur Oxydsalzlösung noch eine beträchtliche Jodausscheidung statt. In diesem Falle gibt aber die Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd keine Chromsäurereaktion, dagegen kann man durch Zusatz von einer Spur Chromsäure- oder

[1] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1897 **30**, 2180; 1899 **32**, 378.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



Titansäurereagens leicht erkennen, dass sie merkliche Mengen Wasserstoffsuperoxyd enthält. Diese Lösung besteht also nicht, wie Hofmann und Hiendlmaier[1] meinen, aus Chromiperoxyd, sondern aus einer Mischung von Chromoxyd und Wasserstoffsuperoxyd. Die Menge des gasförmig entwickelten Sauerstoffs und des gebildeten Wasserstoffsuperoxyds hängt, wie nach der Reduktionsgleichung zu erwarten war und wie wir durch zahlreiche Versuche festgestellt haben[2], von der Konzentration der zur Zersetzung verwandten Säure ab. In verdünnter Säure wird der grösste Teil des Sauerstoffs gasförmig entwickelt, in konzentrierter aber bleibt über die Hälfte des gesamten Sauerstoffs als Wasserstoffsuperoxyd in der Lösung zurück.

Löst man die Substanz in verdünntem Ammoniak und säuert die Lösung an, so beobachtet man, da hierbei gleichzeitig Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd entstehen, momentane Blaufärbung, die unter Sauerstoffentwicklung verschwindet, wobei grünes Chromoxydsalz zurückbleibt.

Die Analysen von Ueberchromsäureanhydridtriamin, die in der gleichen Weise wie die der andern Perchromate ausgeführt wurden, ergaben die folgenden mit den von Wiede gewonnenen gut übereinstimmenden Werte.

*Ueberchromsäureanhydridtriamin,* $CrO_4 \cdot 3NH_3$.

Ammoniakbestimmung. Wiede: 30.0 % $NH_3$.

| g Sbst. | ccm $HCl$ 0.519-$n$. | ccm $KOH$ 0.450-$n$. | % $NH_3$ | Mittel | Ber. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.7964 | 55.00 | 32.38 | 29.76 | 30.30 | 30.53 |
| 0.8012 | 55.00 | 31.15 | 30.83 | | |

Sauerstoffbestimmung. Wiede: 23.8 % $O_2$ über $Cr_2O_3$.

| g Sbst. | ccm $O_2$ | red. Barom. | Temp. | ccm $Na_2S_2O_3$ 0.0937-$n$. | % $O_2$ über $Cr_2O_3$ | Mittel | Ber. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.0490 | 5.20 | 735 | 21.43 | 7.30 | 24.40 | 23.69 | 23.98 |
| 0.0509 | 5.10 | 735 | 22.60 | 7.75 | 23.81 | | |
| 0.0500 | 4.60 | 743 | 21.65 | 7.50 | 22.85 | | |

[1] A. a. O.

[2] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1905 **38**, 4074.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



Chrombestimmung. WIEDE: 31.03 % *Cr*.

| g Sbst. | g $Cr_2O_3$ | % *Cr* | Mittel | Ber. |
|---|---|---|---|---|
| 0.2008 | 0.0937 | 31.94 | 31.87 | 31.14 |
| 0.2007 | 0.0932 | 31.80 | | |

Beim Erwärmen bis 60° ist das trockene Salz beständig. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Ammoniak- und Sauerstoffabgabe. Dabei entsteht Chromibichromatdodekamin ($Cr_2\,[Cr_2O_7]_3 + 12\,NH_3$). Dasselbe ist bei 60—90° beständig, verliert aber beim Erhitzen auf höhere Temperatur langsam Ammoniak. Es ist ein schwarzes, amorphes Pulver, das an der Luft Wasser anzieht, im Schwefelsäureexsikkator aber haltbar ist.

Zu seiner Darstellung wird Ueberchromsäureanhydridtriamin so lange, bis kein weiterer Gewichtsverlust mehr merklich ist, auf 80° erhitzt und fortwährend ein langsamer Strom von Luft, Sauerstoff oder Kohlensäure darübergeleitet. Die Gewichtskonstanz stellt sich erst nach 1—2 Tagen ein. Unter allen Bedingungen nimmt der Gewichtsverlust bis zu dem der obigen Formel entsprechenden Werte ab, wie die folgende Tabelle zeigt.

| Anfängliches Gewicht g | Gewicht nach dem Erhitzen g | Std. erwärmt h | % Gewichts-Abnahme | Mittel | Ber. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.1600 | 0.1127 | 5 | 29.56 | 29.93 | 28.45 |
| 0.5602 | 0.3960 | 11 | 29.31 | | |
| 0.1310 | 0.0918 | 11 | 29.92 | | |
| 0.8376 | 0.5855 | 69 | 30.09 | | |
| 0.3154 | 0.2183 | 78 | 30.82 | | |
| 0.3029 | 0.2130 | 96 | 29.68 | | |
| 0.3032 | 0.2118 | 96 | 30.14 | | |

Der Chromgehalt des Chromibichromates wurde gewichtsanalytisch ermittelt, der bei der Reduktion zu Chromisalz entwickelte Sauerstoff jodometrisch bestimmt. Die Analysen, die in der schon früher beschriebenen Weise ausgeführt wurden, ergaben die folgenden Werte:

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



*Chromibichromatdodekamin,* $Cr_2(Cr_2O_7)_3 + 12\ NH_3$.

Chrombestimmung.

| g Sbst. | g $Cr_2O_3$ | % $Cr$ | Mittel | Ber. |
|---|---|---|---|---|
| 0.0746 | 0.0480 | 44.10 | 43.26 | 43.51 |
| 0.0675 | 0.0435 | 44.10 | | |
| 0.2015 | 0.1246 | 42.34 | | |
| 0.2296 | 0.1426 | 42.52 | | |

Sauerstoffbestimmung.

| g Sbst. | ccm $Na_2S_2O_3$ 0.1064-norm. | % $O_2$ über $Cr_2\ O_3$ | Mittel | Ber. |
|---|---|---|---|---|
| 0.1934 | 33.80 | 14.88 | 14.89 | 15.06 |
| 0.1525 | 26.50 | 14.79 | | |
| 0.1634 | 28.15 | 14.66 | | |
| 0.1425 | 25.55 | 15.25 | | |

Bei schneller oder gestörter Kristallisation, besonders auch, wenn die Lösung sehr ammoniakreich ist, finden sich, wie ebenfalls schon Wiede beobachtet hat, neben den Nadeln bisweilen auch plattenförmig ausgebildete Kristalle. Bei nochmaligem Umkristallisieren gehen dieselben stets in gut ausgebildete, nadelförmige Kristalle über. Dass hier nur zwei verschiedene Wachstumsformen dem gleichen Kristallsystem angehöriger Kristalle, und nicht, wie Hofmann und Hiendlmaier[1] annehmen, zwei isomere Stoffe vorliegen, ging schon aus den von Herrn Prof. Osann gütigst ausgeführten kristalloptischen Untersuchungen und aus der Bestimmung des spezifischen Gewichtes der beiden Kristallformen hervor[2].

Auch die Plattenform zersetzt sich beim Erhitzen zu Chromibichromatdodekamin. Und zwar liegt der Zersetzungspunkt bei der Platten- wie bei der Nadelform zwischen 60 und 65°. Dadurch ist also der frühere Befund der Identität beider Formen wiederum bestätigt.

## Zur Konstitution der Ueberchromsäuren.

Die hier beschriebenen Salze leiten sich von den drei Säuren $H_3CrO_8$, $H_3CrO_7$ und $HCrO_5$, das Ammoniakadditionsprodukt von

[1] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1905 **38**, 3059.

[2] A. a. O.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



dem Oxyd $CrO_4$ ab. Da sich alle diese Stoffe unter ganz analogen Bedingungen aus Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd bilden, und zwar sowohl aus der ätherischen Lösung als auch direkt aus der wässerigen Lösung gewonnen werden können, so kann man vermuten, dass eine nahe chemische Beziehung zwischen diesen vier Oxydationsstufen besteht, was sich dadurch leicht bestätigen lässt, dass diese vier Verbindungen ineinander übergeführt werden können.

Versetzt man eine wässerige Paste von rotem Ammoniumperchromat mit Säure, so tritt lebhafte Sauerstoffentwicklung und intensive Blaufärbung ein und es scheidet sich blaues Ammoniumperchromat ab. Fügt man zur wässerigen Paste von rotem oder blauem Ammoniumperchromat einen Ueberschuss von Pyridin, so erhält man überchromsaures Pyridin. Endlich entsteht aus allen drei Salzen, wenn man sie in wässeriger Lösung mit einem Ueberschusse von Ammoniak stunden- oder tagelang bei Zimmertemperatur stehen lässt, Ueberchromsäureanhydridtriamin. Dass die Bildung und Zersetzung dieser vier Körperklassen, ausser denen bisher keine höheren Oxydationsprodukte des Chroms bekannt sind, durch die Aufnahme und Abgabe von Wasserstoffsuperoxyd erklärlich werden kann, zeigen die folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} 2\,CrO_4 + H_2O_2 &= 2\,HCrO_5, \\ 2\,CrO_4 + 3\,H_2O_2 &= 2\,H_3CrO_7, \\ 2\,CrO_4 + 5\,H_2O_2 &= 2\,H_3CrO_8 + 2\,H_2O. \end{aligned}$$

Die Salze dieser Säuren sind sämtlich in Aether unlöslich, in Wasser lösen sich die Salze von $H_3CrO_8$ und das Derivat von $CrO_4$ mit brauner, die Salze von $H_3CrO_7$ und $HCrO_5$ mit violetter Farbe. Fügt man einen grossen Ueberschuss von Säure hinzu, wodurch die freien Säuren gebildet werden, so färben sich alle Lösungen blau. Diese Färbung lässt sich durch Aether ausschütteln, wobei der Farbton in Aether je nach dem Sauerstoffgehalte der Chromverbindung und der Konzentration der Säure vom Rotvioletten bis zum tiefsten Indigblau überspielt, und zwar so, dass die stark saure Lösung der höchsten Oxydationsstufe die intensivste Färbung gibt.

Die gleichen Färbungen erhält man, wenn man saure Chromatlösung mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt und mit Aether ausschüttelt. Dass sich hierbei nicht irgend eine einzige Ueberchromsäure bildet, sondern je nach den Mengenverhältnissen von Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd alle drei Perchromsäuren entstehen, wird in dem folgenden Abschnitte bewiesen werden.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



Alle diese in Wasser und Aether mit blauer Farbe löslichen Ueberchromsäuren leiten sich also von $CrO_4$ unter Aufnahme steigender Mengen Wasserstoffsuperoxyd in der gleichen Weise ab, wie z. B. die verschiedenen Phosphorsäuren von Phosphorsäureanhydrid unter Anlagerung wechselnder Mengen Wasser. Im Hinblick auf diese Analogie wurde in der vorliegenden Arbeit für $CrO_4$ der Name Ueberchromsäureanhydrid gewählt und wurden die durch Wasserstoffsuperoxydaddition gebildeten Säuren als Ueberchromsäuren bezeichnet. Es liegt aber kein Grund vor, irgend einer derselben etwa, wie Wiede es tut, der Säure $HCrO_5$ durch die Bezeichnung „Ueberchromsäure" eine Sonderstellung zu verleihen.

Die durch verschiedene Mengen Wasserstoffsuperoxyd gebildeten Säuren durch Beinamen zu unterscheiden (ähnlich wie etwa bei der Phosphorsäure die Orto-, Pyro- und Metasäure), wurde vor der Hand noch unterlassen, da noch nicht hinreichend sichergestellt zu sein scheint, ob nicht etwa ausser den bisher gefundenen noch weitere Wasserstoffsuperoxydadditionsprodukte existieren und in diesem Falle bei Auffindung neuer Salze die verfrüht eingeführte Nomenklatur sich als ungeeignet erweisen würde.

Das Wasserstoffsuperoxyd spielt also bei der Bildung der Uebersäuren die gleiche Rolle wie das Wasser in der Chemie der Mineralsäuren.

Das Ueberchromsäureanhydrid erinnert in seiner Zusammensetzung an das Ueberosmiumsäureanhydrid, das Urantetroxyd, am meisten aber an die von Muthmann und Nagel[1] dargestellte Ozomolybdänsäure[2]. Die roten Perchromate haben die analoge For-

---

[1] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1898, **31,** 1836.

[2] Die von Reichard (Zeitschr. f. anal. Chem. **40,** 577; Chem. Ztg. **27,** 12) beobachtete Erscheinung, dass ein Zusatz von Molybdänsäure die Wasserstoffsuperoxyd-Chromsäurereaktion aufhebt, lässt sich dadurch erklären, dass das Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung von Ozomolybdänsäure verbraucht wird. Da in gleicher Weise wie Molybdänsäure auch Vanadin- und Wolframsäure die Ueberchromsäurereaktion aufheben, so liegt die Vermutung nahe, dass diese Elemente, wie auch aus ihrer Stellung im periodischen System zu erwarten ist, ebenfalls mit Wasserstoffsuperoxyd Uebersäuren bilden. Derartige Verbindungen zu isolieren, scheint bisher noch nicht versucht zu sein.

Ozomolybdänsäure ist durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Molybdänsäure erhalten worden und dürfte als typisches Antozonid ebensowenig mit Ozon zu erhalten sein, wie es Moissan gelang, Ueberchromsäure aus Ozon und Chromsäure darzustellen. An Stelle des Namens Ozomolybdänsäure dürfte daher die Bezeichnung Uebermolybdänsäure analog der Ueberchrom- und Ueberosmiumsäure geeigneter sein.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



mel wie die von MELIKOFF und PISSARJEWSKI[1] dargestellten Pertantalate ($K_3TaO_8$).

Es konnte nur das Ammoniakadditionsprodukt des Ueberchromsäureanhydrids isoliert werden, dagegen gelang es weder ein Anzeichen zu beobachten, das auf die Existenz einer durch Wasseranlagerung in der wässerigen Lösung gebildete Säure hindeutete, noch viel weniger Salze dieser Säure darzustellen.

Ueberchromsäureanhydrid verhält sich also selbst wie ein typisches Oxyd, durch Wasserstoffsuperoxydanlagerung aber wird der Säurecharakter dieser Verbindung stufenweise verstärkt.

Durch Addition von 1 Molekül Wasserstoffsuperoxyd an 2 Moleküle Ueberchromsäureanhydrid entsteht die Säure $HCrO_5$, eine offenbar sehr schwache Säure, da ihr Pyridinsalz in wässeriger Lösung weitgehend hydrolisiert wird.

Die durch Anlagerung von 3 Molekülen Wasserstoffsuperoxyd an 2 Moleküle Ueberchromsäureanhydrid gebildete Säure $H_3CrO_7$ ist schon etwas stärker, aber auch noch zu den sehr schwachen Säuren zu zählen. So sind nur Salze in fester Form bekannt, in denen eines der drei Wasserstoffatome durch Alkali ersetzt ist. Auch hat schon SCHÖNBEIN darauf aufmerksam gemacht, dass bei dem geringsten Ueberschusse an freier Säure oder Base die durch Oxydation von Bichromat durch Wasserstoffsuperoxyd entstandene Lösung bald lasurblau, bald violett gefärbt ist, dass sie sich also, wäre sie beständiger, beinahe als Indikator für die Acidimetrie eignen würde, was nur ganz schwache Säuren und Basen tun. Das gleiche zeigen die Verteilungsversuche mit Aether. In alkalischer Lösung, in der das stark dissociierte Salz der Ueberchromsäure existiert, lässt sich die Violettfärbung nicht mit Aether ausschütteln. Hieraus ergibt sich, dass $H_2CrO_7'$ violett gefärbt und sein Teilungskoeffizient Wasser zu Aether viel grösser als 10 ist. Wird dagegen die saure Lösung mit Aether ausgeschüttelt, so geht die Blaufärbung fast quantitativ in den Aether über. Das zeigt, dass durch einen Ueberschuss von Wasserstoffionen die Dissociation stark zurückgedrängt wird, dass also das blau gefärbte $H_3CrO_7$ eine schwache Säure ist. Es ergibt sich hieraus ausserdem, dass der Teilungskoeffizient der nicht dissociierten Ueberchromsäure $H_3CrO_7$ zwischen Wasser und Aether im Gegensatz zu dem ihres Ions viel kleiner als 0,1 sein muss.

---

[1] Ztschr. f. anorg. Chem. 1899 **20**, 346.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



Kohlensäure bringt den Farbenumschlag violett zu blau nicht mehr hervor, wohl aber Essigsäure. Die Stärke der Säure $H_3CrO_7$ liegt also zwischen der der Kohlen- und der der Essigsäure.

Die durch Anlagerung von 5 Molekülen Wasserstoffsuperoxyd an 2 Moleküle Ueberchromsäure gebildete Säure gibt neutrale Salze, sie ist also stärker als die eben besprochenen Säuren. Immerhin ist sie noch schwächer als Essigsäure, da ein Zusatz dieser Säure die rotbraune Färbung der Salzlösung in die blaue Farbe der freien Säure umschlagen lässt. Daher muss man auch die sauerstoffreichste Ueberchromsäure $H_3CrO_8$ als eine schwache Säure bezeichnen.

Da infolge der grossen Zersetzlichkeit der Ueberchromsäure eine direkte Molekulargewichtsbestimmung ausgeschlossen war, so wurde versucht, ob nicht durch Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit aus dem Reaktionsverlauf ein Schluss auf das Molekulargewicht bzw. den Polymerisationsgrad der Ueberchromsäure gezogen werden könne.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit in wässriger Lösung zu bestimmen gelang nicht, da die Zersetzung zu schnell verläuft, dagegen konnte sie in einem Gemische von 100 Teilen Aether, 50 Teilen Eisessig und 25 Teilen Wasser gemessen werden. In dieser Mischung lösen sich die roten Perchromate unter Blaufärbung zur Ueberchromsäure $H_3CrO_8$, die sich bei Zimmertemperatur im Verlaufe von etwa 2 Stunden zu grünem Chromoxydsalz reduziert. Die Zersetzungsgeschwindigkeit wurde in der Weise bestimmt, dass in regelmässigen Intervallen die entwickelte Sauerstoffmenge volumetrisch gemessen wurde. Eine gewisse Schwierigkeit bieten diese Messungen nur insofern, als der Partialdruck des Eisessigätherwassergemisches nicht bekannt ist. Um diesen zu bestimmen, wurde eine etwa 50 cm lange Bürette, die oben mit einem Hahn und Ansatz versehen war, umgekehrt in eine pneumatische Wanne gestellt. Die Bürette wurde mit einem weiten Glasrohr umgeben, das mit Wasser gefüllt wurde. So konnte die Temperatur im Verlaufe einer Stunde innerhalb 0,1° konstant gehalten werden. Die Bürette wurde durch die Wasserstrahlpumpe mit Quecksilber gefüllt, so dass dasselbe bis in den Ansatz hineinreichte. Dieses wurde mit etwa 10 ccm des Aethereisessigwassergemisches überschichtet und durch Oeffnen des Hahnes etwa 2 ccm desselben in das Barometerrohr eingelassen. So war ein Eindringen von Luft in die Barometerröhre völlig vermieden. Der Partialdruck stellte sich schon nach 5 Minuten konstant ein. Er ist

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



im Verhältnis zur Wasserdampfspannung sehr gross, ändert sich stark mit der Temperatur und ist in hohem Masse von der Konzentration des Aethers in dem Gemische abhängig. Durch alle diese Umstände wird die Genauigkeit der Sauerstoffbestimmung stark beeinträchtigt.

Diese wurde in dem bereits früher beschriebenen Zersetzungsapparate ausgeführt, dessen Zersetzungskolben durch einen Elektromotor regelmässig und kräftig geschüttelt wurde, so dass Uebersättigungserscheinungen ausgeschlossen sind. Die folgenden Tabellen geben die erhaltenen Werte.

Die Geschwindigkeitskonstanten $0{,}4343\ K_1$ und $0{,}4343\ K_1'$ sind unter der Annahme eines monomolekularen Reaktionsverlaufes berechnet nach der Formel

$$0{,}4343\ K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x},$$

worin $a$ die zurzeit $t = \infty$, $x$ die zurzeit $t$ entwickelte Sauerstoffmenge bedeutet. $K_2$ und $K_2'$ sind unter Annahme eines bimolekularen Reaktionsverlaufes berechnet nach der Formel

$$K_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a-x},$$

$K_3$ und $K_3'$ unter Annahme eines trimolekularen Reaktionsverlaufes nach der Formel

$$K_3 = \frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{(a-x)^2}.$$

Die Werte von $a$ sind aus den für $x$ gefundenen Werten durch graphische Extrapolation ermittelt.

Zersetzung von rotem Kaliumperchromat im Wassereisessigäthergemisch.

Temp. = 19.55°; Luftdruck 740 mm *Hg*, Tension 293 mm *Hg*, $a = 3{,}43$.

| Zeit | ccm $O_2$ gef. | ccm $O_2$ red. | $0.4343\ K_1$ | $K_2$ | $K_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 20′ | 4.85 | 2.67 | 0.0033 | 0.18 | 0.97 |
| 25′ | 5.23 | 2.89 | 0.0032 | 0.17 | 1.6 |
| 31′ | 5.40 | 2.97 | 0.0028 | 0.28 | 1.8 |
| 41′ | 5.67 | 3.12 | 0.0025 | 0.25 | 3.0 |
| 51′ | 5.83 | 3.22 | 0.0024 | 0.30 | 5.2 |
| 61′ | 5.97 | 3.22 | 0.0022 | 0.25 | 4.2 |
| 69′ | 6.10 | 3.26 | 0.0024 | 0.28 | 5.9 |
| 79′ | 6.20 | 3.41 | 0.0028 | 2.2 | 370 |
| 89′ | 6.20 | 3.41 | 0.0025 | 1.9 | 330 |
| 99′ | 6.20 | 3.41 | 0.0023 | 1.7 | 300 |
| 109′ | 6.20 | 3.41 | 0.0020 | 1.6 | 270 |
| 119′ | 6.30 | 3.42 | 0.0021 | 2.9 | 990 |

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



Temp. = 19.45°, Luftdruck 740 mm *Hg*, Tension 293 mm *Hg*, $a = 19.65$.

| Zeit | ccm $O_2$ gef. | ccm $O_2$ red. | $0.4343\ K_1'$ | $K_2'$ | $K_3'$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 20′ | 24.70 | 13.55 | 0.0025 | 0.11 | 0.38 |
| 30′ | 27.85 | 15.28 | 0.0022 | 0.12 | 0.65 |
| 40′ | 28.80 | 15.81 | 0.0018 | 0.10 | 1.0 |
| 50′ | 30.50 | 16.74 | 0.0016 | 0.12 | 0.90 |
| 60′ | 31.75 | 17.42 | 0.0016 | 0.13 | 1.3 |
| 70′ | 32.80 | 18.00 | 0.0015 | 0.16 | 2.0 |
| 80′ | 33.80 | 18.80 | 0.0017 | 0.27 | 6.8 |
| 90′ | 34.90 | 19.15 | 0.0018 | 0.43 | 17 |
| 100′ | 35.30 | 19.37 | 0.0018 | 0.69 | 50 |
| 110′ | 35.70 | 19.59 | 0.0023 | 3.0 | 130 |
| 120′ | 35.70 | 19.59 | 0.0020 | 2.7 | 115 |
| 130′ | 35.75 | 19.62 | 0.0020 | 5.0 | 340 |

Während die Werte für $K_1$ und $K_1'$ keinen ausgesprochenen Gang zeigen, sondern annähernd konstant sind, ändern sich die Werte von $K_2$ und $K_2'$ im Verhältnis 1 : 50, die Werte von $K_3$ und $K_3'$ im Verhältnis 1 : 300 bzw. 1 : 1000.

Zum gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man die Abhängigkeit der $K$-Werte von der Konzentration des Reaktionsgemisches verfolgt. Nach NERNST[1] sollen bei monomolekularem Reaktionsverlauf die $K_1$-Werte von der Konzentration unabhängig, bei bimolekularem Reaktionsverlauf die $K_2$-Werte der Konzentration proportional, bei trimolekularem Reaktionsverlauf die $K_3$-Werte dem Quadrate der Konzentration proportional sein usw.

Die Konzentrationen verhalten sich in den angeführten Versuchsreihen wie 1 : 5.75. Somit ergeben sich für die Werte:

| | $\frac{K_1}{K_1'}$ | $\frac{K_2}{K_2'}$ | $\frac{K_3^2}{K_3'^2}$ |
|---|---|---|---|
| berechnet | 1.0 | 0.17 | 0.030 |
| gefunden | 1.3 | 1.6 | 2.6. |

Die Zersetzung der Ueberchromsäure in Eisessigätherwassergemisch verläuft also als monomolekulare Reaktion. Damit ist erwiesen, dass der Ueberchromsäure in der Tat die oben angenommene Formel $H_3CrO_8$ zukommt.

[1] Theoretische Chemie 2. Aufl. S. 522.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



## Die Zersetzung der Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd.

Fügt man zu einer alkalischen Chromatlösung einen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd und schichtet Aether darüber, so färbt sich zunächst die wässerige Lösung rotbraun, der Aether bleibt farblos. Es hat sich also das Salz der Säure $H_3CrO_8$ gebildet. Gibt man nun unter Umschütteln tropfenweise eine Säure hinzu, so geht die Färbung der wässerigen Lösung von rot in violett über, bei einer bestimmten Konzentration der Wasserstoffionen bilden sich also aus den roten Perchromaten die blauen, die sich von der Säure $H_3CrO_7$ ableiten. Fügt man nun eine weitere Menge Säure hinzu, so erfolgt beim Ueberschuss der Säure ein Farbenumschlag der Lösung von violett zu blau. Die von der freien Ueberchromsäure herrührende Blaufärbung lässt sich in den bisher farblosen Aether ausschütteln. Durch allmählichen Zusatz von Alkalilösung wird der ganze Vorgang wieder rückgängig gemacht. Zunächst erfolgt der Farbenumschlag von blau zu violett, der Aether entfärbt sich beim Umschütteln, bei weiterem Zusatz wird die Lösung wieder rotbraun. Auf erneuten Säurezusatz wiederholt sich die Reaktion in der gleichen Weise.

Diese Versuche zeigen, dass es in alkalischer Lösung bei einem Ueberschusse von Wasserstoffsuperoxyd nur von der Hydroxylionenkonzentration oder, was dasselbe ist, von dem Verhältnis der Chromat- und Bichromationenkonzentration abhängt, ob in der Lösung die blauen oder die roten Ueberchromsäuresalze vorhanden sind, und dass sich dieses Gleichgewicht bei Zimmertemperatur wie andere Ionenreaktionen mit praktisch unendlich grosser Geschwindigkeit einstellt.

Da sowohl die roten wie die blauen Perchromate sich unter Sauerstoffentwicklung wieder in Chromate bzw. in Bichromate reduzieren, so können geringe Mengen von Chromat- oder Bichromationen beliebig grosse Mengen Wasserstoffsuperoxyd zersetzen, wirken also auf diesen Stoff als Katalysatoren. Der Mechanismus der Chromat- und Bichromatkatalyse ist durch die vorliegende Untersuchung einigermassen aufgeklärt. Die Beschreibung der hierbei sich abspielenden Vorgänge sei im folgenden kurz zusammengefasst:

1. In Chromatlösung bilden die Chromationen mit Wasserstoffsuperoxyd die Ionen der roten Perchromate $CrO_8'''$ Diese zerfallen in Chromationen und Sauerstoff. Die regenerierten Chromationen können von neuem auf Wasserstoffsuperoxyd einwirken. Die Reaktion verläuft also nach den Gleichungen:

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



$$\text{I.}\quad 2CrO_4'' + 7H_2O_2 + 2OH' = 2CrO_8''' + 8H_2O$$
$$\text{II.}\quad 2CrO_8''' + H_2O = 2CrO_4'' + 2OH' + 3^1/_2 O_2.$$

In reiner Chromatlösung erfolgt die Bildung der Ueberchromsäure nur sehr langsam. Der Zusatz auch nur einer geringen Menge Bichromationen, oder entsprechend dem Gleichgewicht[1]:

$$Cr_2O_7'' = CrO_4'' + CrO_3$$

die Anwesenheit einer Spur freier Chromsäure, beschleunigt diese Reaktion ausserordentlich stark. Auch weiterhin verläuft sie um so schneller, je mehr die Bichromationenkonzentration im Verhältnis zur Chromationenkonzentration wächst.

Anderseits wird die Reaktion durch Vermehrung der Hydroxylionenkonzentration sehr verlangsamt. Daher kommt es, dass, wie wir oben mitteilten, praktisch gar keine Bildung von Perchromaten mehr beobachtet werden kann, wenn die Konzentration der Natron- oder Kalilauge in der Lösung einen bestimmten Wert überschreitet. In ammoniakalischer Lösung wird, da die Base zu schwach ist, eine derartige Grenze nicht erreicht.

Wie man sich durch den blossen Augenschein überzeugt, geht neben der Rotbraunfärbung, die die Bildung der Perchromate anzeigt, stets Sauerstoffentwicklung nebenher. Es verläuft also die Bildung und Zersetzung der Perchromate mit kommensurabler Geschwindigkeit. Auch wird der komplizierte Vorgang der Wasserstoffsuperoxydanlagerung und der Sauerstoffabspaltung nicht in einer einheitlichen Reaktion, sondern stufenweise erfolgen, da wir sonst eine Reaktion 11. bzw. 3. Ordnung hätten, was äusserst unwahrscheinlich ist. Daher ist vorauszusehen, dass auch die Messung der Geschwindigkeit der Wasserstoffsuperoxydkatalyse durch Chromate einen Einblick in die Stufenfolge der Reaktion nicht geben kann. Auch wenn man durch Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit der Perchromate die beiden bei der Wasserstoffsuperoxydkatalyse sich gleichzeitig abspielenden Vorgänge der Bildung und des Zerfalls der Perchromate wird trennen können[2], wird man keine völlige Aufklärung über den Reaktionsmechanismus dieser Katalyse erhalten, wenn auch die Lösung einer Reihe sehr interessanter Fragen (Bestimmung des Molekulargewichts der Ueberchromsäuren) durch diese Messungen zu erwarten ist.

---

[1] Abegg und Cox, Ztschr. f. phys. Chem. 1904 **48**, 725.

[2] Mit diesen Untersuchungen bin ich zurzeit noch beschäftigt.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



2. In Bichromatlösung bilden die Bichromationen mit Wasserstoffsuperoxyd die Ionen der blauen Perchromate $H_2CrO_7'$. Diese reduzieren sich unter Sauerstoffentwicklung wieder zu Bichromat. Die Reaktion verläuft also folgendermassen:

$$\text{I.} \quad Cr_2O_7'' + 5H_2O_2 = 2H_2CrO_7' + 3H_2O$$

$$\text{IIa.} \quad 2H_2CrO_7' = Cr_2O_7'' + 2H_2O + 2^1/_2\,O_2.$$

Sowohl die Bildung wie die Zersetzung der blauen Perchromate erfolgt unvergleichlich viel rascher als die der roten, daher wird die Wasserstoffsuperoxydzersetzung durch Bichromationen stärker als durch Chromationen katalytisch beschleunigt.

Enthält die Bichromatlösung einen Ueberschuss an freier Säure, so reduziert sich die hierbei gebildete freie Ueberchromsäure teilweise nach der bereits früher besprochenen Gleichung:

$$\text{IIb.} \quad H_3CrO_7 + 3H^{\cdot} = Cr^{\cdots} + 3H_2O + 2O_2$$

zu Chromoxyd. Je grösser die Wasserstoffionenkonzentration ist, um so mehr wird die Reaktion IIb über IIa überwiegen. Neben der reinen Katalyse (IIa) spielt sich also hier ein den Katalysator zersetzender Vorgang (IIb) ab. Daher kann eine bestimmte Menge Bichromat zwar eine sehr grosse, aber nur eine bestimmte Menge Wasserstoffsuperoxyd zersetzen. Der Vorgang findet, wenn alles Bichromat zu Chromisalz reduziert ist, ein Ende.

Dass bei der Einwirkung von Chromsäure auf überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd zunächst Ueberchromsäure entsteht, sieht man unmittelbar aus der Blaufärbung der Lösung. Aber auch bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf überschüssige Chromsäure bildet sich intermediär Perchromsäure. Hier kann man zwar die Blaufärbung der Lösung nicht direkt wahrnehmen, da die rotgelbe Färbung der Chromsäure die Blaufärbung überdeckt. Die Lösung nimmt daher nur eine dunklere Färbung an. Ueberschichtet man aber diese dunkelgefärbte Lösung mit Aether, dann löst sich die gebildete Ueberchromsäure in ihm mit blauer Farbe und die wässerige Lösung erhält wieder ihre ursprüngliche Färbung.

Da alle Perchromate mit Säuren übergossen die von den freien Ueberchromsäuren herrührende Blaufärbung zeigen, so ist die nächstliegende Annahme, dass die bei der Zersetzung von Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd in der wässerigen und ätherischen Lösung auftretende Blaufärbung durch eine Mischung der verschiedenen Ueberchromsäuren hervorgerufen wird.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



Ein Aufschluss über die Berechtigung dieser Annahme war zu erwarten, wenn man, ähnlich wie Berthelot[1] dies zuerst getan hat, die durch bekannte Mengen Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd entwickelten Volumina Sauerstoff mass. Dabei war zunächst zu untersuchen, ob die Zersetzung derPerchromate in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Wasserstoffsuperoxyd der Annahme Berthelots entsprechend unter Reduktion der äquivalenten Menge Wasserstoffsuperoxyd erfolgt, oder ob das Wasserstoffsuperoxyd bei dieser Reduktion unverändert bleibt.

Ferner hatte Berthelot schon darauf hingewiesen, dass ein je grösserer Ueberschuss an Wasserstoffsuperoxyd angewandt wurde, um so grösser auch die gefundene Sauerstoffmenge war. Da auch bei Berthelots Versuchen, wie eingangs erwähnt, nicht während des ganzen Reaktionsverlaufes einmal für einen Ueberschuss an Wasserstoffsuperoxyd, bei der andern Versuchsreihe für einen solchen an Chromsäure gesorgt war, so war zu erwarten, dass durch eine geeignete Verbesserung der Versuchsanordnung von Berthelot abweichende Resultate, und zwar bei einem Ueberschuss von Chromsäure eine geringere, bei einem solchen von Wasserstoffsuperoxyd eine grössere Sauerstoffmenge als Berthelot gefunden hatte, erhalten werden könne. Die folgenden Versuche zeigten das erwartete Ergebnis.

## 1. Zersetzung der Ueberchromsäuren mit Wasserstoffsuperoxyd.

Die bei der Zersetzung überchromsaurer Salze in saurer Lösung entwickelte Sauerstoffmenge wurde volumetrisch gemessen und mit dem Sauerstoffquantum verglichen, das bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Wasserstoffsuperoxyd durch die gleiche Salzmenge entbunden wurde. Erfolgte die Zersetzung überchromsaurer Salze im zweiten Falle unter Mitwirkung des Wasserstoffsuperoxyds, so musste dann die doppelte Menge Sauerstoff in Freiheit gesetzt werden. Diese Versuche wurden in demselben Zersetzungsapparat und in der gleichen Weise wie die Sauerstoffbestimmungen der überchromsauren Salze ausgeführt.

Zur Untersuchung dienten die beständigsten Perchromate, das rote überchromsaure Kalium und das Ueberchromsäureanhydridtriamin. In das Zersetzungsgefäss kam anfänglich, wie bei den früher beschriebenen Sauerstoffbestimmungen, 10 % Schwefelsäure. Dieser wurden in den weiteren Versuchen wachsende Mengen, erst 3 %, dann 30 % Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt.

[1] A. a. O.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



Die folgende Tabelle zeigt, dass, gleichgültig ob das überchromsaure Kalium oder Ueberchromsäureanhydridtriamin durch reine Schwefelsäure, oder mit einem 30—50fachen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd zersetzt wurde, der gleiche Prozentsatz an Sauerstoff gasförmig entwich.

1. $K_3CrO_8$.

| Substanz | Zersetzungsgefäss | | | $O_2$ | red. Bar. | Temp. | $O_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 10-proz. $H_2SO_4$ | $H_2O_2$ | | | | | |
| g | ccm | ccm | % | ccm | | | % |
| 0.1123 | 20 | — | — | 21.66 | 735.4 | 14.3 | 24.9 |
| 0.1158 | 10 | 20 | 3 | 21.03 | 733.8 | 14.3 | 23.4 |
| 0.1238 | 10 | 15 | 30 | 22.70 | 734.1 | 15.6 | 23.5 |
| 0.1431 | 10 | 15 | 30 | 23.25 | 735.5 | 14.8 | 21.0 |
| 2. $CrO_4$ $3NH_3$ | | | | | | | |
| 0.0490 | 20 | — | — | 5.20 | 735.0 | 21.43 | 13.2 |
| 0.1423 | 10 | 15 | 30 | 20.30 | 665.2[1] | 15.38 | 16.5 |
| 0.0718 | 10 | 15 | 30 | 6.10 | 730.5 | 13.38 | 11.0 |

Dass die bei der Zersetzung von $CrO_4 \cdot 3NH_3$ entwickelten Sauerstoffmengen stark voneinander abweichen, rührt daher, dass hierbei nicht aller Sauerstoff gasförmig entweicht, sondern sich, wie früher gezeigt, in der Lösung neben Chromoxydsalz wechselnde Mengen von Wasserstoffsuperoxyd bilden.

Somit ist bewiesen, dass die Reduktion der Perchromate bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd nicht in der gleichen Weise sich vollzieht wie z. B. die der Permanganate, da das Wasserstoffsuperoxyd dabei unzersetzt bleibt.

Schon aus diesem Grunde sind also die von BERTHELOT aufgestellten Formeln zu verwerfen.

## 2. Zersetzung bei einem Ueberschusse von Chromsäure.

In eine in reichlichem Ueberschusse vorhandene Chromsäurelösung liess man ein bekanntes Volum Wasserstoffsuperoxyd unter ständigem lebhaften Schütteln der Lösung mittelst Tropftrichters langsam einfliessen. Die entwickelte Sauerstoffmenge wurde aufgefangen und volumetrisch gemessen.

Als Sperrflüssigkeit diente mit Sauerstoff bei der betreffenden Temperatur gesättigtes Wasser. Das Konstanthalten der Temperatur

[1] Bei diesem Versuche musste, da die Teilung des Volumometers erst bei 20.00 begann, das Volumen bei Unterdruck abgelesen werden. Es ist daher hier nicht der wahre Barometerstand, sondern der im Zersetzungsgefässe herrschende Druck angegeben.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



war dadurch erschwert, dass bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Chromsäure eine erhebliche Wärmemenge frei wurde. Doch gelang es, durch energisches Rühren und durch ständigen Zufluss kühleren Wassers zu verhindern, dass während eines Versuches Temperaturschwankungen von mehr als 0.02° auftraten.

Um die eine Flüssigkeit zur zweiten tropfenweise zugeben zu können, wurde auf das Zersetzungsgefäss der früher[1] beschriebene Tropftrichter aufgesetzt.

In das Zersetzungsgefäss wurde eine abgemessene Menge Chromsäurelösung, in den Tropftrichter eine genau bekannte Anzahl Kubikzentimeter Wasserstoffsuperoxydlösung, deren Gehalt durch Titration mit Kaliumpermanganat ermittelt war, eingefüllt. Unter beständigem, regelmässigem Schütteln des Apparates durch einen Elektromotor tropfte das Wasserstoffsuperoxyd im Verlaufe von 3—5 Minuten in die Chromsäurelösung. Um einen sehr grossen Ueberschuss von Chromsäure zu haben, benutzte man anfangs möglichst konzentrierte Lösungen. Doch zeigte sich, dass die entwickelte Sauerstoffmenge weit hinter der theoretisch berechneten zurückblieb, da in der konzentrierten, dickflüssigen Lösung wahrscheinlich starke Uebersättigungserscheinungen auftraten. Zu den endgültigen Versuchen wurde daher stets ein Gemisch von 0.1-$n$ Kaliumbichromat und 10%iger Schwefelsäure verwendet und darauf gesehen, dass ein zwei- bis dreifacher Ueberschuss von Chromsäure vorhanden war. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Zersetzung bei einem Ueberschuss von Chromsäure.

| $H_2O_2$ ccm | Diese verbrauchten 0.1019-$n$ $KMnO_4$ ccm | 0.1-$n$. $K_2Cr_2O_7$ ccm | 10%ige $H_2SO_4$ ccm | Barometer auf 0° reduziert | Temperatur Grad | $O_2$ gefunden ccm | $O_2$ reduziert auf 0° und 760 mm $Hg$ ccm | 1 Molekül $H_2O_2$ entspricht Atomen $O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 17.55 | 50 | 5 | 738.4 | 13.52 | 21.4 | 19.50 | 1.93 |
| 5 | 17.55 | 50 | 5 | 738.3 | 13.76 | 21.4 | 19.47 | 1.92 |
| 5 | 17.55 | 50 | 5 | 738.3 | 13.86 | 21.4 | 19.47 | 1.92 |
| 5 | 17.55 | 50 | 5 | 738.4 | 13.55 | 21.3 | 19.41 | 1.92 |
| 10 | 5.42 | 10 | 10 | 740.9 | 17.24 | 6.60 | 5.93 | 1.91 |
| 10 | 5.42 | 10 | 10 | 740.9 | 17.34 | 6 45 | 5.79 | 1.87 |
| 10 | 5.42 | 10 | 10 | 740.5 | 17.40 | 6.50 | 5.84 | 1.89 |
| 10 | 5.42 | 10 | 10 | 739.8 | 18.26 | 6.45 | 5.76 | 1.86 |

[1] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1905 **38**, 3580.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



Dass sich bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf einen Ueberschuss von Chromsäure vorübergehend Ueberchromsäure bildet, wurde bereits bewiesen, ebenso, dass die Ueberchromsäure auch bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd, ohne auf dieses einzuwirken, direkt zu Chromoxydsalz und Sauerstoff zerfällt.

Um aus den in der obigen Tabelle angeführten Atomen Sauerstoff, die bei der Zersetzung von 1 Molekül Wasserstoffsuperoxyd in Freiheit gesetzt wurden, auf die Zusammensetzung der hierbei gebildeten Ueberchromsäure schliessen zu können, seien im folgenden die Bildungs- und Zersetzungsgleichungen der bisher bekannten Ueberchromsäuren systematisch zusammengestellt.

$$\text{I. } Cr_2O_6 + 7H_2O_2 = Cr_2O_{13} + 7H_2O \qquad Cr_2O_{13} = Cr_2O_3 + 10O$$
$$\text{II. } Cr_2O_6 + 5H_2O_2 = Cr_2O_{11} + 5H_2O \qquad Cr_2O_{11} = Cr_2O_3 + 8O$$
$$\text{III. } Cr_2O_6 + 3H_2O_2 = Cr_2O_9 + 3H_2O \qquad Cr_2O_9 = Cr_2O_3 + 6O$$
$$\text{IV. } Cr_2O_6 + 2H_2O_2 = Cr_2O_8 + 2H_2O \qquad Cr_2O_8 = Cr_2O_3 + 5O.$$

Folglich werden für 1 Molekül Wasserstoffsuperoxyd in Freiheit gesetzt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| nach Gleichung | I | 1.43 | Atome Sauerstoff, |
| „ | II | 1.60 | „ „ |
| „ | III | 2.00 | „ „ |
| „ | IV | 2.50 | „ „ |

Nach der obigen Tabelle werden für 1 Molekül Wasserstoffsuperoxyd im Mittel 1,90 Atome Sauerstoff in Freiheit gesetzt, es ist somit die Reaktion nach der obigen Gleichung III verlaufen, d. h. als Zwischenprodukt hat sich die von dem Anhydrid $Cr_2O_9$ abgeleitete Ueberchromsäure $HCrO_5$ gebildet[1].

Dass in Wirklichkeit etwas weniger als 2.00 Atome Sauerstoff entwickelt werden, rührt wohl hauptsächlich daher, dass auch bei der Zersetzung mit überschüssiger Chromsäure zum Teil die höhere Ueberchromsäuren $H_3CrO_7$ und $H_3CrO_8$ entstehen, von denen weiterhin noch gezeigt werden wird, dass sie sich bei der Zersetzung mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd ausschliesslich bilden.

In der Tat ist es unmöglich, dass auch beim langsamen Eintropfen von verdünntem Wasserstoffsuperoxyd in die Chromatlösung

[1] Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Normal-Kaliumbichromatlösung, wo also der Ueberschuss an Chromsäure zehnmal so gross ist wie in den oben mitgeteilten Versuchen, werden für 1 Molekül Wasserstoffsuperoxyd 2—2,5 Atome Sauerstoff entwickelt. Unter diesen Bedingungen scheint also die Einwirkung teilweise nach Reaktion IV zu verlaufen. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



überall ein Ueberschuss von Chromsäure vorhanden ist, sondern an der Eintropfstelle selbst muss, wenn auch in einem ganz kleinen Bezirk, immer ein Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd herrschen.

Ferner wurde früher bewiesen, dass sich die Ueberchromsäuren nicht quantitativ zu Chromoxydsalz zersetzen, sondern dass auch in saurer Lösung ein, wenn auch geringer, Teil zu Chromsäure reduziert wird. Auch hierdurch muss der gasförmig entwickelte Sauerstoff etwas kleiner als nach obigen Formeln berechnet ausfallen.

Somit kann man für die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf einen grossen Ueberschuss von Chromsäure die folgenden Gleichungen aufstellen:

$$\text{I.}\quad Cr_2O_7'' + 3\,H_2O_2 = 2\,CrO_5' + 3\,H_2O$$
$$\text{II.}\quad 2\,CrO_5' + 8\,H^{\cdot} = 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O + 3\,O_2.$$

### 3. Zersetzung bei einem Ueberschusse von Wasserstoffsuperoxyd.

Zur Untersuchung der Zersetzung der Chromsäure bei einem Ueberschusse von Wasserstoffsuperoxyd diente der gleiche Apparat wie bei den vorigen Versuchen, nur wurde diesmal das Wasserstoffsuperoxyd in das Zersetzungsgefäss gefüllt und die Bichromatlösung liess man aus dem Tropftrichter langsam hinzufliessen.

Da sich selbst verdünntes Wasserstoffsuperoxyd in Berührung mit Glaswänden leicht zersetzt, wurde das Zersetzungsgefäss mit Paraffin überzogen. Wie wir uns durch besondere Versuche überzeugten, zeigte in derartigen Gefässen während der kurzen Zeitdauer der Versuche (10—30 Minuten) selbst 30 %iges Wasserstoffsuperoxyd auch bei starkem Schütteln keine Zersetzung.

Auch bei diesen Versuchen gaben konzentrierte Lösungen sehr wenig untereinander übereinstimmende Resultate. Die einzelnen Werte weichen bis zu 20 % voneinander ab. Daher wurde schliesslich eine nur 0.01-*n*. Kaliumbichromatlösung verwandt, die durch Abwägen der berechneten Menge reinsten Kaliumbichromats erhalten wurde. 10 ccm dieser Lösung wurden in den Tropftrichter gefüllt; im Zersetzungsgefäss befand sich eine Mischung von Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd ungefähr bekannten Gehaltes. Die beim Eintropfen des Bichromats in diese Lösung eintretende Blaufärbung verschwand erst nach etwa 20 Minuten. Erst dann blieb natürlich das entwickelte Gasvolumen konstant. Die folgende Tabelle enthält die Zusammenstellung der Ergebnisse.

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



Zersetzung bei einem Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd.

| 0.01-n. $K_2Cr_2O_7$ | $H_2O_2$ | | Ueberschuss an $H_2O_2$ | 10%ige $H_2SO_4$ | Barometer auf 0° reduziert | Temperatur | $O_2$ | $O_2$ reduziert auf 0° und 760 mm $Hg$ | 1 Atom $Cr$ entspricht Atomen $O_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ccm | % | ccm | | ccm | | Grad | ccm | | |
| 10 | 0.3 | 10 | 8-fach | 10 | 742.0 | 15.90 | 1.80 | 1.63 | 4.37 |
| 10 | 0.3 | 10 | 8 | 10 | 741.7 | 16.94 | 1.80 | 1.62 | 4.35 |
| 10 | 3 | 10 | 80 | 5 | 732.4 | 13.78 | 2.00 | 1.80 | 4.88 |
| 10 | 3 | 10 | 80 | 5 | 732.3 | 14.02 | 2.05 | 1.85 | 4.97 |
| 10 | 3 | 10 | 80 | 5 | 735.4 | 13.22 | 1.90 | 1.73 | 4.65 |
| 10 | 3 | 10 | 80 | 10 | 735.3 | 14.27 | 1.95 | 1.76 | 4.73 |
| 10 | 3 | 10 | 80 | 10 | 735 2 | 14.34 | 1.95 | 1.76 | 4.73 |
| 10 | 3 | 10 | 80 | 10 | 735.2 | 14.72 | 1.80 | 1.62 | 4.35 |
| 10 | 3 | 10 | 80 | 10 | 742.1 | 15.74 | 1.70 | 1.54 | 4.14 |
| 10 | 30 | 5 | 400 | 10 | 742.0 | 15.86 | 1.70 | 1.54 | 4.14 |
| 10 | 30 | 7.5 | 600 | 10 | 742.1 | 15.72 | 1.80 | 1.63 | 4.37 |

Ein unerwünschter, aber unvermeidlicher Ueberschuss von Chromsäure beim Eintropfen in die Wasserstoffsuperoxydlösung verkleinert auch hier die in Freiheit gesetzte Sauerstoffmenge. Der wahre Wert dürfte also um wenige Prozente höher als der beobachtete Mittelwert 4.51 liegen. Die Abweichungen der einzelnen Versuchsergebnisse vom Mittelwerte erscheinen gering, wenn man bedenkt, dass der Ueberschuss an Wasserstoffsuperoxyd vom 8-fachen bis zum 600-fachen des theoretischen Wertes variiert wurde.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei der Einwirkung von Chromsäure auf überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd für 1 Atom Chrom bis 5 Atome Sauerstoff in Freiheit gesetzt werden können.

Dieses Maximum wird freilich nur dann völlig erreicht sein, wenn eine sehr kleine Menge Chromsäure auf eine sehr grosse Menge Wasserstoffsuperoxyd einwirkt. In diesem Falle vollzieht sich also die Reaktion nach der Gleichung:

$$\text{I.}\quad Cr_2O_7'' + 7H_2O_2 + 8H^{\cdot} = 2CrO_8''' + 12H^{\cdot} + 5H_2O$$
$$\text{II.}\quad 2CrO_8''' + 12H^{\cdot} = 2Cr^{\cdots} + 6H_2O + 5O_2.$$

Ist kein sehr grosser Ueberschuss an einer der beiden Reaktionkomponenten vorhanden, so werden die für 1 Chrom entwickelten Sauerstoffmengen zwischen den hier annähernd erreichten „Grenzwerten“ 3 und 5 liegen. In der Tat fand ja, wie wir in der Einleitung sahen, BERTHELOT, der nicht mit der gleichen Vorsicht, wie

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



wir es taten, stets für einen Ueberschuss an Wasserstoffsuperoxyd sorgte, 4 Atome Sauerstoff für 1 Chrom. Barreswil und Baumann erhielten ebenfalls für 1 Chrom 4 Sauerstoff, Marchlewski bekam „etwas weniger als 4", und Bach, der bei allen Versuchen etwa das gleiche Konzentrationsverhältnis von Chromsäure zu Wasserstoffsuperoxyd hatte, und zwar Chromsäure stets in geringem Ueberschusse, fand $3^1/_2$ Atome Sauerstoff für 1 Atom Chrom.

Unter den üblichen Versuchsbedingungen findet sich also ein Gemisch der verschiedenen Ueberchromsäuren. Die eben angeführten Zahlen geben eine Vorstellung, welche der Ueberchromsäuren in dieser Mischung vorherrscht. Die Säure $H_3CrO_8$, deren Salze die roten Perchromate sind, gibt bei ihrer Reduktion zu Chromoxyd, wie gezeigt, für 1 Chrom 5 Sauerstoff ab, die den blauen Perchromaten zu Grunde liegende Säure $H_3CrO_7$ entwickelt für 1 Chrom 4 Sauerstoff, die Säure $HCrO_5$ liefert für 1 Chrom 3 Sauerstoff.

Fügt man zum analytischen Nachweis von Chromat wenige Tropfen saurer Chromatlösung zu 3 % Wasserstoffsuperoxyd, so wird sich zum grössten Teile die höchste der existenzfähigen Ueberchromsäuren, die Säure $H_3CrO_8$, bilden; bei einem ganz geringen Ueberschusse an Wasserstoffsuperoxyd entsteht hauptsächlich die Säure $H_3CrO_7$, nur bei einem Ueberschuss an Chromsäure aber bildet sich die von Wiede sog. „Ueberchromsäure" $HCrO_5$.

## Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Bei der Elektrolyse saurer Chromatlösungen bei tiefer Temperatur bildet sich anodisch ein höheres Oxydationsprodukt des Chroms, das auch bei tiefer Temperatur in wässeriger Lösung nicht beständig ist, sondern unter Sauerstoffentwicklung direkt zu Chromisalz zerfällt. Die Aehnlichkeit im Verhalten dieses Stoffes mit den Perchromaten führt zur Annahme, dass das durch elektrolytische Oxydation gebildete Produkt ebenfalls ein Perchromat ist.

2. Durch vorsichtige Oxydation von Chromatlösungen bei tiefer Temperatur mit 30 % Wasserstoffsuperoxyd gelang es Salze bzw. Derivate der folgenden vier höheren Oxydationsstufen des Chroms in reinem, kristallisiertem Zustande zu isolieren:

1. Salze der Ueberchromsäure $H_3CrO_8$; die roten Perchromate $Na_3CrO_8$, $K_3CrO_8$ und $(NH_4)_3CrO_8$;
2. Salze der Ueberchromsäure $H_3CrO_7$; die blauen Perchromate $KH_2CrO_7$ und $(NH_4)H_2CrO_7$;
3. das Pyridinsalz der Ueberchromsäure $HCrO_5$, $C_5H_5NHCrO_5$;

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



4. ein Ammoniakadditionsprodukt des Ueberchromsäureanhydrids $CrO_4$; Ueberchromsäureanhydridtriamin $CrO_4 \cdot 3NH_3$.

3. Alle diese Stoffe bilden sich nicht nur unter ganz analogen Bedingungen, sondern es gelingt auch leicht, sie direkt ineinander überzuführen. Hierdurch ist die nahe chemische Beziehung der vier Oxydationsstufen zueinander erwiesen. Wir können diese durch die folgenden Gleichungen darstellen:

$$\begin{aligned} 2CrO_4 + H_2O_2 &= 2HCrO_5 \\ 2CrO_4 + 3H_2O_2 &= 2H_3CrO_7 \\ 2CrO_4 + 5H_2O_2 &= 2H_3CrO_8 + 2H_2O. \end{aligned}$$

Die Säuren bilden sich also durch Wasserstoffsuperoxydanlagerung an $CrO_4$ in ähnlicher Weise wie die Phosphorsäuren durch Wasseranlagerung an Phosphorsäureanhydrid. Im Hinblick auf diese Analogie wurde für $CrO_4$ der Name Ueberchromsäureanhydrid und für die daraus durch Wasserstoffsuperoxydaddition gebildeten Säuren der Name Ueberchromsäuren vorgeschlagen. Das Wasserstoffsuperoxyd übernimmt also in der Chemie der Uebersäuren die gleiche Rolle, die das Wasser bei den Mineralsäuren spielt.

4. Durch die Untersuchung der Zersetzung der höheren Oxydationsprodukte des Chroms in saurer und alkalischer Lösung sind die bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Chromsäure sich abspielenden, teilweise sehr verwickelten Vorgänge zum grossen Teile aufgeklärt.

Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf neutrale oder alkalische Chromatlösungen entstehen als Zwischenprodukte die roten Perchromate nach der Gleichung:

$$2CrO_4'' + 7H_2O_2 + 2OH' = 2CrO_8''' + 8H_2O.$$

Diese zersetzen sich spontan unter Sauerstoffentwicklung:

$$2CrO_8''' + H_2O = 2CrO_4'' + 2OH' + 3^1/_2 O_2.$$

So wird die anfänglich vorhandene Chromatmenge immer wieder regeneriert, bis alles Wasserstoffsuperoxyd zersetzt ist. Eine kleine Menge Chromat kann mithin beliebig grosse Mengen Wasserstoffsuperoxyd zersetzen, ohne dass eine Spur des anfänglich vorhandenen Stoffes nach Beendigung der Reaktion verbraucht ist. Das Chromat erhält sich also hierbei, wie BERTHELOT auffand, als typischer „Katalysator“.

Die Gegenwart von Bichromationen wirkt, da sie oder die im Gleichgewichte mit ihnen befindlichen Wasserstoffionen die Bildung

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



und Zersetzung der Perchromate beschleunigen, befördernd, die Gegenwart von Hydroxylionen, da sie die Bildung und Zersetzung der Perchromate verzögern, hemmend auf den Vorgang.

Mit Bichromationen bildet Wasserstoffsuperoxyd als Zwischenprodukte die blauen Perchromate nach der Gleichung:

$$Cr_2O_7'' + 5H_2O_2 = 2H_2CrO_7' + 3H_2O.$$

Diese zersetzen sich unter Sauerstoffentwicklung in Bichromat entsprechend der Formel:

$$2H_2CrO_7' = Cr_2O_7'' + 2H_2O + 2^1/_2 O_2.$$

Die Bildung und Zersetzung der blauen Perchromate erfolgt erheblich schneller als die der roten. Auch in Lösungen, in denen auf 1 Molekül Bichromat 2 Moleküle Chromat kommen, bilden sich vornehmlich die blauen Perchromate.

Enthält die Bichromatlösung einen Ueberschuss an freier Säure, so entsteht die freie Ueberchromsäure, die sich zum Teil zu Oxyd reduziert, entsprechend der Formel:

$$H_3CrO_7 + 3H^{\cdot} = Cr^{\cdots} + 3H_2O + 2O_2.$$

Neben der reinen Katalyse spielt sich also hierbei ein den Katalysator langsam zersetzender Vorgang ab. Daher kann eine bestimmte Menge Bichromat in schwach saurer Lösung zwar eine sehr grosse, aber doch nur eine bestimmte Menge Wasserstoffsuperoxyd zersetzen. Der Vorgang findet, wenn alles Bichromat zu Chromisalz reduziert ist, ein Ende.

In stark saurer Lösung erfolgt die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Chromsäure je nach den Konzentrationsverhältnissen von Chromsäure zu Wasserstoffsuperoxyd in verschiedener Weise.

Bei einem sehr grossen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd bildet sich als Zwischenprodukt die sauerstoffreichste Ueberchromsäure, die sich augenblicklich unter Sauerstoffentwicklung direkt zu Chromisalz reduziert, entsprechend den Gleichungen:

$$\text{I.} \quad Cr_2O_7'' + 7H_2O_2 + 8H^{\cdot} = 2CrO_8''' + 12H^{\cdot} + 5H_2O.$$

$$\text{II.} \quad 2CrO_8''' + 12H^{\cdot} = 2Cr^{\cdots} + 6H_2O + 5O_2.$$

Hierbei werden also für 1 Atom Chrom 5 Atome Sauerstoff in Freiheit gesetzt.

Bei einem sehr grossen Ueberschusse von Chromsäure bildet sich als Zwischenprodukt die sauerstoffärmste Ueberchromsäure, die sich ebenfalls unter Sauerstoffentwicklung zu Chromisalz reduziert. Hier erfolgt die Einwirkung nach den Gleichungen:

© Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau c/o Institut für Geo- und Umweltnaturwissenschaften; download www.zobodat.at



I. $Cr_2O_7'' + 3H_2O_2 = 2CrO_5' + 3H_2O,$

II. $2CrO_5' + 8H^{\cdot} = 2Cr^{\cdots} + 4H_2O + 3O_2,$

es werden also für 1 Atom Chrom in diesem Falle nur 3 Atome Sauerstoff entwickelt.

Liegt das Konzentrationsverhältnis von Chromsäure zu Wasserstoffsuperoxyd zwischen diesen beiden „Grenzwerten", so betragen die für 1 Atom Chrom entbundenen Sauerstoffmengen zwischen 3 und 5 Atomen.

Es entsteht unter diesen Bedingungen auch die Ueberchromsäure der mittleren Oxydationsstufe $H_3CrO_7$, welche bei ihrer Reduktion zu Chromisalz 4 Atome Sauerstoff für 1 Atom Chrom entwickelt.

Die Blaufärbung der wässerigen und damit auch die der ätherischen Lösung wird also nicht von einer einheitlichen Ueberchromsäure hervorgebracht, sondern rührt im allgemeinen von einer Mischung der einzelnen Ueberchromsäuren her, deren Mischungsverhältnis von dem Verhältnis der angewandten Chromsäure- und Wasserstoffsuperoxydmenge abhängt.

Beim analytischen Nachweis der Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd, wobei zur Empfindlichkeitserhöhung der Reaktion ein sehr grosser Ueberschuss des letzteren angewandt werden muss, bildet sich also vornehmlich die sauerstoffreichste Ueberchromsäure $H_3CrO_8$.

Freiburg i. Br., April 1906.

Chemisches Universitäts-Laboratorium
(Philosophische Abteilung).

# ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau

Jahr/Year: 1909

Band/Volume: 17

Autor(en)/Author(s): Riesenfeld Ernst Hermann

Artikel/Article: Zur Kenntnis der Ueberchromsäuren und ihrer Salze 1-60