

615. E. H. Riesenfeld: Höhere Oxydationsprodukte des Chroms.

5. Mitteilung: Über Perchromate.

[Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium (Philosophische Abteilung) Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1908.)

Wie in der vorigen Mitteilung¹⁾ gezeigt wurde, zerfallen die höheren Oxydationsprodukte des Chroms in zwei Klassen, in die Chromtetroxyd-Derivate und die eigentlichen Perchromate. Unter den Perchromaten sind wieder zu unterscheiden:

1. Die Salze der Perchromsäure HCrO_5 , die wegen ihrer bläulichen Farbe auch »blaue Perchromate«²⁾ und

2. die Salze der Perchromsäure H_2CrO_6 , die wegen ihrer rotbraunen Farbe »rote Perchromate« genannt wurden.

Die Säure HCrO_5 , die Chrom-mono-hydro-pentoxypersäure, soll im Folgenden kurz als Chrompentapensäure, die Säure H_2CrO_6 , die Chrom-tri-hydro-octoxypersäure, soll kurz als Chromoctopärsäure bezeichnet werden.

Die von Hofmann und Hiendlmaier³⁾ beschriebenen neutralen und sauren Salze einer Überchromsäure H_2CrO_6 existieren, wie früher von mir nachgewiesen wurde⁴⁾, nicht, und sind daher aus der Literatur zu streichen.

Im Folgenden sind einige weitere Beobachtungen über Perchromate zusammengestellt, die zum erstenmal einen Anhaltspunkt für die Konstitution dieser bisher noch wenig untersuchten Körperklasse geben.

Von den roten Perchromaten war bisher nur das Natriumsalz in zwei Formen dargestellt worden, einer krystallwasserhaltigen, unbeständigen und einer krystallwasserfreien, beständigen Form. Es gelang nunmehr, auch bei dem roten Kaliumperchromat neben der schon früher bekannten krystallwasserfreien eine krystallwasserhaltige Form zu finden, die wie das entsprechende Natriumsalz schon beim Trocknen auf dem Tonteller an der Luft und noch rascher beim Übergießen mit Alkohol oder Äther ihr Krystallwasser abgibt.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 3536 [1908].

²⁾ Die Salze der Überchromsäure H_2CrO_7 , z. B. KH_2CrO_7 , die ebenfalls bläulich gefärbt sind und sich durchaus wie neutrale Salze verhalten, werden wohl am einfachsten auch als Salze der Chrompentapensäure aufgefaßt, also $\text{KCrO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$ usw. geschrieben.

³⁾ Diese Berichte **37**, 1663, 3405 [1904].

⁴⁾ Diese Berichte **37**, 1885 [1904].

Zur Ermittlung der Konstitutionsformel wurde zunächst das Molekulargewicht der wichtigsten überchromsauren Salze bestimmt. Das Molekulargewicht des blauen Pyridinperchromats $C_5H_5N, HCrO_5$ hatte schon Wiede ermittelt und das dieser Formel entsprechende einfache Molekulargewicht gefunden. Diese Beobachtung ist von Kutsch¹⁾ wiederholt und bestätigt worden.

Ferner wurden die Molekulargewichte des roten Kalium- und Ammoniumperchromats, K_2CrO_5 und $(NH_4)_2CrO_5$, durch Messung der Gefrierpunkterniedrigung und Leitfähigkeit der wäßrigen Lösung ermittelt. Sie erwiesen sich als einfach molekular, sind gute Leiter der Elektrizität und in dem Grade in Ionen gespalten, wie es bei neutralen Salzen schwacher, mehrbasischer Säuren der Fall zu sein pflegt. Damit ist auch erwiesen, daß die Verbindung $(NH_4)_2CrO_5$, wie es die Analogie mit dem entsprechenden Kalium- und Natriumsalz erwarten ließ, ein typisches Ammoniumsalz und nicht etwa ein Triamin darstellt.

Da also die Salze der Chromoctopersäure monomolekular sind, so ist zu erwarten, daß auch der freien Säure das einfache Molekulargewicht zukommt. Eine direkte Bestätigung durch Bestimmung des Molekulargewichts ließ sich aber nicht erbringen, da die Säure zu leicht zersetzlich ist. Sie zerfällt in wäßriger Lösung momentan und auch in ätherischer nach kurzer Zeit in Chromisalz und Sauerstoff. Aus der Reaktionsordnung der Zersetzung kann aber indirekt auf die Molekulargröße geschlossen werden. In wäßriger Lösung verläuft die Zersetzung unmeßbar schnell; dagegen gelang es, sie in einem Gemisch von Äther, Eisessig und Wasser messend zu verfolgen. Dabei zeigte sich ein monomolekularer Reaktionsverlauf²⁾. Das deutet auf ein einfaches Molekulargewicht der freien Säure hin, kann aber keineswegs als einwandfreier Beweis angesehen werden. Denn es ist einmal möglich, daß die Reaktion in mehreren Stufen verläuft, und daß die gemessene Reaktion nicht die erste Reaktionsstufe, sondern eine spätere, langsamer verlaufende darstellt. Ferner besteht aber auch die Möglichkeit, daß bei diesen Versuchen, bei denen die Geschwindigkeit bestimmt wurde, mit der Sauerstoff aus der Lösung gasförmig entweicht, gar keine Reaktionsgeschwindigkeit, sondern nur die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt wurde, mit der der Sauerstoff aus dem Inneren der Lösung zu den Inhomogenitätsstellen hin diffundiert, an denen die Bläschenbildung erfolgt, von denen aus sich also der Sauerstoff gasförmig entwickelt.

¹⁾ Dissertation, Freiburg i. Br., 1907.

²⁾ Hermann Ohl, Dissertation Freiburg i. Br., 1906.

Es wurde nun versucht, das elektrochemische Äquivalent des Chroms in den roten Perchromaten direkt zu bestimmen, ähnlich wie Hittorf¹⁾ die elektrochemische Wertigkeit des Chroms in den Chromaten ermittelt hatte.

Elektrolysiert man eine wäßrige Natriumsuperoxydlösung, wobei als Anode ein Stück metallisches Chrom dient und die Einwirkung des kathodisch abgeschiedenen Wasserstoffs auf die Anodenlösung ausgeschlossen ist, so beobachtet man, daß sich die Lösung allmählich rotbraun färbt. Die analytische Untersuchung der Lösung zeigt, daß sie kein Chromat, sondern nur rotes Perchromat enthält, daß also unter diesen Bedingungen Chrom unter Perchromatbildung in Lösung geht. Vergleicht man die Gewichtsabnahme der Chromanode mit der gleichzeitig durch den Strom im Silbercoulometer abgeschiedenen Silbermenge, so findet man, daß für 1 Atom Chrom 6 Atome Silber abgeschieden werden.

Der erste Versuch der folgenden Tabelle enthält einen Kontrollversuch mit Natronlauge. Es wurden für 1 Chrom etwas weniger als 6 Äquivalente Silber abgeschieden, was schon Hittorf gefunden hat und einem geringen Eisengehalt der Chromelektrode zuschreibt. Der zweite Versuch zeigt, daß bei geringer Stromstärke keine Auflösung des Chroms, sondern nur Sauerstoffentwicklung stattfindet. Für den letzten Versuch diente ein anderes Chromstück mit viermal größerer Oberfläche als Anode.

Elektrolyt	Stromstärke Amp.	Ag-Voltam. g	Cr-Elektrode g	Äquivalente Ag
NaOH 15 %	0.020	1.3323	0.1122	5.73
Na ₂ O ₂ 5 »	0.009	0.8576	0.0009	—
» 9 »	0.040	0.4673	0.0342	6.60
» 5 »	0.093	0.9021	0.0723	6.02
» 5 »	0.093	0.7539	0.0645	5.64

Diese Versuche beweisen aber durchaus nicht, daß das Chrom in den Perchromaten elektrochemisch 6-wertig ist. Es ist auch möglich, daß das Chrom primär als Chromat in Lösung geht, und daß dann erst dieses mit dem Natriumsuperoxyd der Lösung Perchromat bildet. Gegen die 6-Wertigkeit des Chroms in den Perchromaten spricht vor allem, daß überhaupt, so lange man das Kalium als 1- und den Sauerstoff als 2-wertig ansieht, Konstitutionsformeln für die Perchromate nur unter der Annahme von ungeradwertigem Chrom konstruiert werden können. Daß der Sauerstoff auch in den Perchromaten nicht elektrochemisch einwertig ist, erweist der Vergleich der Peroxyde des Chroms mit

¹⁾ Ztschr. f. Elektrochem. 4, 483 [1898].

denen der anderen Elemente. Man kann die Peroxydverbindungen, je nachdem, ob sie aus Wasserstoffsperoxyd entstehen und Wasserstoffsperoxyd abzuspalten imstande sind oder nicht, in 2 Gruppen einteilen, die Schönbein¹⁾ als Antozonide und Ozonide bezeichnete. Zur ersten Gruppe gehören die Alkali- und Erdalkalisperoxyde, die Carosche Säure, die aus Wasserstoffsperoxyd darstellbaren Überkohlenensäuren und andere. Zur zweiten Gruppe sind außer den Superoxyden des Mangans, Bleis, der Übermangansäure usw. auch die bisher nur elektrochemisch herstellbare Überschwefel- und Überkohlenensäure²⁾ zu zählen, die direkt kein Wasserstoffsperoxyd abspalten und daher auch nicht mit Permanganat reagieren.

Der Vergleich im chemischen Verhalten und in der Zusammensetzung der Antozonide führte Moritz Traube³⁾ zu der Annahme, daß diese Verbindungen »ungespaltene Sauerstoffmoleküle« enthalten, und er hat sie daher als Holoxyde bezeichnet. Der Superoxyd-Sauerstoff ist also in diesen Verbindungen nie als 1-wertige O-Gruppe, sondern stets als 2-wertige O₂-Gruppe enthalten.

Daß auch die Perchromate zu den Antozoniden gehören, ist dadurch erwiesen, daß sie alle charakteristischen Reaktionen der Antozonide zeigen, also vor allem mit Wasserstoffsperoxyd dargestellt werden können und bei ihrer Zersetzung wieder Wasserstoffsperoxyd abspalten. Obwohl das Wasserstoffsperoxyd unter den Endprodukten der Zersetzung nicht aufgefunden werden kann, konnte doch die intermediäre Bildung von Wasserstoffsperoxyd durch die Reduktion von alkalischer Goldchlorid- und Permanganatlösung, zwei typische »Wasserstoffsperoxyd-Reaktionen«, bewiesen werden.

Unter der Voraussetzung, daß aller Sauerstoff in den Perchromaten nur elektrochemisch 2-wertige O- bzw. O₂-Gruppen bildet und

¹⁾ Ztschr. f. prakt. Chem. [1] 77, 138 [1859].

²⁾ Moritz Traube (diese Berichte 22, 1523 [1889]) hat die Überschwefelsäure den Antozoniden zugezählt, indem er ihre Reaktionen zum Teil mit denen des Sulfurylholoxyds, der später von Caro von neuem aufgefundenen und nach ihm benannten Säure verwechselte. Baeyer und Villiger haben zum ersten Male die Unterschiede im Verhalten der Caroschen Säure, der Überschwefelsäure und des Wasserstoffsperoxyds klargestellt, haben aber darauf, daß die Überschwefelsäure vorwiegend ozonide, Wasserstoffsperoxyd und Carosche Säure hingegen vorwiegend antozonide Eigenschaften haben, nicht hingewiesen, sondern alle drei Verbindungen als Antozonide aufgefaßt. Das Gleiche hat Bodländer (Langsame Verbrennung, S. 463) mit der Überkohlenensäure getan. Auf diese charakteristischen Unterschiede im Verhalten der verschiedenen Übersäuren des Schwefels und des Kohlenstoffs soll an anderer Stelle ausführlich zurückgekommen werden.

³⁾ Diese Berichte 26, 1481 [1894].

daß das Chrom in den Perchromaten nicht eine niedrigere Wertigkeit als in den Chromaten besitzt, in denen es 6-wertig ist³⁾, folgt, daß es in der Chrompentapersäure, deren Anhydrid Cr_2O_5 ist, entweder 7- oder 9-wertig und in der Chromoctopersäure, deren Anhydrid Cr_2O_{11} ist, entweder 7-, 9-, 11- oder 13-wertig ist. Die höchsten Wertigkeitsstufen sind in beiden Fällen ausgeschlossen, da, wie erwähnt, die Perchromate Holoxyd-Eigenschaften besitzen, also ein Teil des Sauerstoffs in ihnen elektrochemisch 2-wertige O_2 -Gruppen bildet. Es wurde nun versucht, die Zahl der Holoxyd-Sauerstoffgruppen in den Perchromaten aus der Menge Wasserstoffsuperoxyd, die bei der Zersetzung der Perchromate in Gegenwart von Permanganat abgespalten wird, zu bestimmen, ähnlich wie dieses in der vorigen Mitteilung an den Chromtetroxyd-Derivaten geschah.

Bei den blauen Perchromaten war dies freilich nicht möglich. Ebenso wie alkalische Goldchloridlösung wurde auch Permanganat in saurer wie alkalischer Lösung nur spurenweise reduziert. Die Zersetzung der blauen Perchromate erfolgt so stürmisch, daß das intermediär abgespaltene Wasserstoffsuperoxyd keine Zeit findet, mit dem Permanganat zu reagieren.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß zu der abgemessenen Menge Permanganat die in der folgenden Tabelle verzeichneten Mengen Natronlauge oder Schwefelsäure hinzugegeben wurden. In diese Lösung wurde die abgewogene Menge Pyridinperchromat eingetragen. Die Reaktion verlief sehr rasch. Die Lösung wurde darauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Jodkalium versetzt und mit Thiosulfat ausitiert. In der letzten Spalte der folgenden Tabelle ist die Anzahl Äquivalente Permanganat berechnet, die für ein Molekül Pyridinsalz reduziert wurde. Das negative Vorzeichen bedeutet, daß nicht nur die der angewandten Menge Permanganat entsprechende Menge Thiosulfat verbraucht wurde, sondern daß die Lösung noch die angegebene Anzahl Äquivalente Jod mehr auszuschleiden vermochte.

Substanz g	10 % H_2SO_4 ccm	10 % NaOH ccm	0.1038-n. KMnO_4 ccm	0.1187-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	Äquiv. O_2
0.1415	10	—	49.38	38.09	0.90
0.2979	2	—	98.20	76.74	0.77
0.2899	—	—	96.05	81.63	0.20
0.2370	—	2	47.87	68.50	— 2.82
0.1566	—	10	49.54	60.46	— 2.74
0.1770	—	50	49.66	62.04	— 2.64

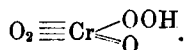
In alkalischer Lösung werden fast 3 Äquivalente Jod mehr ausgeschieden, als der angewandten Menge Permanganat entspricht. Es

³⁾ Diese Berichte 41, 3541 [1908].

rührt das daher, daß das blaue Pyridinperchromat $C_5H_5N, HCrO_5$; das für diese Versuche diente, ohne auf das Permanganat direkt einzuwirken, zu Sauerstoff und Chromat zerfiel. Die 3 Äquivalente Jod werden also bei der Reduktion von 1 Mol. Chromat zu Chromisalz ausgeschieden. Daß die ausgeschiedene Jodmenge etwas geringer als 3 ist, und zwar um so mehr, je stärker alkalisch die Lösung ist, rührt wahrscheinlich von einer geringen Einwirkung des Permanganats auf das Pyridin her.

In saurer Lösung werden pro 1 Mol. Pyridinsalz weniger als 1 Äquivalent Permanganat reduziert, und zwar wächst die reduzierte Menge auch hier mit der H^+ -Konzentration der Lösung. Es ist daher wahrscheinlich, daß ein Teil des Permanganats nicht vom Perchromat, sondern vom Pyridin reduziert wird. Eine Wiederholung der Versuche mit einem der blauen Alkaliperchromate hätte, da diese noch viel zersetzlicher sind als das Pyridinperchromat, nur eine noch geringere Einwirkung des Permanganats zeigen können.

Einen Schluß auf die Zahl der 2-wertigen O_2 -Gruppen in der Chrompentapersäure gestatten also diese Versuche nicht. Da aber die antozoniden Eigenschaften der blauen Perchromate zeigen, daß sie zum mindesten 1 O_2 -Gruppe enthalten, und das Vorhandensein von 2 O_2 -Gruppen ausgeschlossen ist, da sonst das Chrom 5-wertig sein würde, so bleibt nur noch übrig, daß die blauen Perchromate eine 2-wertige O_2 -Gruppe besitzen, daß das Chrom also in ihnen 7-wertig ist. Daraus folgt für die Chrompentapersäure die Formel



Bei den roten Perchromaten ließ sich die Zahl der O_2 -Gruppen wieder direkt bestimmen. In stark saurer Lösung findet zwar keine Einwirkung von Perchromat auf Permanganat statt:

Die Versuche werden mit rotem Kaliumperchromat angestellt. An der Stelle, an der das Kaliumsalz in die saure Permanganatlösung hineinfällt, beobachtet man eine von freier Überchromsäure herrührende Blaufärbung und sehr lebhaftes Sauerstoff-Entwickeln. Dabei zerfällt das Perchromat genau so, wie bei Abwesenheit von Permanganat in Chromoxydsalz und Sauerstoff, denn die Rücktitration mit Jodkalium und Thiosulfat zeigt, daß das Permanganat völlig unverändert ist.

0.2844 g K_2CrO_8 , 10 ccm konz. H_2SO_4 , 49.57 ccm 0.1437-n $KMnO_4$.

Rücktitration: 61.94 ccm 0.1150-n $Na_2S_2O_3 = 49.56$ ccm $KMnO_4$,

in ganz schwach saurer Lösung jedoch wird schon ein Teil des Permanganats vom Perchromat reduziert, und die reduzierte Menge wächst noch, je stärker die Alkalität der Lösung wird.

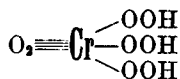
Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt. Zu einer Mischung der in der folgenden Tabelle verzeichneten Mengen von Schwefelsäure oder

Natronlauge mit Permanganat wurde die abgewogene Menge festes Kaliumperchromat hinzugegeben. Die Reaktion beginnt sofort und ist nach einigen Minuten oder Stunden beendet. Je stärker die Alkalität der Lösung wird, um so mehr wächst zunächst die Reaktionsgeschwindigkeit. Sie erreicht aber bei etwa 10 % Natronlauge ein Maximum und nimmt dann sehr rasch ab. In stark alkalischer Lösung findet auch im Verlauf mehrerer Tage keine Einwirkung auf das Permanganat mehr statt; der größte Teil des Perchromats bleibt ungelöst.

Die Lösung wurde mehrere Stunden verschlossen stehen gelassen, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das überschüssige Permanganat mit Jodkalium und Thiosulfat zurücktitriert. In der letzten Spalte der folgenden Tabelle sind die Anzahl Äquivalente Permanganat angegeben, die für 1 Mol. Perchromat reduziert werden.

Substanz g	Na OH		H ₂ O ccm	0.1038-n KMnO ₄ ccm	0.1187-n Na ₂ S ₂ O ₃ ccm	Äquiv. O ₂
	ccm	%				
0.0558	1)	1)	50	49.42	41.20	1.27
0.0945	2	10	50	49.84	41.14	3.79
0.0848	10	10	50	49.67	40.87	4.06
0.0868	5	50	50	49.20	39.70	4.35
0.0523	20	50	50	49.31	39.91	5.16
0.0880	25	50	20	49.61	38.27	5.04
0.1568	50	50	100	97.62	75.17	5.29
0.1847	100	50	200	99.21	73.63	5.50

Würde das Perchromat quantitativ in Chromisalz und Wasserstoff-superoxyd zerfallen, so müßten 7 Äquivalente Permanganat verbraucht werden. Die Versuche zeigen, daß im Maximum 5.5 Äquivalente, also stets weniger als 6 Äquivalente Permanganat reduziert werden. Dadurch ist erwiesen, daß 1 Mol. der roten Perchromate bis zu 3 Mol. Wasserstoffsuperoxyd abspalten kann. Der Rest des Peroxyd-Sauerstoffs aber entweicht ohne Einwirkung auf Permanganat, also wahrscheinlich gasförmig. Aus der Annahme, daß in den Perchromaten so viele elektrochemisch zweiwertige O₂-Gruppen vorhanden sind, als sich Mole Wasserstoffsuperoxyd bilden können, folgt, daß die Chromoctopersäure zum mindesten 3 zweiwertige O₂-Gruppen besitzt. Vier O₂-Gruppen sind aber ausgeschlossen, da das Chrom sonst fünfwertig sein müßte. Die Konstitutionsformel der Chromoctopersäure ist daher am einfachsten folgendermaßen zu schreiben:



Das Chrom ist also in den roten wie in den blauen Perchromaten als elektrochemisch 7-wertig zu betrachten.

1) Bei diesem Versuch wurde keine Natronlauge, sondern 1 ccm 10-prozentige Schwefelsäure hinzugefügt.

Experimenteller Teil.

Darstellung des wasserhaltigen roten Kaliumperchromates, $K_2Cr_2O_7 + xH_2O$.

Eine Mischung von 20 ccm 25-prozentiger Cyankaliumlösung mit 10 ccm 50-prozentiger Chromsäurelösung werden in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung zu einem Brei erstarren gelassen. Hierzu werden unter ständigem Umschwenken langsam 5 ccm 30-prozentiges Wasserstoffsperoxyd hinzugegeben. Dabei wird sorgfältig darauf geachtet, daß das Gemisch nie völlig auftaut. Nach beendeter Einwirkung wird der Brei noch 2 Stunden in Eispackung stehen gelassen, so daß die Lösung weder vollkommen erstarrt, noch vollständig auftaut. Dann wird die Lösung aus der Eispackung entfernt und kurz, nachdem die letzten Eisstücke aufgetaut sind, rasch abfiltriert. Das zuerst ausgefallene Salz ist spurenweise mit Cyankalium verunreinigt und muß daher umkrystallisiert werden. Hierzu schüttelt man das Salz bis zur Sättigung mit Wasser von etwa 15°, worin es einigermaßen löslich ist. Durch Abkühlen auf 0° krystallisiert das Salz von neuem aus. Da es beim Übergießen mit Alkohol oder Äther das Krystallwasser verliert, darf es nicht ausgewaschen, sondern muß an dem Saugtrichter zur Trockne abgesaugt werden. Dann wird es auf einen Tonteller schnell abgepreßt und in einem verschlossenen Gläschen aufgehoben. Die Krystalle sind etwas heller und durchsichtiger, als die des gewöhnlichen Kaliumperchromates. Es sind nicht Prismen wie bei diesem Salze, sondern rhombische Platten, deren spitzer Winkel ca. 45° beträgt. Sie zeigen keinen merklichen Pleochroismus, im polarisierten Licht zeigen sie parallel zur kurzen Kante Auslöschung. Beim Liegen an der Luft oder im Chlorcalcium-Exsiccator verlieren sie sehr rasch ihr Krystallwasser und gehen dann in das wasserfreie Kaliumperchromat über. Der Krystallwassergehalt konnte nicht bestimmt werden, da die Krystalle sich nicht ohne Verlust an Krystallwasser vollständig trocknen ließen.

Aus Kaliumchromat und Wasserstoffsperoxyd oder wechselnden Mengenverhältnissen von Kaliumchromat und Kalilauge konnte das Salz nicht dargestellt werden. Obwohl es vollkommen cyanfrei ist, konnte es bisher doch nur aus cyankaliumhaltiger Lösung gewonnen werden. Es erinnert das daran, daß auch wasserhaltiges Kaliumchromat bisher nur aus cyankaliumhaltiger Lösung dargestellt werden konnte¹⁾. Die Rolle, die das Cyan dabei spielt, ist bisher noch nicht aufgeklärt.

¹⁾ Wesch, Dissertation, Freiburg i./B. 1909.

Molekulargewichtsbestimmung der roten Perchromate.

1. Kaliumperchromat¹⁾.

Da das Salz in Wasser bei 0°, wenn auch nicht stark, so doch hinreichend löslich und sehr beständig ist, so wurde das Molekulargewicht aus der Gefrierpunkterniedrigung nach der Beckmannschen Methode bestimmt. In der folgenden Tabelle, in der die Resultate dieser Beobachtung zusammengestellt sind, ist hinter den Gefrierpunkt in Klammern die Anzahl der Einzelbeobachtungen angegeben, aus denen der angeführte Mittelwert gebildet wurde. Die einzelnen Messungen weichen im Maximum um 0.003° vom Mittelwerte ab.

Lösungsmittel	Substanz	Gefrierpunkt	Depression	Mol.-Gew. Gef.
g	g			
20.00	0.0318	3.355 (3)	0.043	68.41
	0.0451	3.312 (2)		
20.00		3.305 (2)	0.051	81.81
		3.357 (2)		
	0.0173	3.331 (2)		
	0.0451	3.304 (2)	0.026	61.55
			0.053	78.72

Für vollkommene Dissoziation des Salzes berechnet sich der Wert 74.39. Die Bestimmungen zeigen also, daß das Salz in verdünnter wäßriger Lösung weitgehend dissoziiert ist. Ein indifferentes, nichtdissoziierendes Lösungsmittel, in dem das Salz eine für Molekulargewichtsbestimmungen hinreichende Löslichkeit besitzt, konnte nicht gefunden werden.

Es wurde ferner die elektrische Leitfähigkeit des Salzes gemessen. Das Leitfähigkeitsgefäß nach Cantor²⁾ befand sich in einem Thermostaten, dessen Temperatur auf 0° konstant gehalten wurde. Da sich die Lösung aber auch bei dieser Temperatur in Berührung mit platinieren Platin-Elektroden zu schnell zersetzte, so mußte mit unplatinieren Elektroden gemessen werden. Um die Polarisierung dennoch nach Möglichkeit auszuschalten, habe ich die Elektroden möglichst groß gewählt.

Zur Bestimmung der Widerstandskapazität des Gefäßes wurde eine gesättigte Gipslösung benutzt, sie wurde zu 0.2801 gefunden. Die spezifische Leitfähigkeit des zu diesen Messungen benutzten Wassers betrug $7.1 \cdot 10^{-6}$.

In der folgenden Tabelle bedeutet

φ die Verdünnung = ccm/g-Mol.,

W den gemessenen Widerstand in Ohm. Die angeführten Zahlen sind die Mittelwerte von je 6 Einzelmessungen,

¹⁾ Diese Messungen wurden von Hrn. William A. Kutsch ausgeführt. Näheres siehe Dissertation. Freiburg i./Br. 1907.

²⁾ Ztschr. f. Elektrochem. 9, 922 [1903].

κ die gemessene Leitfähigkeit, von der zur Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit noch die Leitfähigkeit des Wassers abgezogen werden muß,
 Λ das Äquivalentleitvermögen.

φ	W	κ	Λ	Mittel
99 180	406.4	0.0006891	67.64	69.28
	391.8	0.0007147	70.18	
	406.9	0.0006883	67.56	
	384.5	0.0007285	71.76	
198 400	743.1	0.0003770	73.38	75.12
	705.3	0.0003971	77.36	
	728.5	0.0003845	74.86	
	732.5	0.0003824	74.86	
396 700	1479.0	0.0001894	72.32	77.71
	1387.0	0.0002019	77.28	
	1335.0	0.0002098	80.42	
	1342.0	0.0002087	80.81	

Die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung wurde durch graphische Extrapolation bestimmt und gleich 83.9 gefunden. Das Verhältnis der bei einer bestimmten Konzentration gemessenen Äquivalentleitfähigkeit zu der bei unendlicher Verdünnung gibt den Dissoziationsgrad. Dieser ist in der folgenden Tabelle verzeichnet. Die Zahlen zeigen, daß das Salz nahezu vollkommen dissoziiert ist.

Äquivalente	Λ	Λ_{∞}	Dissoziationsgrad
0.01008	69.28	83.9	83
0.00504	75.12		90
0.00252	77.71		93

Setzt man die Beweglichkeit des Kaliumions für unendliche Verdünnung nach Kohlrausch gleich 65.3, so ergibt sich die elektrolytische Beweglichkeit $\frac{1}{3} \text{CrO}_3''' = 18.6$.

2. Ammoniumperchromat¹⁾.

Die Gefrierpunktsbestimmung und Leitfähigkeitsmessung des Ammoniumsalzes konnte nicht wie die des Kaliumsalzes in reinem Wasser angestellt werden, da sich das Salz beim Auflösen in Wasser auch bei 0° schon merklich zersetzt. Dagegen ist es in ammoniakalischer Lösung hinreichend beständig. Es wurden daher diese Bestimmungen in 0.3-n-Ammoniaklösung ausgeführt.

Bei der Gefrierpunktsmessung wurde die Menge der angewandten Substanz dadurch bestimmt, daß die Lösung, deren Gefrierpunkt zuvor ermittelt war, mit Jodkalium und Natriumthiosulfat titriert wurde. Auch hier ist in

¹⁾ Diese Messungen wurden von Hrn. August Borchers ausgeführt.

der folgenden Tabelle nur das Mittel der einzelnen Messungen angegeben und die Anzahl der Messungen in Klammern dahinter gesetzt. Die einzelnen Bestimmungen weichen im Maximum um 0.008° vom Mittelwerte ab.

Lösung g	Substanz g	Gefrierpunkt	Depression	Molekulargewicht	
				gef.	ber.
20.00	—	2.885 (3)	—	—	78
	0.1064 ¹⁾	2.809 (2)	0.076	129	—
	0.0532	2.835 (1)	0.050	98	—

Die Zahlen zeigen, daß das Ammoniumsalz bei gleicher Konzentration etwas schwächer dissoziiert ist als das Kaliumsalz, doch kann die Differenz daher rühren, daß die Dissoziation durch den Zusatz von Ammoniumionen zurückgedrängt ist.

Jedenfalls beweisen die Messungen, daß die Verbindung ein typisches Ammoniumsalz ist und nicht etwa ein Oxyd mit koordinativ gebundenem Ammoniak. Und das Gleiche zeigen auch die Leitfähigkeitsmessungen. Wenn auch hier die Werte des Äquivalentleitvermögens bei gleicher Konzentration erheblich kleiner sind wie beim Kaliumsalz, so kann das ebenfalls daran liegen, daß der Dissoziationsgrad durch die Gegenwart des Ammoniaks zurückgedrängt ist. Auch besitzen die folgenden Zahlen, da sie aus der Differenz der Leitfähigkeit der Lösung und der nicht unbeträchtlichen des Ammoniaks gebildet sind, nicht den gleichen Genauigkeitsgrad wie die des Kaliumsalzes. Die spezifische Leitfähigkeit des Ammoniaks betrug 0.000582; im übrigen sind die Versuchsanordnung und die Bezeichnungsweise in der folgenden Tabelle die gleichen wie bei den Leitfähigkeitsmessungen am Kaliumsalz. Hinter den Zahlenwerten des Widerstandes ist in Klammern die Anzahl der Einzelbeobachtungen angegeben, aus denen der angeführte Mittelwert gebildet wurde.

φ	W	κ	Λ
9 900	113.2 (10)	0.001892	18.73
19 800	168.7 (7)	0.001078	21.70
39 600	238.4 (13)	0.000593	23.48

¹⁾ 20 ccm Lösung = 11.82 ccm 0.1153-n-Natriumthiosulfat.