

sie zurück in Peroxydase und Hydroperoxyd zerfällt, so mag dadurch in einem Gemische von oxydirbarem Substrat, Peroxydase, Katalase und Hydroperoxyd Letzteres je nach den vorhandenen Peroxydase-mengen der Einwirkung der Katalase theilweise oder völlig entzogen werden.

Genf, Privatlaboratorium.

**326. E. H. Riesenfeld, H. E. Wohlers und W. A. Kutsch:  
Höhere Oxydationsproducte des Chroms.**

[Aus dem chem. Univers.-Laboratorium, Philosoph. Abtheilung, Freiburg i. B.]  
(Eingeg. am 17. April 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Stähler.)

Seit Barreswil<sup>1)</sup> 1847 die bei der Einwirkung von Wasserstoff-superoxyd auf Chromat- und Bichromat-Ionen entstehende Blaufärbung beobachtete, die auf die Existenz höherer Oxydationsproducte des Chroms hinweist, sind von Schönbein, Moissan, Berthelot u. A. zahlreiche, doch meist vergebliche Versuche gemacht worden, diese Körper zu isoliren oder ihre Zusammensetzung zu erforschen.

Erst Wiede<sup>2)</sup> gelang es im Jahre 1897, die gesuchten Substanzen in reinem Zustande darzustellen. Er konnte zwei Oxydationsstufen des Chroms durch krystallisirte Derivate charakterisiren: nach der von ihm vorgeschlagenen Nomenclatur 1) Chromtetroxyd ( $\text{CrO}_4$ ) und 2) Ueberchromsäure ( $\text{HCrO}_5$ ). Vom Chromtetroxyd isolirte er ein Ammoniakderivat von der Zusammensetzung  $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$  und ein Cyan-kalium-Doppelsalz von der Formel  $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{KCN}$ . Durch die Darstellung einer Anzahl organischer Salze, sowie eines Ammoniumsalzes der Formel  $(\text{NH}_4)\text{CrO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$  und eines Kaliumsalzes der Formel  $\text{KCrO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$  glaubte er für die Ueberchromsäure die Formel  $\text{HCrO}_5$  hinlänglich sichergestellt zu haben.

Die Gewinnung dieser Chromsalze nach Wiede ist nicht nur recht schwierig und umständlich, die so erhaltenen Salze sind auch sehr explosiv und das Arbeiten mit ihnen daher recht gefahrvoll, wie Wiede aus eigener schlimmer Erfahrung zu berichten weiss.

Um so mehr waren wir erstaunt, dass man auf einem relativ einfachen Wege, nämlich durch directe Oxydation von Chromat-ösungen mit 30-proc. Wasserstoffsuperoxyd schön krystallisirte Salze herstellen kann, die zum Theil Monate lang unzersetzt haltbar

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. (3) 20, 364.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2178 [1897]; 31, 516 [1898].

sind. Den sauerstoffreichsten der auf diesem Wege bisher dargestellten Salze kommen die Formeln  $(\text{NH}_4)_3\text{CrO}_8$ ,  $\text{Na}_3\text{CrO}_8$  und  $\text{K}_3\text{CrO}_8$  zu. Sie leiten sich also von einer hypothetischen Säure  $\text{H}_3\text{CrO}_8$  ab und bilden somit die höchsten, bisher bekannten Oxydationsproducte des Chroms. Führt man die Oxydation statt in alkalischer in saurer Lösung aus, so erhält man auf gleich einfache Weise diejenigen Substanzen, die Wiede durch Ausschütteln der ätherischen Lösungen erhalten hat und denen er die Formel  $\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{CrO}_7$  und  $\text{K}\cdot\text{H}_2\text{CrO}_7$  zuschreibt, nur zeigen die von uns dargestellten Körper vielleicht in Folge ihrer grösseren Reinheit eine bessere Haltbarkeit.

Auf den ersten Blick unterscheiden sich die Salze der beiden Oxydationsstufen dadurch, dass die sauerstoffreicheren Salze der Säure  $\text{H}_3\text{CrO}_8$  roth aussehen, während die schon von Wiede dargestellten sauerstoffärmeren Salze der Säure  $\text{H}_3\text{CrO}_7$  blau gefärbt sind.

Kürzlich haben Hofmann und Hiendlmaier<sup>1)</sup> zwei Salze dargestellt, denen sie die Formeln  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_6$  und  $(\text{NH}_4)\text{HCrO}_6$  zuschreiben, und die sie als neutrales und saures chromatodipersaures Ammonium bezeichnen. Da diese Salze in ihrem Aussehen und chemischen Verhalten mit den von uns dargestellten Ammoniumsalzen eine sehr grosse Aehnlichkeit zeigen und auch die eine der beiden von Hofmann für das neutrale Salz beschriebenen Darstellungsweisen, wobei er vom Ammoniumchromat ausgeht, der von uns gewählten sehr ähnlich ist, so lag die Vermuthung nahe, dass hier identische Salze vorliegen, was sich bestätigte. Auch als wir genau nach der Hofmann'schen Vorschrift arbeiteten und zur Darstellung des neutralen Salzes z. B. vom Chromhydroxyd ausgingen, konnten wir keine anderen, als die auch von uns dargestellten Salze erhalten. Das ist um so bemerkenswerther, als die Analysenzahlen Hofmann's von den von uns ermittelten erheblich abweichen.

		Cr	NH <sub>3</sub>	O <sub>2</sub> über Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
sogen. $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_6$	Hofmann	28.70	19.37	30.77
	Verfasser	23.13	21.28	32.40
sogen. $(\text{NH}_4)\text{HCrO}_6$	Hofmann	30.70	10.48	34.24
	Verfasser	28.11	9.35	34.74
	Wiede	29.2	9.3	35.1

Diese recht beträchtlichen Differenzen im Analysenbefund beruhen theilweise darauf, dass die von Hofmann und Hiendlmaier dargestellten Salze nicht rein, sondern durch das Ausgangsmaterial, die Chromhydroxydpaste, verunreinigt waren. Theilweise aber rühren sie daher, dass in Folge der grossen Zersetzbarkeit der Ammoniumsalze die üblichen Analysenmethoden hier völlig versagen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1663 und 3405 [1904].

## Darstellungsweise und Eigenschaften der Salze.

Die Schwierigkeit der Reindarstellung derartig sauerstoffreicher Körper, die bisher nur wenig untersucht wurden, besteht darin, dass sie theilweise schon bei Zimmertemperatur äusserst leicht Sauerstoff abgeben und daher im trocknen Zustande garnicht haltbar sind. Dieselben Körper lassen sich jedoch z. B. in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre Wochen lang aufbewahren, ohne dass sie ihr schön krystallinisches Aussehen verlieren oder sich ihre Zusammensetzung ändert. Der Darstellungs-, Reinigungs- und Aufbewahrungsweise muss man also bei diesen Stoffen grössere Beachtung schenken, da sonst die Analysenresultate leicht ein ganz falsches Bild von ihrer Zusammensetzung geben.

Das rothe Ammoniumsalz,  $(\text{NH}_4)_3\text{CrO}_8$ , wurde auf folgende Weise erhalten. Man mischt 75 ccm Wasser mit 50 ccm 25-proc. Ammoniak und 25 ccm 50-proc. Chromsäureanhydridlösung. Diese Lösung kühlt man durch eine Kältemischung soweit ab, bis sich Eis auszuscheiden beginnt. Alsdann werden unter Schütteln tropfenweise 25 ccm 30-proc. Wasserstoffsperoxyd hinzugefügt. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass sich die Lösung nicht über  $0^\circ$  erwärmt, sodass nach Hinzufügen des gesammten Wasserstoffsperoxyds immer noch Eiskrystalle in der Lösung vorhanden sind. Bei der Reaction nimmt die erst rothgelb gefärbte Lösung sehr bald eine schwarzbraune Färbung an. Nach 1—2 Stunden hat sich das gebildete Salz am Boden des Gefässes abgesetzt. Man decantirt, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle an der Saugpumpe ab und schüttelt das Salz mehrmals mit 95-proc. Alkohol aus. Wenn dieser keine Gelbfärbung von gelöster Chromsäure mehr zeigt, werden die Krystalle mit Aether oder auf einem Thonteller oberflächlich getrocknet. Sie werden am besten in einem geschlossenen Präparatengläschen aufbewahrt. Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. des angewandten Wasserstoffsperoxyds.

Die Darstellung des rothen Natrium- und Kalium-Salzes ist der des Ammoniumsalzes analog, nur wird das Natriumsalz mit Eiswasser gewaschen und in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre aufbewahrt, da es sich auch im halbtrocknen Zustande leicht zersetzt. Das Kaliumsalz ist selbst im trocknen Zustande sehr haltbar, kann also im Vacuumexsiccator gehalten werden.

Günstige Ausbeute ergeben folgende Mengenverhältnisse. Rothes Natriumsalz,  $\text{Na}_3\text{CrO}_8$ : 50 ccm Wasser, 25 ccm 50-proc. Chromsäureanhydrid, 50 ccm 25-proc. Natronlauge, 25 ccm 30-proc. Wasserstoffsperoxyd. — Rothes Kaliumsalz,  $\text{K}_3\text{CrO}_8$ : 100 ccm Wasser, 100 ccm 25-proc. Kalilauge, 25 ccm 50-proc. Chromsäureanhydrid, 30 ccm 30-proc. Wasserstoffsperoxyd.

Auch zur Darstellung des blauen Ammonium- und Kalium-Salzes verfährt man in der gleichen Weise; nur kann man diese Salze nicht wiederholt mit Alkohol ausschütteln, da sie in Alkohol, besonders in absolutem, leicht löslich sind. Man wäscht sie daher nur kurze Zeit mit 90-proc. Alkohol aus. Die anzuwendenden Mengenverhältnisse sind die folgenden: Blaues Ammoniumsalz,  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_7$ : 100 ccm Wasser, 5 ccm concentrirte Salzsäure, 10 g Chlorammonium, 10 ccm 50-proc. Chromsäureanhydrid, 25 ccm 30-proc. Wasserstoffsperoxyd. Blaues Kaliumsalz,  $\text{K}_2\text{CrO}_7$ : 25 ccm Wasser, 5 ccm concentrirter Salzsäure, 6 g Chlorkalium, 10 ccm 50-proc. Chromsäureanhydrid, 25 ccm 30-proc. Wasserstoffsperoxyd. Aussehen und chemisches Verhalten dieser Salze hat schon Wiede beschrieben.

Die Eigenschaften der rothen Salze seien im Folgenden kurz angeführt. Das Ammoniumsalz fällt in Gestalt kleiner, rothbrauner, oktaëderähnlicher Kryställchen aus, die doppelbrechend sind und einen schönen, röthlichen Glanz zeigen. Das Natriumsalz bildet rothgelbe, glänzende Blättchen, deren Farbennuance etwas heller als die des Ammoniumsalzes ist. Sie sind ebenfalls doppelbrechend, doch sehr unbeständig und lagern sich im trockenem Zustande sehr bald unter Sauerstoffentwicklung in ein amorphes, hellgelbes Pulver um. Das Kaliumsalz ist noch dunkler gefärbt als das Ammoniumsalz. Die Krystalle sind grösser, ebenfalls oktaëderähnlich und doppelbrechend. 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 pCt. Wasser, so zersetzen sie sich schon bei Zimmertemperatur zu Chromat, wobei der Alkohol zu Aldehyd oxydirt wird. Ist die Lösung sauer, so schreitet der Zerfall bis zum Chromoxydsalze fort. Im kalten Wasser sind alle drei Salze nicht sehr löslich. Die Lösung ist rothbraun gefärbt und bei Gegenwart von freiem Alkali bei Zimmertemperatur tagelang beständig, reducirt sich jedoch beim Kochen unter Sauerstoffentwicklung zu Chromat. Je geringer die Concentration der Hydroxylionen in der Lösung ist, um so schneller erfolgt die Zersetzung. Säuert man die wässrige Lösung an, so entsteht zunächst unter Sauerstoffentwicklung die blaue Färbung der sogenannten Ueberchromsäure. Dieselbe zerfällt sofort unter erneuter Sauerstoffentwicklung direct zu Chromoxydsalz, ohne dass eine intermediäre Bildung von Chromsäure eintritt. Diese Chromisalzlösung giebt bei Zusatz von Wasserstoffsperoxyd von neuem die charakteristische Blaufärbung der Ueberchromsäure — ein Beweis, dass auch bei der Zersetzung in saurer Lösung eine, wenn auch geringe, Menge  $\text{CrO}_4$ -Ionen entstanden ist. Durch Titration des aus saurer Jodkaliumlösung ausgeschiedenen Jods mit Natrium-

thiosulfat wurde diese Chromatmenge bestimmt. Es zeigte sich, dass die bei der Reduction gebildete Chromsäuremenge von der Concentration der zur Zersetzung verwandten Schwefelsäure und der Art der Zersetzung abhängt. Je concentrirter die Säure ist und je langsamer das Salz unter Rühren in die Lösung eingetragen wird, um so geringer ist die bei der Reduction entstehende Chromsäuremenge. Bei schnellem Eintragen in 8-proc. Schwefelsäure waren 17 pCt. zu Chromsäure reducirt worden, während bei langsamen Eintragen in 50-proc. Schwefelsäure das gleiche Präparat nur 3.5 pCt. Chromsäure gebildet hatte. Diese Zahlen beweisen, dass wenn nicht alle, so doch mindestens der grösste Theil der nach der Reduction in saurer Lösung vorhandenen Chromsäuremenge sich erst bei der Zersetzung gebildet hat und nicht als Verunreinigung im Salze enthalten war.

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

1. In neutraler und alkalischer Lösung zu Chromat.
2. in stark saurer Lösung zu Ueberchromsäure, die sich fast augenblicklich grösstentheils zu Chromisalz reducirt.

Das Kaliumsalz giebt beim Erhitzen auf 170° im Verlaufe mehrerer Stunden seinen Sauerstoff langsam ab, indem Kaliumchromat und Kaliumoxyd zurückbleiben. Erhitzt man das Salz auf 178°, so wird die Reactionsgeschwindigkeit derart gesteigert, dass das Salz unter explosionsartiger Verpuffung zu Chromoxyd zerfällt. Das amorphe, aus dem Natriumsalz entstehende, hellgelbe Pulver verwandelt sich bei ca. 110°, das Ammoniumsalz schon bei ca. 40° in das entsprechende Chromat. Bei 115° wurde beim Natriumsalz, bei 50° beim Ammoniumsalz explosionsartige Zersetzung zu Chromoxyd beobachtet. Diese Zahlen gelten nur für die reinen Salze. Ein Kaliumsalz, das auf unbekannte Weise verunreinigt war, zeigte schon bei Zimmertemperatur bei der geringsten Berührung auf dem Thonteller eine ähnlich der bei Jodstickstoff beobachteten, explosionsartige Zersetzung.

Entsprechend der verschiedenen Lage des Umwandlungsintervalles ist das Kaliumsalz das haltbarste der drei dargestellten Salze. Auch nach monatelangem Aufbewahren zeigt es keine Spur von Zersetzung. Das Natriumsalz ist nach einigen Wochen meist merklich zersetzt, während das Ammoniumsalz schon nach 1—2 Tagen eine Abnahme im Sauerstoffgehalt aufweist.

Uebergiesst man die Salze mit concentrirter Schwefelsäure, so findet unter lebhafter Feuererscheinung eine stürmische Reduction zu Chromoxyd statt, das in grünen Flocken im Zimmer zerstäubt. Die gleiche Reaction kann beim Ammoniumsalz auch durch Stoss oder

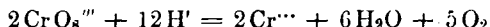
Schlag ausgelöst werden, wobei eine scharfe Detonation erfolgt. Das Natrium- und Kalium-Salz jedoch sind durch Schlag nicht zur Explosion zu bringen.

#### Analyse der Salze.

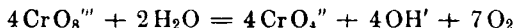
Das Ammonium- und ebenso das Natrium-Salz muss man noch im feuchten Zustande analysiren, da sich diese Salze bereits vor dem völligen Trocknen zu zersetzen beginnen. Nachdem man so das Verhältniss von Chrom zu Sauerstoff und von Chrom zu Alkali ermittelt hat, kann man die Bruttoformel der Salze festlegen, indem man, wie es im Folgenden geschehen ist, nachweist, dass in dem auch im trocknen Zustande beständigen Kaliumsalze kein Wasserstoff mehr vorhanden ist. Da dieses Salz in Darstellung und Zusammensetzung dem Natrium- und Ammonium-Salze völlig analog ist, muss man annehmen, dass auch diese Salze im Molekül keinen Wasserstoff enthalten, sondern dass das Wasser entweder als Krystallwasser gebunden, oder durch Adhäsion festgehalten ist.

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

Hofmann und Hiendlmaier suchten dieses Sauerstoffquantum dadurch zu bestimmen, dass sie die Ammoniumsalze in saure Jodkaliumlösung eintrugen und das hierbei ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titrirten. Wir fanden, dass man auf diese Weise sehr unregelmässige und stets viel zu kleine Werthe erhält, da ein grosser Theil des Sauerstoffs gasförmig entweicht, ohne auf das Jodkalium einzuwirken. Die Sauerstoffbestimmung gelang durch Zersetzung des Salzes in alkalischer Ferrosalzlösung und Rücktitration des nicht oxydirten Ferrosalzes. Doch ist dieses Verfahren, da die ganze Operation zur Vermeidung der oxydirenden Wirkung des Luftsauerstoffs unter Luftabschluss erfolgen muss, recht schwierig und umständlich. Wir bestimmten daher schliesslich die bei der Reduction der Salze frei werdende Sauerstoffmenge gasanalytisch durch Volummessung. Hierzu boten sich zwei Wege. Einmal konnten die Salze in saurer Lösung zersetzt werden, dann zerfielen sie nach der Gleichung:



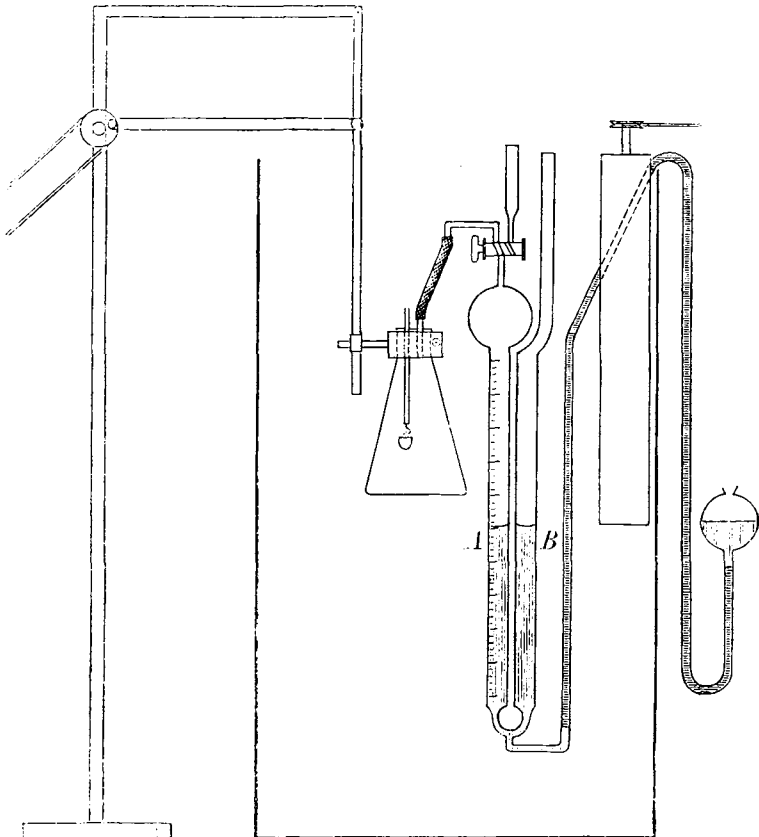
und zweitens in neutraler Lösung, wo die Reduction nach der Gleichung



sich vollzieht. Da aber, wie schon erwähnt, auch bei der Zersetzung in saurer Lösung immer eine geringe Salzmenge zu Chromat reducirt 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 addirt. Auf die Reduction in neutraler Lösung haben wir beim Ammoniumsalze vorläufig verzichten müssen, da zur Absorption des entstehenden Ammoniaks die Apparatur geändert werden muss. Durch Controllversuche überzeugten wir uns, dass bei der Reduction des Natrium- und Kalium-Salzes in alkalischer Lösung keine wägbare Menge Chromisalz entstanden war.

Es sei ausdrücklich betont, dass exacte gasanalytische Messungen unbedingt in einem zuverlässigen Thermostaten ausgeführt werden müssen, denn bei einem Zersetzungsgefäß von 80 ccm Inhalt und einer gemessenen Volumenausdehnung von 20 ccm macht eine Temperaturänderung von  $10^{\circ}$  bereits 2 pCt. Fehler aus. Wir benutzen die folgende Versuchsanordnung.



Das Zersetzungsgefäß und die Messburette, die ähnlich wie beim Lunge-schen Nitrometer angeordnet sind, befinden sich in einem als Thermostat dienenden grossen Accumulatorengeflasse (siehe Figur). Ein Elektromotor treibt gleichzeitig den Turbinenrührer des Thermostaten und schüttelt das Zersetzungsgefäß. Die Messröhre *A* und Vergleichsröhre *B* haben das gleiche Kaliber, wodurch Ablesefehler durch Meniskusdeformation vermieden werden. Die Messröhre ist mit dem Zersetzungsgefäß durch einen längeren, dickwandigen Gummischlauch verbunden, sodass das Zersetzungsgefäß bequem aus dem Thermostaten herausgehoben werden kann. Das mit Substanz gefüllte Eimerchen hängt im Zersetzungsgefäß an einem Platindraht und wird nach erfolgtem Temperaturlausgleich durch Schütteln in die Zersetzungsflüssigkeit geworfen. Die Temperatur ändert sich im Verlaufe der Messung um nicht mehr als 0.02°.

Zu der Zersetzung in saurer Lösung wurde das Zersetzungsgefäß mit 20 ccm 10-procentiger 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.

Bei allen untersuchten Salzen liegen die für den Sauerstoffgehalt analytisch ermittelten Werthe unter den berechneten. Da die Abweichungen jedoch nicht erheblich sind, da es ferner durch die Zersetzlichkeit 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.

#### Ammoniumsalz, $(\text{NH}_4)_3\text{CrO}_8$ .

##### Sauerstoffbestimmung. Zersetzung in saurer Lösung.

g Sbst.	ccm O <sub>2</sub>	red. Barom.	Temp.	ccm Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.0983-n.	pCt. O <sub>2</sub> über Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mittel
0.1250	30.10	738.5	16.4	3.30	33.03	
0.1291	31.90	738.5	16.5	2.25	33.10	
0.1373	32.40	739.1	16.3	3.50	32.37	32.82
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 Werthe als richtig angenommen.



Chrombestimmung.  
I. gewichtsanalytisch.

g Sbst.	g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pCt. 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	

II. titrimetrisch.

g Sbst.	ccm Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.0983 n.	pCt. 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 granulirten Zinks durch 2-proc. 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-procentige Natronlauge zugefügt, das Ammoniak abdestillirt und in der Vorlage von einer abgemessenen Menge titrirter Salzsäure absorhirt. Die nicht verbrauchte Salzsäure wird durch Kalilauge zurücktitrirt. (Indicator Methylorange).

Ammoniakbestimmung.

g Sbst.	ccm HCl	norm.	ccm KOH	norm.	pCt. NH <sub>3</sub>	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<sub>2</sub> (über Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ber. 1:5. Gef. 1:4.86.

Cr:NH<sub>3</sub>. Ber. 1:3. 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 vertheiltem Zustande mit einem indifferenten Stoffe gemischt war, stürmisch unter Entwicklung von Sauerstoff, der einen Theil des Ammoniaks oxydirte. Der Wassergehalt wurde daher stets zu gross gefunden. Dass die Zusammensetzung des Salzes in der That der Formel (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>CrO<sub>3</sub> entspricht und die Substanz nicht etwa noch 1/2 Mol. Wasser enthält, wurde aus der Analogie mit dem Kaliumsalze geschlossen.

Natriumsalz,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Zur Sauerstoffbestimmung wurde das Natriumsalz in feuchtem Zustande analysirt.

## Sauerstoffbestimmung.

## I. In saurer Lösung.

g Sbst.	ccm $\text{O}_2$	red. Barom.	Temp.	ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.0983-norm.	pCt. $\text{O}_2$ über $\text{Cr}_2\text{O}_3$	Mittel
Präp. 1. { (0.2608 0.2621 0.2719	26.30	733.6	13.9	2.90	13.90	13.80
	26.70	733.6	14.2	1.55	13.65	
	25.70	733.6	14.9	5.85	13.85	
II. In neutraler Lösung.					über $\text{Cr}_2\text{O}_3$	
Präp. 2. { (0.3292 0.3270 0.3369	24.70	733.6	13.3		9.73	9.85
	24.95	732.6	13.9		9.84	
	26.10	732.6	14.1		9.98	

## Chrombestimmung.

g Sbst.	ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.0983-norm.	pCt. Cr	Mittel
Präp. 1. { (0.4597 0.2808 0.3835	24.10	8.95	9.00
	14.95	9.09	
	20.15	8.97	
Präp. 2. { (0.5523 0.3318 0.5428	31.05	9.59	9.65
	18.85	9.70	
	30.70	9.65	

Das Verhältniss  $\text{Cr}:\text{O}_2$  ist bei Zersetzung

in saurer Lösung                      in neutraler Lösung

Ber. 1:5

Ber. 1:3.5

Gef. 1:4.99

Gef. 1:3.33

Da sich das Verhältniss von Chrom zu Natrium beim Trocknen des Salzes nicht ändern kann, so wurde dieses Verhältniss in dem im Vacuum-Exsiccator getrockneten Salze bestimmt.

## Chrombestimmung.

## I. gewichtsanalytisch.

g Sbst.	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	pCt. Cr	Mittel
0.1640	0.0502	20.97	21.05
0.2854	0.0890	21.36	
0.1381	0.0421	20.89	
0.2253	0.0686	20.85	
0.1287	0.0397	21.13	
0.2331	0.0719	21.12	

## II. titrimetrisch.

g Subst.	ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1003-norm.	pCt. Cr	Mittel
0.1622	18.35	20.31	20.67
0.1352	16.28	20.98	
0.1033	12.29	20.73	

Der titrimetrisch ermittelte Werth ist wiederum als richtig angenommen.

## Natriumbestimmung.

g Subst.	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	pCt. Na	Mittel
0.2854	0.2427	27.58	27.94
0.3018	0.2604	27.98	
0.4275	0.3726	28.27	

## Sauerstoffbestimmung in saurer Lösung.

g Subst.	ccm $\text{O}_2$	Temp.	red. Barom.	pCt. $\text{O}_2$	Mittel
0.0599	13.3	16.5°	747.0	29.2	28.6
0.0699	14.5	16.5°	747.0	27.3	
0.0720	16.1	16.5°	747.0	29.3	

Cr: Na.

Ber. 1:3. Gef. 1:3.06.

Cr:  $\text{O}_2$  (über  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Ber. 1:5. Gef. 1:4.51.

Das Verhältniss von Chrom zu Sauerstoff zeigt, dass beim Trocknen des Salzes eine Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung erfolgt ist. Beim Uebergiessen des feuchten Salzes mit Alkohol kann man die lebhaftere Sauerstoffentwicklung bei der Umwandlung der rothbraunen Kryställchen zu dem gelben Pulver direct beobachten.

Ob in dem gelben, amorphen Pulver eine einheitliche Verbindung der Zusammensetzung

$\text{Na}_3\text{HCrO}_8$ . Ber. Cr 20.8, Na 27.6,  $\text{O}_2$  (über  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 28.7.

Gef. » 20.7, » 27.9, » 28.6

vorliegt, halten wir noch nicht für sichergestellt.

Kaliumsalz,  $\text{K}_3\text{CrO}_8$ .

## Sauerstoffbestimmung. I. In saurer Lösung.

g Subst.	ccm $\text{O}_2$	red. Bar.	Temp.	ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.0983-norm.	pCt. $\text{O}_2$ über $\text{Cr}_2\text{O}_3$	
0.1590	30.90	735.4	14.2	2.05	26.14	Mittel 26.09 Ber. 26.90
0.1123	21.65	735.4	14.3	1.35	25.87	
0.1658	30.45	735.0	15.2	5.50	26.26	

II. In neutraler Lösung. über  $\text{CrO}_3$ 

0.1632	22.95	733.8	15.2	—	18.04	Mittel 18.16 Ber. 18.82
0.1491	21.30	725.7	13.6	—	18.28	

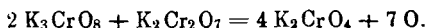
## Chrombestimmung.

g Sbst.	ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.0983-norm.	pCt. Cr	
0.2430	24.20	16.98	Mittel 17.12
0.3058	30.90	17.25	Ber. 17.52

## Kaliumbestimmung.

g Sbst.	$\text{K}_2\text{SO}_4$	pCt. K	
0.3010	0.2616	39.02	Mittel 39.11
0.3000	0.2610	39.20	Ber. 39.47

*Wasserbestimmung.* — Das Salz wurde in einem Verbrennungsrohr mit etwa der 100-fachen Menge fein pulverisirtem und getrocknetem Kaliumbichromat gemischt und im Trockenschrank eine Stunde auf  $250^\circ$  erhitzt, wobei trockne Luft durch die Röhre geleitet wurde. Hierbei zersetzt sich das Salz nach der Gleichung



Die entweichende Feuchtigkeit wurde in einem gewogenen Chlorcalciumrohre aufgefangen.

g Sbst.	g Wasser	pCt. Wasser	Mittel
0.8932	0.0039	0.44	0.50
1.0012	0.0049	0.49	
1.0461	0.0059	0.56	

$\frac{1}{2}$  Molekül Wasser hätte 3.3 pCt. gegeben. Das Kaliumsalz enthält somit keinen Wasserstoff.

Schliesslich seien zum Vergleiche einige Analysen der genau nach der Hofmann'schen Vorschrift dargestellten Ammoniumsalze angeführt. Das rothe Ammoniumsalz wurde aus Ammoniumbichromat hergestellt, da die aus Chromhydroxydpaste erhaltenen Salze einen um mehrere Procent zu hohen Chromwerth ergeben, der keine stöchiometrische Beziehung zu dem im Salze enthaltenen Ammonium besitzt und sich so schon äusserlich als durch Verunreinigung entstanden erweist. Unter »berechnet« befinden sich im Folgenden zunächst die nach den von uns aufgestellten Formeln, dahinter in Klammern die aus dem von Hofmann angegebenen Formeln berechneten Werthe.

**Rothes Ammoniumsalz.**

Sauerstoffbestimmung in saurer Lösung.

g Sbst.	ccm O <sub>2</sub>	red. Bar.	Temp.	ccm Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.0983-norm.	pCt. O <sub>2</sub> über Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mittel	ber.
0.1430	33.85	744.3	16.1	3.00	32.38	32.40	34.17 (30.38)
0.1245	29.50	744.3	16.2	2.26	32.42		

Chrombestimmung, gewichtsanalytisch.

g Sbst.	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pCt. Cr	Mittel	ber.
0.1999	0.0681	23.33	23.13	22.24 (28.27)
0.2003	0.0671	22.94		

Ammoniakbestimmung.

g Sbst.	ccm HCl 0.525-norm.	ccm KOH 0.427-norm.	pCt. NH <sub>3</sub>	Mittel	ber.
1.0045	30.00	7.60	21.22	21.33	21.82 (18.52)
0.9944	30.00	7.60	21.44		

**Blaues Ammoniumsalz.**

Sauerstoffbestimmung in saurer Lösung.

g Sbst.	ccm O <sub>2</sub>	red. Bar.	Temp.	ccm Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.0983-norm.	pCt. O <sub>2</sub> über Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mittel	ber.
0.1091	28.75	744.5	16.0	0.10	34.25	34.74	34.76 (33.53)
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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pCt. Cr	Mittel
0.2001	0.0842	28.82	28.84
0.2019	0.0850	28.86	

II. titrimetrisch.

g Sbst.	ccm Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.0983-norm.	pCt. Cr	Mittel	ber.
0.1544	25.45	28.13	28.11	28.30 (31.11)
0.1571	26.00	28.25		
0.2012	33.15	28.09		
0.2025	33.20	27.97		

## Ammoniakbestimmung.

g Subst.	ccm HCl 0.525-norm.	ccm KOH 0.427-norm.	pCt. NH <sub>3</sub>	Mittel	ber.
0.9984	30.0	24.05	9.36	9.37	9.25
1.3355	25.05	13.60	9.38		(10.21)

Hiermit ist bewiesen, dass das von Hofmann erhaltene rothe Ammoniumsalz mit dem von uns beschriebenen und das blaue Ammoniumsalz mit dem von Wiede dargestellten identisch sind. Eine eingehende Besprechung der blauen, sich von der Oxydationsstufe Cr<sub>2</sub>O<sub>11</sub> ableitenden Verbindungen wird später erfolgen.

Einen weiteren Beweis dafür, dass Hofmann und Hiendlmaier in dem von ihnen dargestellten rothen und blauen Ammoniumsalze die Salze zweier verschiedener Oxydationsstufen und nicht, wie sie meinten, ein neutrales und ein saures Salz dargestellt haben, liefert folgender qualitativer Versuch. Das rothe Ammoniumsalz ist in concentrirtem Ammoniak schwer löslich, die Lösung ist in der Kälte sehr beständig. Uebergießt man das blaue Salz mit concentrirtem Ammoniak, so müsste, wenn es wirklich ein saures Salz wäre, das neutrale entstehen, und dieses je nach den Mengenverhältnissen entweder ausfallen oder wenigstens die ihm charakteristische dunkelrothe Lösung geben. Dem ist aber nicht so. Beim Uebergiessen des blauen Ammoniumsalzes mit concentrirtem Ammoniak erfolgt eine stürmische Gasentwicklung, und es bleibt die hellgelbe Lösung von Ammoniumchromat zurück.

Damit werden natürlich auch alle Betrachtungen, die Hofmann und Hiendlmaier über die Werthigkeit des Chroms und die Constitution seiner höheren Oxydationsproducte angestellt haben, hinfällig. Wir vermeiden es, aus den wenigen, bisher dargestellten Verbindungen schon heute allgemeine Hypothesen über den Aufbau dieser Körper aufzustellen. Hierzu muss man vor allem die Zusammensetzung der Ueberchromsäure ermitteln. Wiede schreibt ihr die Formel HCrO<sub>5</sub> zu, da es ihm gelungen ist, Salze einer hypothetischen Säure obiger Zusammensetzung zu isoliren. Durch die vorliegende Arbeit ist aber bewiesen, dass es zahlreiche höhere Oxydationsstufen des Chroms gibt. Damit fällt der einzige bindende Schluss, der Wiede zur Aufstellung obiger Formel führte. In der That erweist sich, wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden soll, auch die von Wiede für die Ueberchromsäure aufgestellte Formel HCrO<sub>5</sub> revisionsbedürftig.