

# **Löslichkeits-, Leitfähigkeits- und Viskositäts- Messungen im System wäßriger Lösungen von $\text{CrO}_3$ und $\text{HClO}_4$ <sup>1)</sup>**

VON LEOPOLD WOLF UND PAUL CHRISTOFZIK

Mit 7 Abbildungen

## **Inhaltsübersicht**

Bestimmungen der spez. Leitfähigkeit, Viskosität und Dichte im genannten System ergaben, daß die den Messungen entsprechenden Mischungskurven innerhalb der Mischfläche bleiben. (Begrenzung der Mischfläche: Kurven der reinen Komponenten.) Vorausberechnungen der Werte der spez. Leitfähigkeit und Viskosität lassen sich für große Verdünnung nach FALKENHAGEN und für hohe Konzentrationen nach isohydrischen Annahmen durchführen. Die Löslichkeit von  $\text{CrO}_3$  nimmt mit steigender  $\text{HClO}_4$ -Konzentration ab. Im wasserarmen System  $\text{HClO}_4/\text{CrO}_3$  aq (aq < 2) nimmt die Löslichkeit wieder stark zu, ohne daß Verbindungsbildung festgestellt wurde. In  $\text{HClO}_4$  abs. lösen sich 258,21 g  $\text{CrO}_3$ /Ltr. bei 22,5° C. Die gesättigte Lösung besitzt die Dichte 1,7935/22,5° C, sie erstarrt bei 12,5° C, die molare Zusammensetzung ist 6  $\text{HClO}_4$ :1  $\text{CrO}_3$ . Die spezifische Leitfähigkeit der gesättigten Lösung beträgt  $0,0469 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Das konstante molare Verhältnis und die bedeutend höhere spez. Leitfähigkeit der Lösung gegenüber der  $\text{HClO}_4$  abs. ermutigen dazu, eine Verknüpfung von  $\text{CrO}_3$  über H-Brücken mit  $\text{HClO}_4$  nach Art eines Überkomplexes anzunehmen.

Es wird im folgenden auszugsweise über ziemlich ausführliche Untersuchungen in dem System  $\text{CrO}_3/\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}$  berichtet, die sich hauptsächlich auf Löslichkeits-, Leitfähigkeits- und Viskositätsmessungen erstrecken. Die zugrunde liegenden Teilsysteme  $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O}$  sind von zahlreichen Autoren bereits ausführlich untersucht worden und so schien die Untersuchung des zusammengesetzten Systems  $\text{HClO}_4/\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O}$  einen vertieften Einblick in das Verhalten konzentrierter Mischlösungen zu vermitteln; überdies schien das System auch von der säuretheoretischen Seite her nicht uninteressant.

Die beiden Komponenten  $\text{HClO}_4$  und  $\text{CrO}_3$  sind zwar je für sich bis zu beträchtlichen Konzentrationen in Wasser löslich, gleichwohl steht von vornherein fest, daß die Bildung von echten Komplexen nicht zu erwarten ist.

<sup>1)</sup> Vorgetragen von Diplom-Chemiker PAUL CHRISTOFZIK auf der Chemie-Dozenten-tagung in Dresden.

Bekannt ist, daß mäßig konzentrierte Chromsäurelösungen mit zunehmender Konzentration an  $\text{CrO}_3$  eine fortschreitende Polymerisation zu höheren Chromsäurekomplexen erfahren, deren Endstufe im hochpolymeren  $(\text{CrO}_3)_n$  zu erblicken ist.

	$\text{CrO}_4''$	$\text{Cr}_2\text{O}_7''$	$\text{Cr}_3\text{O}_{10}''$	$\text{Cr}_4\text{O}_{13}''$	$(\text{CrO}_3)_n$
bzw.	$\text{H}_2(\text{CrO}_3)\text{O}$	$\text{H}_2(\text{CrO}_3)_2\text{O}$	$\text{H}_2(\text{CrO}_3)_3\text{O}$	$\text{H}_2(\text{CrO}_3)_4\text{O}$	$(\text{CrO}_3)_n$
	zitronengelb	hellorange	orange	dunkelorange	dunkelrot

Und zwar wird ein fortlaufendes Polymerisations-Gleichgewicht sowohl durch Fortnahme von Lösungswasser (d. h. mit wachsender  $\text{CrO}_3$ -Konzentration) als auch zusätzlich durch Erhöhung der  $\text{H}^+$ -Konzentration bewerkstelligt.

In dem kombinierten System  $\text{HClO}_4/\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O}$  dürfen deshalb besonders charakteristische Verhältnisse erwartet werden, da ja die Überchlorsäure selbst starke Tendenz zur Wasserbindung besitzt, andererseits im wasserfreien Zustand nach den Untersuchungen von A. SIMON<sup>2)</sup> nicht als Acidiumsals sondern ausgesprochen als Pseudosäure vorliegt und in diesem Zustand die Rolle eines nichtwäßrigen Lösungsmittels  $\text{CrO}_3$  gegenüber einnehmen sollte.

Die Reindarstellung von  $\text{HClO}_4$  wurde nach den früher im Institut von A. HANTZSCH<sup>3)</sup> gesammelten Erfahrungen, ferner nach den von A. SIMON<sup>4)</sup> gegebenen ausführlichen Hinweisen, nach der Methode von G. F. SMITH<sup>5)</sup> vorgenommen. Die Reinigung von  $\text{CrO}_3$  wurde in Anlehnung an E. MÜLLER<sup>6)</sup> ausgeführt.

Für die Messungen der spezifischen Leitfähigkeit wurde die übliche Brückenschaltung mit Tonfrequenzgenerator und gestrecktem Brückendraht anderen Anordnungen vorgezogen. Zur Bestimmung der Viskosität diente UBBELOHDE-Viskosimeter, deren Kapillarkonstante durch Kontrollmessungen überprüft wurde.

Die Ergebnisse der Messungen der spezifischen Leitfähigkeit für die wäßrigen Lösungen von  $\text{HClO}_4$  stehen im Einklang mit den von E. LINDE<sup>7)</sup> gemessenen, ebenso die für wäßrige Chromsäure allein mit denen von H. R. MOORE<sup>8)</sup> (Abb. 1).

Überdies haben wir die spezifische Leitfähigkeit von  $\text{HClO}_4$  im hochkonzentrierten Gebiet noch für die Temperatur von  $45^\circ\text{C}$  bestimmt,

<sup>2)</sup> A. SIMON, Z. anorg. allg. Chem. **268**, 301 (1952).

<sup>3)</sup> A. HANTZSCH, K. BERGER, Diss. Leipzig (1928).

<sup>4)</sup> A. SIMON, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 330 (1938).

<sup>5)</sup> G. F. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **75**, 184 (1953).

<sup>6)</sup> E. MÜLLER, Z. Elektrochem. **32**, 399 (1926).

<sup>7)</sup> E. LINDE, Z. Elektrochem. **30**, 255 (1924).

<sup>8)</sup> H. R. MOORE, Bur. Stand. J. Res. **5**, 255 (1930).

um einen qualitativen Vergleich mit den Angaben von USSANOVICH<sup>9)</sup> zu gewinnen (Abb. 2), welcher seinerseits mitgeteilt hat, daß seine Messungen gegenüber denen von E. LINDE differieren. Wir möchten den Messungen von E. LINDE den Vorzug geben.

Wie man sieht, stimmt zwar die Lage des von USSANOVICH gefundenen Leitfähigkeitsminimums bei ungefähr 84,8 Gew.-% mit dem für die gleiche Konzentration von A. SIMON<sup>1)</sup> gefundenen Maximum der Viskosität gut überein, jedoch muß nach unseren Messungen unter

Berücksichtigung des Temperaturgangs der Leitfähigkeit der Absolutwert höher liegen, wie durch die punktierte Kurve lediglich angedeutet sein soll. Die Kurve der spezifischen Leitfähigkeit der Chromsäure hat den bereits von P. WALDEN<sup>10)</sup> und W. OSTWALD<sup>11)</sup> geschilderten Verlauf, sie

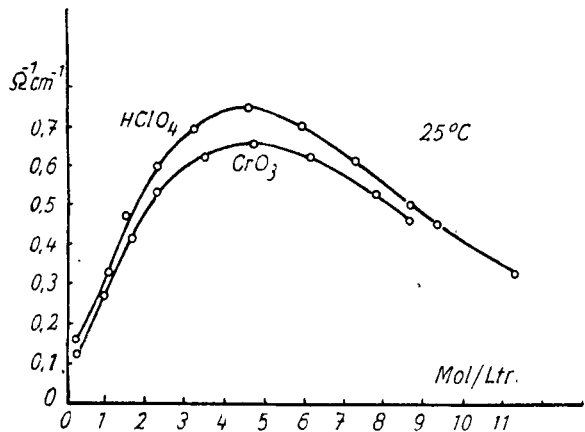


Abb. 1. Spezifische Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von  $\text{CrO}_3$  und  $\text{HClO}_4$

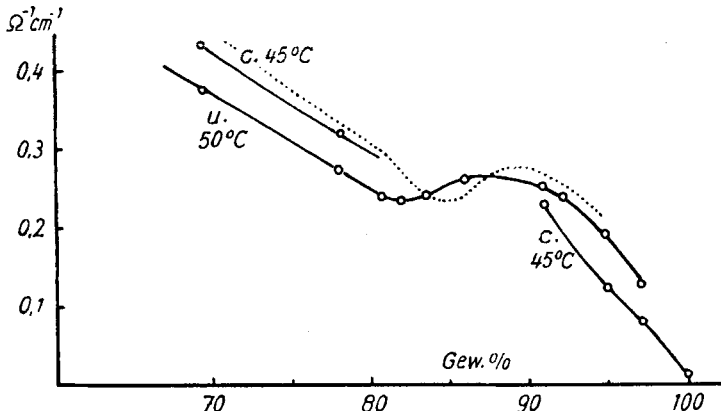


Abb. 2. Spezifische Leitfähigkeit von  $\text{HClO}_4$  nach CHRISTOFZIK (C) und USSANOVICH (U)

<sup>9)</sup> M. USSANOVICH, J. Gen. Chem. (Russ.) Briefliche Abschrift der Originalarbeit.

<sup>10)</sup> P. WALDEN, Z. physik. Chem. **2**, 71 (1888).

<sup>11)</sup> W. OSTWALD, Z. physik. Chem. **2**, 78 (1888).

entspricht in charakteristischer Weise dem Typ einer starken einbasischen Säure. Auf Grund dieses Verhaltens hat ja auch E. SPITALSKI<sup>12)</sup> mit seinen Ergebnissen der Diazoessig-Ester-Verseifung durch Chromsäure in mäßig konzentrierten Lösungen auf das Vorhandensein von  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{''}$  geschlossen.

Für das aus den Komponenten  $\text{HClO}_4/\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzte System ergibt sich nun hinsichtlich der spezifischen Leitfähigkeit das folgende Bild (Abb. 3).

Bei den hier dargestellten Leitfähigkeitskurven ist die  $\text{HClO}_4$ -Konzentration wie angegeben für jede einzelne Kurve konstant. Mit wachsendem Parameter verschiebt sich das Maximum nach geringeren  $\text{CrO}_3$ -Konzentrationen. (Das Diagramm zeigt übrigens bereits sehr deutlich, wie mit zunehmender Inanspruchnahme von Lösungswasser bei wachsender  $\text{HClO}_4$ -Konzentration das Leitfähigkeitsmaximum auf eine geringere Chromsäurekonzentration verdrängt wird.)

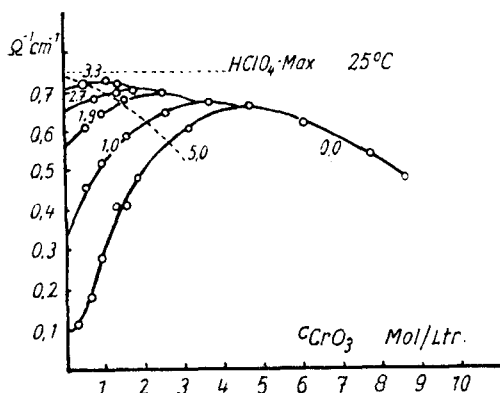


Abb. 3. Spezifische Leitfähigkeit der reinen Komponenten  $\text{HClO}_{4\text{aq}}$ ,  $\text{CrO}_{3\text{aq}}$  und der Mischungen  $\text{HClO}_4/\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O}$ . (Zahlenangabe an den Mischungskurven gibt die jeweils konstant gehaltene  $\text{HClO}_4$ -Konzentration an)

Zugleich mit der Maximumverschiebung ist aber ein Anstieg des maximalen Leitfähigkeitswerts auf das für die Überchlorsäure geltende Maximum zu bemerken.

Untersucht man Chromsäurelösungen bei noch höherer konstanter  $\text{HClO}_4$ -Konzentration, so können nur noch die absteigenden Äste der spezifischen Leitfähigkeit verfolgt werden. Das zugehörige Maximum besitzt dann keine reale Bedeutung mehr.

Die Verbindungslinie der Maxima ist eine konkav gegen die Abzisse gekrümmte Kurve und deutet eine Abweichung der Werte von der Additivität der Leitfähigkeiten an, wie man sie beispielsweise aus isohydrischen Betrachtungen gewinnen könnte.

In dem folgenden Diagramm (Abb. 4) ist eine andere Darstellungsweise gewählt worden. Hier ist die gesamte molare Konzentration gegen die spezifische Leitfähigkeit der betreffenden Systems aufgetragen.

<sup>12)</sup> E. SPITALSKI, Z. physik. Chem. 54, 265 (1907).

In Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration schmiegen sich also die Leitfähigkeitskurven ausgehend von dem System  $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}$  allmählich an die Leitfähigkeitskurve des Systems  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O}$  an.

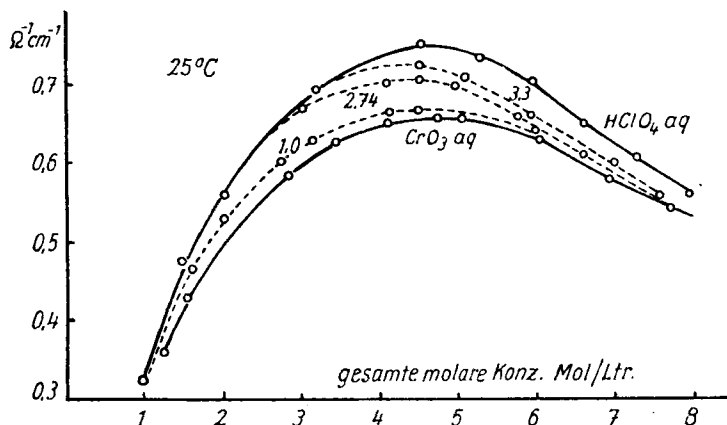


Abb. 4. Spezifische Leitfähigkeit der reinen Komponenten  $\text{HClO}_4 \text{ aq}$ ,  $\text{CrO}_3 \text{ aq}$  und der Mischungen  $\text{HClO}_4/\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O}$ . (Zahlenangabe an den Mischungskurven gibt die jeweils konstant gehaltene  $\text{HClO}_4$ -Konzentration an)

Es zeigt sich nun, daß man dieses Verhalten für verschiedene Lösungen innerhalb eines gewissen Konzentrationsintervalles recht gut nach dem Isohydrieprinzip von S. ARRHENIUS<sup>13)</sup> darstellen kann, wie die Berechnungen ergeben haben.

Erst bei hohen  $\text{CrO}_3$ -Konzentrationen und bei genügend hohem  $\text{HClO}_4$ -Parameter zeigen sich größere Abweichungen. Es scheint uns bemerkenswert, daß man an diesem System feststellen kann, daß die Anwendung des Isohydrieprinzips für grobe Vorausberechnungen auch bei hinsichtlich der Theorie der Elektrolyte beachtlichen Konzentrationen genügend genaue Werte liefert.

Für die Vorausberechnung werden die 3 folgenden Beispiele angeführt:

1. $\text{HClO}_4$	1,0073 m	0,3243 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
$\text{CrO}_3 \text{ aq}$	1,0065 m	0,2940 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
1 Vol. $\text{HClO}_4$ + 1 Vol. $\text{CrO}_3$		
gefunden		0,3097 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
berechnet		0,3091 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

<sup>13)</sup> S. ARRHENIUS, Z. physik. Chem. 2, 284 (1888).

2. HClO <sub>4</sub>	2,0146 m	0,5653 Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
CrO <sub>3</sub> aq	2,0092 m	0,5006 Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
1 Vol. HClO <sub>4</sub> + 1 Vol. CrO <sub>3</sub>		
	gefunden	0,5314 Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
	berechnet	0,5329 Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
3. HClO <sub>4</sub>	5,4850 m	0,7250 Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
CrO <sub>3</sub> aq	5,4920 m	0,6401 Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
1 Vol. HClO <sub>4</sub> + 1 Vol. CrO <sub>3</sub>		
	gefunden	0,6773 Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
	berechnet	0,6825 Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> .

Diese Tatsache scheint auch die Vermutung zu stützen, auf welche wir bei unserer Arbeit an solchen Systemen mehrfach gestoßen sind, daß nämlich in hinreichend konzentrierten Lösungen, d. h. nach Überschreitung mittlerer Konzentrationsgebiete die bedeutenden Schwierigkeiten, denen die allgemeine Theorie der Elektrolyte begegnet, wieder zurücktreten und speziell chemische Faktoren wieder in den Vordergrund treten.

Vielleicht wird man auch die vorhandenen Abweichungen vom Isohydrieprinzip gar nicht so sehr auf die interionische Wechselwirkung als viel mehr auf die eingangs kurz gestreiften chemischen Veränderungen der Chromsäure bzw. dem Einfluß der H<sup>+</sup> zuschreiben dürfen.

Nach den von A. SIMON und Mitarbeitern gemachten Erfahrungen über Präzisionsmessungen der Zähigkeit von Überchlorsäure stand für

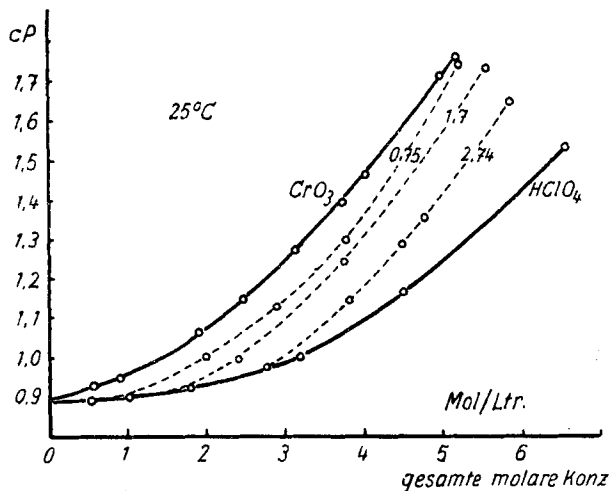


Abb. 5. Dynamische Zähigkeit der reinen Komponenten HClO<sub>4</sub>aq, CrO<sub>3</sub>aq und der Mischungen HClO<sub>4</sub>/CrO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. (Zahlenangabe an den Mischungskurven gibt die jeweils konstant gehaltene HClO<sub>4</sub>-Konzentration an)

die hier durchgeführten Messungen fest, daß die dynamische Zähigkeit nur relativ vergleichbare Werte für die Mischung liefern könnte.

In der Abb. 5 ist der Verlauf der Grenzkurven der reinen Komponenten  $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O}$  dargestellt. Auch hier verbleiben die Mischungskurven in der vorhin für die Leitfähigkeit gewählten Darstellung: gesamt molare Konzentration gegen dynamische Viskosität aufgetragen, innerhalb der Mischungsfläche.

Sie nehmen vorgegeben ihren Ursprung in der Überchlorsäurekurve und schmiegen sich an die der Chromsäure an. Auch hierbei ist die „Gesellschaftsregel“ auf das Gebiet hoher Konzentrationen übertragbar und liefert, wie die Berechnungen gezeigt haben, gut übereinstimmende und gut anwendbare Werte mit dem Experiment.

Dies ist sicher darauf zurückzuführen, daß infolge der Dehydratisierung bzw. Desolvatation der Ionen bei zunehmender Konzentration die gegenseitige Entfernung allmählich auf ein Minimum zurückgeführt wird, womit der Ordnungszustand des Systems also zunimmt.

Im Gebiet mäßig konzentrierter Lösungen versagt aber diese Regel und ergibt große Abweichungen.

Wir fanden vielmehr, daß im Gebiet großer Verdünnung etwa bis zu 0,5 m gesamt molarer Konzentration die FALKENHAGEN-DOLESche Beziehung, welche die elektrostatische Wechselwirkung in Rechnung setzt, die bisher beste Annäherung von berechneten und gefundenen Werten liefert.

Die Koeffizienten a und b wurden nach dem Matritzen-Verfahren von ASMUS<sup>14)</sup> errechnet, wobei wir fanden:

Anteil der $\text{HClO}_4$ an der gesamten Molarität %	A	B
100	0,0021	-0,0085
50	0,0051	0,021
40	0,0057	0,024
0	0,0078	0,034

Unter Verwendung dieser Werte in der FALKENHAGEN-DOLE-Beziehung ergab sich sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment; die Viskosität ließ sich bis zu einer 0,5 gesamt molaren Lösung voraus berechnen.

Im übrigen läßt sich nach unseren Berechnungen auch durch weitere Modifizierung der FALKENHAGEN-DOLE-Beziehung, worüber Vorschläge

<sup>14)</sup> E. ASMUS, Z. physik. Chem. B 47, 357 (1940).

in der Literatur vorliegen, keine Angleichung an das Experiment mehr erzielen.

Was nun die Löslichkeit von  $\text{CrO}_3$  in  $\text{HClO}_4$  aq bzw. in  $\text{HClO}_4$  abs. anbetrifft, so konnten wir folgende bemerkenswerte Feststellungen

machen (Abb. 6 bzw. 6a).

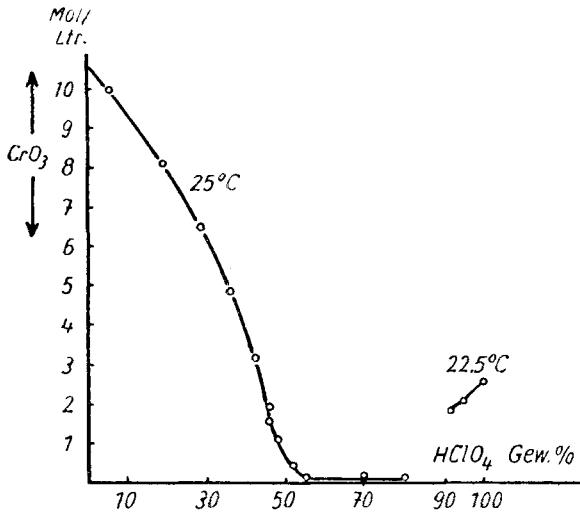


Abb. 6. Löslichkeit von  $\text{CrO}_3$  in  $\text{HClO}_4$  aq bzw. in  $\text{HClO}_4$  abs.

und Schwefelsäure bei definierten Lösungszuständen wie  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (Abb. 7).

Mit ansteigender  $\text{HClO}_4$ -Konzentration nimmt die Löslichkeit von  $\text{CrO}_3$  zunächst ab und erreicht im Gebiet der 70%-Überchlorsäure einen äußerst geringen Wert. Im Intervall von 65–75%  $\text{HClO}_4$  ist  $\text{CrO}_3$  praktisch unlöslich. Dieses Verhalten erinnert zunächst an das völlig analoge Verhalten anderer Säuren speziell gegenüber Selensäure

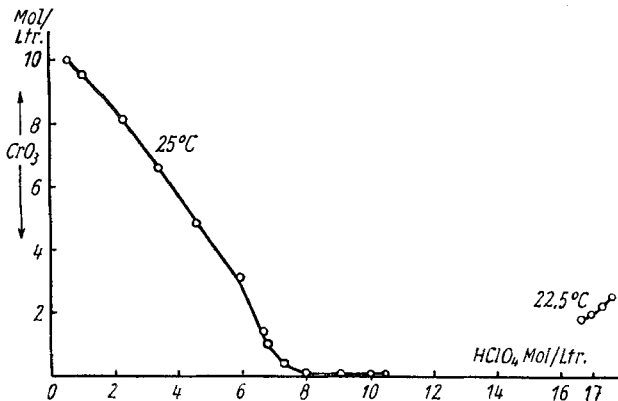


Abb. 6a. Löslichkeit von  $\text{CrO}_3$  in  $\text{HClO}_4$  aq bzw. in  $\text{HClO}_4$  abs.

Auch im entsprechenden  $\text{HClO}_4$ -System ist  $\text{CrO}_3$  so gut wie unlöslich. Es darf hieraus geschlossen werden, daß in den vorgenannten Systemen



2 Moleküle Wasser bevorzugt der jeweiligen Trägersäure zugeordnet werden können und das überschießende Restwasser die Chromsäure aufnimmt.

Weiterhin muß aber auch gelten, daß bereits in den stark konzentrierten bis gesättigten Lösungen von  $\text{CrO}_3$  höhere Aggregate als  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  vorliegen, die bei  $\text{H}^-$ -Zusatz die Bildung von  $(\text{CrO}_3)_n$  ermöglichen, welches schließlich ausfällt. Zunächst ist weiterhin zu beobachten, daß

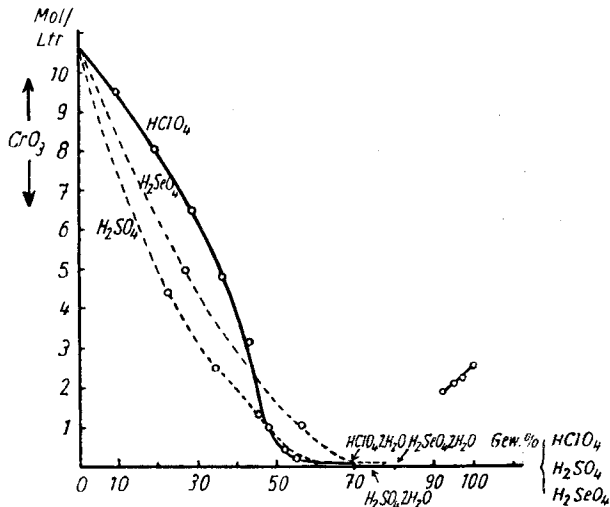


Abb. 7. Löslichkeit von  $\text{CrO}_3$  in  $\text{HClO}_4$  25° C,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20° C,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  20° C

selbst im geschmolzenen Zustand das Monohydrat der Überchlorsäure bei 50° C lediglich 0,2 Gew.-%  $\text{CrO}_3$  zu lösen vermag, welches aus der hellroten Lösung beim Erkalten wieder ausgeschieden wird.

Während nun in den erwähnten Systemen  $\text{H}_2\text{SeO}_4/\text{CrO}_3$  aq und  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CrO}_3$  aq bei weiter ansteigender Konzentration der Trägersäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ) über das Löslichkeitsminimum des  $\text{CrO}_3$  hinaus die bekannten definierten Verbindungen abgeschieden werden (Chromschwefelsäure, Chromselenensäure), trifft dies für die wasserarmen Systeme  $\text{HClO}_4/\text{CrO}_3$  aq  $\sim 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $1 \text{H}_2\text{O}$  nicht mehr zu, sondern die Löslichkeit des  $\text{CrO}_3$  steigt bis zur absoluten Überchlorsäure sehr stark an, ohne das Verbindungsbildung feststellbar wäre. In der absoluten Überchlorsäure beträgt die Löslichkeit von  $\text{CrO}_3$  bei 22,5° C 258,21 g/Ltr.

Die gesättigte Lösung besitzt die Dichte 1,7935 bei 22,5° C. Das molare Verhältnis beider Komponenten entspricht nach analytischen Berechnungen 6  $\text{HClO}_4/1 \text{CrO}_3$ . In Übereinstimmung hiermit beträgt das Verhältnis von Gesamtsäure zu  $\text{CrO}_3$  nahezu 8:1. Die Lösung er-

starrte bei 12,5° C zu einer dunkelbraunen Kristallmasse, welche bei Luftzutritt nur schwach rauchte; im übrigen verhält sich die gesättigte Lösung oxydablen Substanzen gegenüber mindestens so heftig explosiv wie  $\text{HClO}_4$  im wasserfreien Zustand selbst.

Im Anschluß an die oben mitgeteilten Leitfähigkeitsmessungen bestimmten wir auch die spezifische Leitfähigkeit einer solchen gesättigten Lösung sowie die Leitfähigkeit der abs.  $\text{HClO}_4$  selbst.

Es fand sich:

Löslichkeit von $\text{CrO}_3$ in $\text{HClO}_4$ abs.	258,21 g/Ltr.
Dichte	1,7935
molares Verhältnis $\text{CrO}_3/\text{HClO}_4$	1:6
spez. Leitfähigkeit $\text{HClO}_4$ abs.	0,00597 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
spez. Leitfähigkeit $\text{HClO}_4/\text{CrO}_3$ ges.	0,0469 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Der Wert  $\kappa = 0,00597 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  für die absolute  $\text{HClO}_4$  erscheint uns im säuretheoretischen Sinne bemerkenswert. Ein Vergleich mit dem früher von L. WOLF<sup>15)</sup> bei absoluter  $\text{HNO}_3$  für die Temperatur 0° C,  $\kappa = 0,0105 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  gefundenen Wert (bei einer Temperatur von 22,5° C würde ein noch höherer Wert resultieren) erweist, daß die absolute  $\text{HClO}_4$  wenigstens eine um eine Zehnerpotenz geringere Eigenleitfähigkeit besitzt. Bereits aus diesem Grunde wird man der Eigenleitfähigkeit im Falle der  $\text{HClO}_4$  nicht mehr, wie dies von A. HANTZSCH<sup>16)</sup> in Verallgemeinerung des Befundes an der absoluten  $\text{HNO}_3$  geschlossen hat, auch der absoluten  $\text{HClO}_4$  eine Acidiumsals-Struktur zuteilen können. Die weitaus geringere Eigenleitfähigkeit der  $\text{HClO}_4$  steht mit den raman-spektroskopischen Befunden an absoluter  $\text{HClO}_4$  im vollen Einklang. Die gesättigte Lösung von  $\text{CrO}_3$  in absoluter  $\text{HClO}_4$  liegt verglichen mit dem für die absolute  $\text{HClO}_4$  allein gefundenen Wert bemerkenswert höher. Wir führen dies auf eine Beeinflussung bzw. Sprengung der Wasserstoffbrücken zurück, wie sie für die absolute  $\text{HClO}_4$  von A. SIMON<sup>1)</sup> für die Pseudof orm der  $\text{HClO}_4$  vorgeschlagen worden ist.

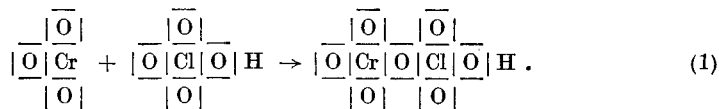
Die molare Zusammensetzung der gesättigten Lösung von  $\text{CrO}_3$  in absoluter  $\text{HClO}_4$  kann offenbar so gedeutet werden, daß 1 Molekül  $\text{CrO}_3$  von einer durchschnittlichen Umgebung von 6 Molekülen  $\text{HClO}_4$  gerade in Lösung gehalten wird. Ein derartiger Lösungszustand vermag chemisch zu folgender Betrachtung anzuregen:

Wenn die absolut wasserfreie  $\text{HClO}_4$  als typische Pseudosäure zu einer Assoziation unter Ausbildung von Wasserstoff-Brücken-Bindungen neigt, dann darf angenommen werden, daß diese Tendenz auch in größerem

<sup>15)</sup> L. WOLF, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 953 (1925).

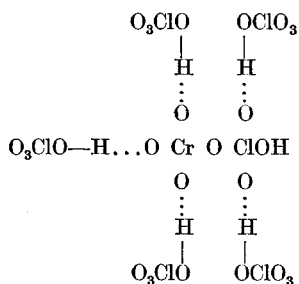
<sup>16)</sup> A. HANTZSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1940 (1027).

oder geringerem Umfange erhalten bleibt, wenn sie einer sauerstoffhaltigen aber wasserstofffreien Verbindung wie CrO<sub>3</sub> gegenüber als Lösungsmittel fungiert. Es kann als ziemlich sicher gelten, daß bei Aufnahme von CrO<sub>3</sub> durch absolute HClO<sub>4</sub> der erste Schritt auf einer „inneren Salzbildung“ beruht. Dieser erste Schritt kann wie folgt formuliert werden:



Im Gegensatz zur Chromschwefel- oder Chromselenensäure ist dieser Komplex jedoch nicht in unlöslicher Form als definierte chemische Verbindung zu isolieren, weil die Überchlorsäure im Gegensatz zur Schwefelsäure bzw. Selenensäure als ausgeprägte Pseudosäure auch weiterhin gegenüber dem Komplex (1) Wasserstoffbrücken zu betätigen bestrebt ist. In (1) stehen für die Anknüpfung von Wasserstoffbrücken noch 5 weitere Sauerstoffatome zur Verfügung, welche sich über Wasserbrücken mit 5 weiteren HClO<sub>4</sub>-Molekülen nach Art eines Überkomplexes verknüpft denken lassen.

Da in der absoluten Überchlorsäure etwa wie durch A. SIMON vorgeschlagen 2 Wasserstoffbrücken je 2 Moleküle verknüpfen, sind streng genommen diese Wasserstoffbrücken nicht im absoluten Sinne gesprengt, sondern auf den Komplex (1) verlegt, wie durch Formulierung 2 angedeutet sein möge:



Über den gesamten Überkomplex sind die Wasserstoffbrücken inhomogener und unsymmetrischer verteilt als in der reinen Überchlorsäure, daher wird auch die erhöhte spezifische Leitfähigkeit verständlich.

*Leipzig, Institut für anorg. Chemie der Karl-Marx-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1954.