

Über den Zustand der Chromate und der Chromsäure in wässriger Lösung.

Von

EUGEN SPITALSKY.

In der ersten Mitteilung¹ über Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze habe ich gezeigt, daß die katalytische Wirkung der Chromate in einer sehr nahen Beziehung zu ihrer Zusammensetzung steht. Die besonders starke katalytische Wirkung der Dichromatlösungen im Vergleich zu der der Monochromatlösungen und das besonders einfache Zeitgesetz dabei (Reaktion erster Ordnung) im Vergleich zu der Wirkung freier Chromsäure² legt die Vermutung nahe, daß, abgesehen von dem nicht zu unterschätzenden Einflusse des H⁺-Ions, eben das Dichromation besonders schnell in Wechselwirkung mit Wasserstoffsuperoxyd eintritt, eine Vermutung, welche mit der nur bei Dichromat auftretenden Proportionalität zwischen der Bruttokonzentration des Katalysators und der Geschwindigkeitskonstante im Einklang steht. Das wäre einer von den Fällen, wo die Untersuchung katalytischer Eigenschaften eines Stoffes eine Auskunft über seinen Zustand gibt. Dies war hier, bei den Chromaten, von besonderem Interesse, wo, trotzdem diese Stoffe schon so oft nach allen Richtungen hin untersucht wurden, noch immer große Meinungsverschiedenheiten betreffs ihres Zustandes in wässrigen Lösungen herrschen. Es wurde wohl von WALDEN³ zum erstenmal auf das abnorme Verhalten der freien Chromsäure und des Kaliumdichromats in wässrigen Lösungen hingewiesen, indem er zeigte, daß die vermeintlich analog der Schwefelsäure zusammengesetzte, zweibasische Chromsäure H₂CrO₄ eine molekulare Leit-

¹ Z. anorg. Chem. 53, 184.

² Die Mitteilung darüber erscheint demnächst.

³ Zeitschr. phys. Chem. 2, 70.

fähigkeit besitzt, welche nicht einer zweibasischen schwachen, sondern vielmehr einer einbasischen starken Säure entspricht. Das abnorme Verhalten des Kaliumdichromats bestand darin, daß der Verdünnungskoeffizient der molekularen Leitfähigkeit nicht wie gewöhnlich mit der Verdünnung regelmässig abnahm, sondern zuerst eine Abnahme zeigte, um dann nach dem Minimum bei $v = 256$ wieder gröfser zu werden.

Die Werte der molekularen Leitfähigkeit freier Chromsäure wurden dann von OSTWALD¹ so gedeutet, daß die Chromsäure in wässerigen Lösungen in Form einer zweibasischen starken Dichromsäure $H_2Cr_2O_7$ vorhanden ist, welche in drei Ionen, $2H^+$ und $Cr_2O_7^{''}$, dissoziiert ist. Diese OSTWALDSche Hypothese schien mit anderen Eigenschaften der Chromate übereinzustimmen, so mit der großen Ähnlichkeit der Farben freier Chromsäure und des Dichromats (im Gegensatz zu der des Monochromats), und mit der Neigung der Chromsäure, Salze von der Formel $Me_2Cr_2O_7$ zu bilden. Außerdem hat OSTWALD gezeigt, daß die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch freie Chromsäure auch der einer vollständig ternär dissoziierten Säure $H_2Cr_2O_7$, also der Chromsäure mit verdoppeltem Molekulargewichte, entspricht.

Diese ungezwungene Hypothese blieb dann als die einzige Erklärung für die obenbesprochenen Eigenschaften der Chromsäure übrig.

Später hat MIOLATI² gezeigt, daß das Minimum der spezifischen Leitfähigkeit der Chromsäure bei der allmählichen Neutralisation durch Natronlauge einem (nicht zwei) Äquivalente Natron auf ein Molekül CrO_3 entspricht, was wieder mit der Annahme der Dichromsäure im Einklang steht.

Im Jahre 1904 erschien aber eine Arbeit über Chromate von ABEGB und COX,³ aus welcher man ein vollständig anderes Bild nach den theoretischen Vorstellungen dieser Forscher gewinnt. Nach ihnen soll eine jede Chromatlösung ein aus drei Arten von Molekeln bestehendes, sich immer im Gleichgewicht befindendes System sein. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $Cr_2O_7^{''} \rightleftharpoons CrO_4^{''} + CrO_3$,

$$k = \frac{(CrO_4^{''})(CrO_3)}{(Cr_2O_7^{''})},$$

soll bei 25° ungefähr gleich 1 sein, und daraus berechnet sich der

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 78.

² *Gaz. chim. Ital.* 31, 1. 93.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 48, 725.

Dissoziationsgrad x des $\text{Cr}_2\text{O}_7^{''}$ -Ions in $\text{CrO}_4^{''}$ - und CrO_3 -Molekeln zu den Werten, welche in folgender, der Arbeit von ABEGG und COX entnommenen Tabelle¹ stehen:

c	1	0.25	0.1	0.01	0.001
x	0.62	0.83	0.91	0.99	1

Hier bedeuten: c die Konzentration einer Kaliumdichromatlösung in Molen pro Liter, x den Dissoziationsgrad des $\text{Cr}_2\text{O}_7^{''}$ -Ions in $\text{CrO}_4^{''}$ und CrO_3 .

Wie man sieht, soll nach ABEGG und COX eine 0.01-molare Kaliumdichromatlösung nur noch 1% ihres Chromgehaltes als $\text{Cr}_2\text{O}_7^{''}$ -Ion enthalten und eine 0.001-molare praktisch gar keine Dichromatlösung mehr sein, sondern ein Gemisch aus äquivalenten Mengen $\text{CrO}_4^{''}$ und CrO_3 . Denselben Gleichgewichtsbedingungen soll auch die freie Chromsäure unterliegen, so daß z. B. eine 0.5-molare CrO_3 -Lösung, welche einer 0.25-molaren $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung entspricht, ihr Chrom zu 83% in Form von CrO_3 (resp. H_2CrO_4) und $\text{CrO}_4^{''}$ und nur 17% als $\text{Cr}_2\text{O}_7^{''}$ enthielte.

Auf Grund dieser Gleichgewichtsverhältnisse haben ABEGG und COX sowohl die Leitfähigkeitsmessungen von WALDEN, als auch andere Eigenschaften der Chromatlösungen in ihrem Sinne interpretiert und mit den Forderungen ihrer Auffassung in ziemliche Übereinstimmung gebracht. Dieser Fall zeigt unter anderem, daß die zwei klassischen Methoden, die Bestimmung der osmotischen Konzentration und des Leitvermögens, so gut sie über den Zustand der Stoffe in wässrigen Lösungen oft Auskunft geben, an und für sich allein doch nicht immer eindeutig beweisend sind und manchmal sowohl in dem einen (OSTWALD) wie dem anderen Sinne (ABEGG und COX) interpretiert werden können.

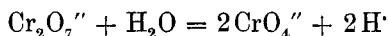
Man hat also bis jetzt zwei sehr verschiedene Hypothesen über den Zustand der Chromate in wässrigen Lösungen gehabt — eine nach OSTWALD, die andere nach ABEGG und COX. In der letzten Zeit hat COSTA,² scheinbar ohne die Arbeit von ABEGG und COX zu kennen, die Siedepunktserhöhungen durch freie Chromsäure gemessen und gefunden, daß sie ungefähr das Dreifache der molekularen Erhöhung betragen, wenn man auf die Dichromsäure rechnet. In der allerletzten Zeit ist eine Arbeit von SAND und KAESTLE³ erschienen, welche die Kaliumdichromat-

¹ l. c. S. 729.

² *Gaz. chim. ital.* **36** (1906), 1. 538.

³ *Z. anorg. Chem.* **52** (1907), 101.

lösungen und verschiedene Gemische aus Kaliumdichromat und Kaliummonochromatlösungen untersucht haben, und zwar mit Hilfe der DUSHMANSchen¹ Reaktion zwischen H⁺-Ion, Kaliumjodid und Kaliumjodat, wobei die Dichromatlösungen als H⁺-Ion lieferndes System betrachtet wurden. Es wurde von diesen Autoren a priori vorausgesetzt, daß das Kaliumdichromat als solches in der Lösung vorhanden und nach der Gleichung



teilweise hydrolysiert ist. Diese zunächst willkürliche Voraussetzung wurde in Form der Gleichgewichtsgleichung

$$\frac{(\text{CrO}_4'')^2(\text{H}^+)^2}{(\text{Cr}_2\text{O}_7'')} = K$$

von vornherein von SAND und KAESTLE in den Ansatz der Geschwindigkeitsgleichungen aufgenommen und die Konstante K aus verschiedenen Versuchen berechnet. Dieselbe hat sich aber bei ihnen nicht einmal konstant erwiesen. Bei reinen Kaliumdichromatlösungen änderte sich eine andere, dieser Größe K proportionale „Konstante“ ungefähr proportional der $3/2$ Potenz der Dichromatanfangskonzentration (der scheinbar einwandfreieste Versuch schloß sich dieser Regelmäßigkeit nicht an). Die Versuche mit Gemischen aus Kaliumdi- und monochromatlösungen liefen „keinerlei Abhängigkeit konstruieren“. Aus diesen Ergebnissen wurden auch keine weiteren Schlüsse zugunsten der einen oder der anderen Auffassung des Zustandes der Chromatlösungen gezogen.

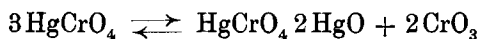
Die Sachlage ist also die, daß man sich der einen oder der anderen Auffassung a priori anschließen müßte, wie das SAND und KAESTLE z. B. auch tun. Beide Auffassungen, d. h. die von OSTWALD und die von ABEGG und COX, basieren auf empirischen Tatsachen. Diejenige von ABEGG und COX schien einen strengeren experimentellen Beweis für sich zu haben. Andererseits können sie doch nicht nebeneinander bestehen bleiben, da sie ja einander ausschließen.

Während ich, durch die Andeutungen meiner katalytischen Untersuchungen veranlaßt, diese beiden Theorien genauer zu prüfen versuchte, ist mir nun aufgefallen, daß die von ABEGG und COX aus ihren durchaus einwandfreien Versuchen gezogenen theoretischen

¹ DUSHMAN, *Journ. phys. Chem.* 8, 543.

Schlüsse fehlerhaft sind, weil sie auf einer unrichtigen grundlegenden Voraussetzung beruhen. Es schien deswegen nicht ohne Interesse zu sein, die ganze Frage über den Zustand der Chromate in wässerigen Lösungen mit einer von den früher dabei benutzten unabhängigen Methode zu untersuchen.

Bevor ich zu der Beschreibung meiner Resultate übergehe, möchte ich in kurzen Worten zeigen, worin, meiner Meinung nach, der Fehler von ABEGG und Cox bestand. Cox hat nämlich gefunden, daß das feste neutrale Mercurichromat HgCrO_4 , mit Wasser geschüttelt, in das feste basische $\text{HgCrO}_4 \cdot 2\text{HgO}$ übergeht, wobei freie Chromsäure nach der Gleichung



abgespalten wird und in Lösung geht. Das geschieht bei einem Überschusse an festem HgCrO_4 so lange, bis das ganze System bei gegebener Temperatur nonvariant wird, d. h. bis die Lösung eine konstante Zusammensetzung erreicht. Diese Gleichgewichtskonzentration der Lösung war bei 50° — 0.706 Mol. CrO_3 pro Liter und bei 25° — 0.456.¹ Nun haben ABEGG und Cox diese Konzentration, „hydrolytischen Dissoziationsdruck“, als die für das Gleichgewicht zwischen neutralem und basischem Mercurichromat spezifische Konzentration des Chromsäureanhydrids samt der sich zum Teil daraus bildenden und der Gesamtmenge CrO_3 proportionalen freien, undissoziierten Chromsäure H_2CrO_4 angenommen und daraus geschlossen, daß jede Lösung, welche bei 25° (resp. 50°) mit den zwei obengenannten Bodenkörpern im Gleichgewichte ist, 0.456 (resp. 0.706) Mol. pro Liter oder eine dieser Zahl proportionale Menge Chrom als Anhydrid CrO_3 enthält. Von dieser Annahme ausgehend, haben die genannten Autoren das Gleichgewicht zwischen den drei Molekelgattungen CrO_3 , Cr_2O_7 und CrO_4 untersucht, indem sie zu der gleichzeitig mit festem neutralen und basischen Mercurichromat als Bodenkörper in Gleichgewicht zu bringenden Lösung abwechselnde, bekannte Mengen Kaliumdichromat von vornherein zusetzten. Die in diesen Versuchen erreichten Gleichgewichtskonzentrationen des Chroms C (jodometrisch bestimmt) wurden immer größer gefunden, als diejenige ohne Kaliumzusatz C_0 (0.456 bei 25° und 0.706 bei 50°). Daraus

¹ Die Konzentration der Lösung an Hg^{++} -Ion war so klein, daß sie vernachlässigt werden konnte.

wurden die Einzelkonzentrationen ($\text{Cr}_2\text{O}_7''$) und (CrO_4'') berechnet, während (CrO_3) für alle diese Versuche gleich C_0 gesetzt wurde, so daß bei 25°

$$C - 0.456 = 2(\text{Cr}_2\text{O}_7'') + (\text{CrO}_4'').^1$$

So schön und einfach die dabei gemachte Voraussetzung ($\text{CrO}_3 = C_0$) weiter verwertet worden ist, so durchaus unzulässig ist sie aber. Der springende Punkt bei dieser Voraussetzung war nämlich der, daß dann eine 0.5-molare Auflösung von CrO_3 kein H^+ -Ion enthalten durfte und ausschließlich aus CrO_3 (resp. H_2CrO_4) bestand. Denn enthält die Lösung C_0 (ohne Kaliumzusatz) H^+ -Ion, dann muß sie auch die zu diesem äquivalente Menge Anion $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ und CrO_4'' enthalten, d. h. dann stellt diese grundlegende Vergleichslösung selbst schon das zu untersuchende Gleichgewicht mit unbekannten Einzelkonzentrationen dar und die ganze weitere Rechnung von ABEGG und Cox verliert ihren Sinn. Wie oben (S. 267) erwähnt, soll 0.5-molare Chromsäurelösung nach ABEGG und Cox aus 82% H_2CrO_4 (einstufig dissoziiert) und 18% $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (zu 68%, wie Schwefelsäure dissoziiert) bestehen. Danach enthält sie H^+ -Ion schon zu über 80% der Chromkonzentration,² so daß nur unter 20% des Chroms in dieser Lösung wirklich als Anhydrid CrO_3 vorhanden sein können. Dieser Umstand macht also die Voraussetzung von ABEGG und Cox unzulässig und die von ihnen gezogenen Schlüsse über Spaltung des Dichromats unrichtig. Es liegt in der Natur der Sache, daß die Versuche von ABEGG und Cox keine Auskunft über die fraglichen Gleichgewichte geben können, weil die von diesen Autoren gemachte Voraussetzung nicht zutrifft.

Nur in einem Falle könnte man die Versuche von ABEGG und Cox zu einer objektiven Berechnung der Gleichgewichtsverhältnisse von Chromaten benutzen, nämlich wenn man in den Gleichgewichtslösungen neben der Gesamtchromkonzentration auch die H^+ -Ionkonzentration bestimmte. Wenn man aber schon einen solchen Weg einschlägt, dann kann man die sich so träge einstellenden heterogenen Gleichgewichte ganz entbehren und es genügt, die H^+ -Ionkonzentration und ihre Abhängigkeit von verschiedenen Be-

¹ Die Elektroneutralitätsbedingung $\frac{1}{2} K' = (\text{Cr}_2\text{O}_7'') + (\text{CrO}_4'')$ lieferte die zweite Gleichung.

² Wir werden experimentell sehen, daß die H^+ -Ionkonzentration in Lösungen von freier Chromsäure ungefähr gleich der Chromkonzentration d. h. etwa 100% derselben ist.

dingungen in gewöhnlichen Chromat- und Chromsäurelösungen zu untersuchen, um daraus auf die Gleichgewichte zu schließen.

Die Tatsache, daß es ABEGG und COX trotz der Unrichtigkeit ihrer Theorie gelungen ist, die WALDENSchen Leitfähigkeitsmessungen und die osmotische Konzentration freier Chromsäure auch in ihrem Sinne zu interpretieren, zeigt, daß auch für die OSTWALDSche Hypothese eine unabhängige Bestätigung nicht überflüssig wäre. Jedenfalls fehlt uns die genauere Kenntnis der Zustandsverhältnisse der Chromate in wässrigen Lösungen, abgesehen von der Arbeit von SAND und KAESTLE, welche diese Autoren aber zu keinen genügend bestimmten Resultaten geführt hat.¹

Es wurden von mir die Gleichgewichte sowohl in sehr verdünnten, als auch in konzentrierteren Lösungen von Chromaten untersucht, und zwar so, daß ich, wie oben gesagt, die H⁺-Ionenkonzentration verschieden zusammengesetzter Lösungen bestimmte und daraus auf die Gleichgewichtsverhältnisse zu schließen versuchte.

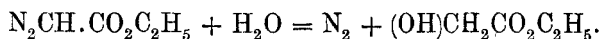
Methode.

Wenn SAND und KAESTLE zu keinen genügend genauen und theoretisch eindeutigen Resultaten in ihrer Arbeit über Dichromat und Chromat gekommen sind, so ist die Ursache davon hauptsächlich in der Wahl der Methode zu suchen. Ihre Anwendung einer Reaktion, welche den zu bestimmenden Stoff verbraucht und dadurch das Gleichgewicht fortwährend verschiebt, setzt schon die Kenntnis des betreffenden Massengesetzes dafür voraus, und man kann auf diese Weise nur die eine oder die andere a priori gemachte Voraussetzung über das fragliche Gleichgewicht prüfen, indem man die der Voraussetzung entsprechende Beziehung in die Differentialgleichung der Geschwindigkeit einsetzt und die Konstanz der vermutlichen Konstante prüft. Die Unbequemlichkeit dieses Verfahrens springt in die Augen. Wenn nämlich sich die der gemachten Voraussetzung

¹ Die vorläufige Mitteilung von SAND (*Ber. d. chem. Ges.* 39, 2038) ist erschienen, als ich bereits mit der vorliegenden Untersuchung beschäftigt war. Diese Mitteilung hat mich von der Vollendung der Arbeit nicht abgehalten, weil ich hauptsächlich die Untersuchung der in meinen katalytischen Studien benutzten sehr verdünnten Lösungen von freier Chromsäure und Chromaten, welche mit der DUSHMANSchen Reaktion kaum hätten untersucht werden können, in meinem Plane hatte. Außerdem wollte ich diese Gelegenheit benutzen, um die von mir und von SAND und KAESTLE angewandten Methoden miteinander zu vergleichen.

entsprechende Konstante nicht konstant erweist, kann man bei sicheren Versuchen daraus schließen, daß die Voraussetzung unrichtig ist und dann muß man entweder auf dieselbe Weise alle anderen Möglichkeiten mühsam durchprobieren, indem der eventuell recht komplizierte Geschwindigkeitsansatz immer von neuem geändert werden muß, oder man verzichtet auf die Deutung der gewonnenen Resultate. Freilich kann man unter Umständen auch die Änderungsfunktion der angenommenen „Konstante“ zur Interpretierung der Resultate benutzen, nur ist das nicht immer durchführbar.

Die von mir benutzte Methode hat, wie jede echte Katalyse, diese Schwierigkeit nicht, da sie das zu prüfende System praktisch unverändert läßt. Diese Methode ist von G. BREDIG und W. FRAENKEL ausgearbeitet worden¹ und beruht auf der von TH. CURTIUS² entdeckten Reaktion, wonach der ebenso von ihm entdeckte Diazoessigsäureäthylester in Gegenwart verdünnter Säuren sich in Glykolsäureester und freien Stickstoff unter Wasseraufnahme zersetzt.



Von BREDIG und W. FRAENKEL wurde festgestellt, daß diese Reaktion eine sehr empfindliche Wasserstoffionkatalyse ist und sich zur quantitativen Messung der H^+ -Ionkonzentration in hohem Grade eignet. Während diese einfache (Reaktion erster Ordnung) Methode wenigstens ebenso genau und empfindlich ist, wie die klassischen Zuckerinversion und Methylacetatverseifung, hat sie diesen letzten gegenüber den sehr großen Vorteil, daß die Reaktion schon bei 25° viel schneller als dort geht, so daß in Fällen, wo dort stundenlang bzw. tagelang gemessen werden muß, hier die Messung nach 20—40 Min. bzw. 2—3 Stunden erledigt ist, dazu kommt noch die Bequemlichkeit der gasometrischen Verfolgung und Messung der Reaktion. Auf die Beschreibung der Einzelheiten der gasometrischen Methode möchte ich verzichten, weil sie schon von BREDIG und WALTON³ und in der FRAENKELschen Arbeit gegeben worden ist. Auf die einzelnen rein technischen von mir gemachten Verbesserungen kann hier auch nicht eingegangen werden. Was die Anwendung dieser Messungsmethode bei der Diazoessigesterkatalyse betrifft, so war hier auf den eventuellen Einfluß der Glaswände der Zersetzungskölbchen zu

¹ W. FRAENKEL, Dissertation, Heidelberg 1906; auch BREDIG und FRAENKEL, *Z. f. Elektrochem.* 11, 525. Verhandlg. d. naturhist. med. Vereins, Heidelberg 1907, sowie demnächst *Zeitschr. phys. Chem.* 1907.

² *Journ. prakt. Chem.* N. F. 38, 396.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 47, 185.

achten. Von W. FRAENKEL wurde nämlich gefunden, daß das Glas, besonders bei heftigem Schütteln zuweilen einen merklichen vermindernenden Einfluß auf die katalytische Wirkung sehr schwacher oder sehr verdünnter Säuren ausübt, indem es als Glasmehl durch das Fallröhrchen abgerieben wird und die zu messende Säurelösung neutralisiert. W. FRAENKEL hat daher die Glaskölbchen durch Platinkölbchen ersetzt, die auch ich bei der Hälfte meiner Versuche benutzt habe.¹ Um aber das sehr kostspielige Platin bei dieser sonst so brauchbaren Methode entbehrlich zu machen, habe ich versucht, Glaskölbchen, welche innen mit einer Paraffinschicht bedeckt sind, für genaue kinetische Messungen in verdünnten Lösungen anzuwenden, was sich auch vollständig bewährt hat.²

Nullversuche mit Diazoessigester (ohne Säurezusatz) haben ergeben, daß die freiwillige Zersetzung des Esters, d. h. unter Einwirkung von sogenanntem reinen „Leitfähigkeitswasser“, welche in Glaskölbchen sehr gehemmt wird,³ in paraffinierten Kölbchen nur wenig langsamer vor sich geht, wie in Platinkölbchen. Ebenso übereinstimmend waren untereinander die Versuche, welche mit gleichen Säurelösungen in Platin- und Paraffinkölbchen ausgeführt wurden. In Paraffinkölbchen waren die Geschwindigkeitskonstanten merkwürdigerweise etwas besser als in Platinkölbchen und ein wenig größer (in sehr verdünnten Lösungen), jedoch liegt dieser Unterschied innerhalb sonstiger Versuchsfehler.

Noch eine kleine Variation der Methode möchte ich nicht unerwähnt lassen, weil sie für die wahrscheinlich sehr große Anwendbarkeit der Diazoessigesterkatalyse eventuell von Nutzen sein kann. Wegen der beschränkten Löslichkeit des Diazoessigesters in Wasser

¹ Für die Überlassung derselben und seinen stets freundlichen kollegialen Rat spreche ich auch hier meinem Freunde Herrn Dr. W. FRAENKEL meinen besten Dank aus.

² Bei dem Paraffinieren der Glaskölbchen ist folgendermaßen zu verfahren: Durch einen heißen Trichter gießt man in das ebensoheiße Kölbchen etwa $\frac{1}{2}$ ccm von geschmolzenem reinen Paraffin. Das heiße Kölbchen dreht man mit der Hand, damit das Paraffin die ganze innere Oberfläche (bis zum Ansatzröhrchen) bedeckt und bringt dann unter fortwährendem Rotieren das Kölbchen unter einen kalten Wasserstrahl. Auf diese Weise erstarrt das Paraffin zu einer gleichmäßigen, sehr festen dichten Schicht, welche sogar nach 10 stündigem Schütteln durch das Fallröhrchen nicht abgerieben wird. Die Fallröhrchen sind durch das Eintauchen in geschmolzenes Paraffin innen und außen zu paraffinieren.

³ Siehe W. FRAENKEL, Dissertation, S. 16 und 51.

mufs man die Katalysatorlösung (1—2 ccm) im Fallröhrchen in die auf dem Boden des Zersetzungskölbchens befindliche Diazoessigesterlösungen (20—30 ccm) einfallen lassen und nicht umgekehrt. Bei schwachen Katalysatoren (schwach sauren Stoffen) mufs man daher entsprechend grofse Fallröhrchen nehmen oder sehr konzentrierte Katalysatorlösungen anwenden, um genügend grofse Katalysator-mengen einführen zu können. Beides hat aber seine Nachteile. Bei grofsen Fallröhrchen kann eventuell der Boden des Zersetzungskölbchens zerschlagen werden, oder das zu lokalisierte Hineinfallen sehr konzentrierter Katalysatorlösung kann Unregelmäfsigkeiten im Reaktionsverlaufe verursachen. Es gibt sogar Fälle, wo man sich auch so nicht helfen kann, da der Katalysator auch nur beschränkt löslich ist (Kaliumdichromat z. B.). In diesem Falle habe ich daher wie folgt verfahren:

In das WALTONSche Kölbchen, in welchem sich das leere Fallröhrchen (nur noch als Rührer) schon am Boden des Kölbchens befindet, kommt zuerst die Diazoessigesterlösung (etwa 10 ccm), deren Konzentration (etwa 1.5 %) sich nach der gewünschten, zu entwickelnden Gasmenge richtet. Dann wird das Kölbchen mit dem eine Verbindungskapillare tragenden Gummistopfen dicht geschlossen. Auf das seitliche Ansatzröhrchen wird ein kurzes an einem Ende durch ein Glasstäbchen dicht zugestopft dickwandiges Schlauchstückchen aufgezogen, das Kölbchen, in den Schüttelapparat eingesetzt, in den Thermostaten gebracht und mit der Bürettenkapillare verbunden. Nachdem das Kölbchen die Thermostatentemperatur angenommen hat, wird es aus dem Wasser so hoch herausgezogen, dafs das seitliche Ansatzrohr etwa um 1 cm aus dem Wasser herausragt, dann wird der Schlauch von dem Ansatzröhrchen vorsichtig abgezogen, wobei man den Schlauch vorher mit einem Stückchen Fließpapier abtrocknet. Durch das Ansatzröhrchen wird dann schnell die im Thermostaten vorgewärmte Katalysatorlösung in das Kölbchen hineinpipettiert (10—20 ccm). Dann wird das Ansatzröhrchen wieder schnell geschlossen, wobei der Schlauch noch mit einer Drahtligatur fest zugebunden wird, das Kölbchen in das Wasser untergetaucht und mit dem Schüttelapparat schnell geschüttelt.¹ Da die Messung der Gasentwicklung überhaupt erst

¹ Ich habe für diesen Zweck einen Schüttelapparat konstruiert, welcher sich von den in hiesigem Institut früher benutzten dadurch unterscheidet, dafs man jedes Kölbchen einzeln, unabhängig von den übrigen drei, samt

dann begonnen werden soll, wenn die Gasentwicklungsgeschwindigkeit wirklich dem Reaktionsverlaufe entspricht, d. h. wenn die unregelmäßigen Anfangerscheinungen — etwa Sättigung des Reaktionsgemisches mit Gas oder umgekehrt die Aufhebung der eventuellen Übersättigung — vorbei sind, hat man immer genügend lange Zeit (3—5 Min.), damit sich das durch das teilweise Herausheben des Kölbchens eventuell gestörte Temperaturgleichgewicht wieder einstellt. Alle Versuche wurden bei $25^{\circ} \pm 0.02$ ausgeführt.

Vor der Anwendung der Diazoessigesterkatalyse auf die Untersuchung der Chromate war noch zu prüfen, ob die Zersetzung des Diazoessigesters nur durch das in Chromsäure — bzw. in Dichromatlösungen sich befindende H^+ -Ion — katalytisch unter Glykolsäureesterbildung stattfindet oder ob hier außer dieser Reaktion nicht auch störende Nebenreaktionen stattfinden: etwa Reduktion der Chromate durch Diazoessigester resp. durch den Glykolsäureester, was nicht unmöglich war. Es kommt aber dabei nur darauf an, daß die eventuell störende Reduktion nicht in erheblichem Grade während der Hauptreaktion (H^+ -Ionkatalyse) stattfindet, dagegen würde es für die Messung der H^+ -Ionenkonzentration gar nicht störend sein, wenn diese Reduktion erst nach Beendigung der Hauptreaktion, d. h. erst dann in merklicher Menge eintritt, nachdem die katalytische Messung der H^+ -Ionenkonzentration schon vorüber ist. Das habe ich auf zweierlei Wegen, wie gewöhnlich, untersucht: erstens analytisch, indem die zugesetzte Chromsäurelösung vor und nach ihrer Reaktion mit Diazoessigester jodometrisch bestimmt wurde, zweitens, was wichtiger ist, kinetisch, indem die Reaktionsgeschwindigkeit, wie in allen Versuchen, gemessen und geprüft wurde, wie weit die Geschwindigkeitskonstante wirklich konstant bleibt.

Analytisch hat sich folgendes gezeigt: In einem sich selbst auf 24 Stunden überlassenen Gemische von 20 ccm 0.1 molarer Chromsäure und 20 ccm einer 1.7%igen Diazoessigesterlösung wird tatsächlich ein Teil der Chromsäure reduziert — die dabei benutzte Menge Chromsäure hat nach der Reaktion 22.1 ccm einer Thiosulfatlösung verbraucht, während sie vor der Reaktion 36.1 ccm derselben verbrauchte. Diese Reduktion ist aber, wie die folgenden Versuche

der es festhaltenden Gabel (siehe WALTON, *Zeitschr. prakt. Chem.* 47, 187) in den Schüttelapparat hineinsetzen und von diesem, sogar während die anderen geschüttelt werden, wieder herausnehmen kann. Dieser Apparat kann von Desaga & Co. in Heidelberg bezogen werden.

zeigen, nicht nachzuweisen, wenn man sogleich nach der Beendigung der Hauptreaktion und ihrer kinetischen Messung die zurückbleibende Chromsäure jodometrisch bestimmt. Um die letzten Spuren des eventuell noch unzersetzt gebliebenen Diazoessigesters zu entfernen, wurde vor der Titration 5 ccm verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und dann noch etwa 5 bis 10 Minuten abgewartet. Die nachstehende Tabelle 1 enthält die Resultate:

Tabelle 1.

Die Zeit zwischen dem Zusammenmischen der Chromsäurelösung (0.0268 Mol. pro l) mit der Diazoessigesterlsg., (1%), u. d. Titration	Min. 35	Min. 30
Die Zeit, in welcher die Katalyse bereits bis 99 % Umsatz fortgeschritten ist.	12	12
Die nach der Reaktion verbrauchte Menge Thiosulfat in ccm. .	10.7	10.6

Dieselbe Menge Chromsäure hatte vor Reaktion mit Diazoester 10.6 ccm Thiosulfatlösung gebraucht.

Die Reduktion der Chromsäure durch den Glykolsäureester tritt also unter den von mir eingehaltenen Bedingungen so langsam ein, daß sie erst merklich wird, wenn die Hauptreaktion und die katalytische Messung bereits vorüber ist, sie konnte also die Resultate nicht stören. Wenn die Hauptreaktion langsam verläuft, d. h. wenn die H⁺-Ionkonzentration sehr klein ist, tritt die Reduktion noch langsamer ein.

Was die kinetischen Versuche anbelangt, so hat sich die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung in wässriger Lösung¹ als sehr gut konstant ergeben, wie das die folgenden Beispiele zeigen mögen.

Bedeutung der Bezeichnungen:

C_{Cro} , Konzentration der Chromsäure in Molen pro Liter des Reaktionsgemisches;

C_{Ester} = Konzentration des Diazoessigesters;

x = das zur Zeit t direkt abgelesene Volum des entwickelten Stickstoffgases (korrigiert im Falle von Temperatur- und Druckänderungen während des Versuches);

a = die Menge des Diazoessigesters (ausgedrückt in Kubikzenti-

¹ Natürlich geschahen alle meine Versuche ohne Zusatz von Alkohol, wie er noch in der ersten Mitteilung von BREIDIG und FRAENKEL (*Z. f. Elektrochem.* 11, 525) vorgeschlagen, dann aber in der Dissertation von W. FRAENKEL als überflüssig nachgewiesen wurde.

metern N_2) in dem als Anfang der regelmässigen Reaktion angenommenen Zeitmomente t_o ;

$a = x$ = die im Momente t noch unzersetzt vorhandene Diazoessigestermenge in denselben Einheiten;

$$k = \text{Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung } k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}.$$

Versuch 32.			Versuch 41.		
Platinkölbchen. Chromsäure von KAHLBAUM. $C_{CrO_3} = 0.002446$; $C_{Ester} = 1\%$ $a = 35.68$			Paraffinkölbchen. Chromsäure von MERCK. $C_{CrO_3} = 0.002446$; $C_{Ester} = 1\%$ $a = 37.90$		
t Minuten	$a - x$	$0.4343 k \cdot 10^4$	t Minuten	$a - x$	$0.4343 k \cdot 10^4$
2	29.36	423	2	31.25	418
5	22.09	416	4	25.85	415
8	16.54	417	6	21.25	419
12	11.23	418	9	15.90	419
17	6.91	419	12	11.88	420
$10^4 \cdot k = 965$			15	8.88	420
			19	6.00	421
			$10^4 = 965$		

Versuche 31 und 31a.

Chromsäure von KAHLBAUM. $C_{CrO_3} = 0.001223$; $C_{Ester} = 1\%$ Paraffinkölbchen $a = 31.90$			Platinkölbchen $a = 32.75$		
t Min.	$a - x$	$0.4343 k \cdot 10^4$	t Min.	$a - x$	$0.4343 k \cdot 10^4$
4	26.23	210	3	28.39	207
8	21.63	211	7	23.35	210
12	17.76	212	11	19.27	209
16	14.70	210	16	15.16	209
21	11.54	210	21	11.92	209
26	9.12	210	26	9.38	209
35	5.86	210	35	6.02	210
46	3.43	211	46	3.53	210
$10^4 \cdot k = 484$			$10^4 \cdot k = 482$		

(Versuche 46, 46a und 35, 39a S. 278.)

Aus den angeführten Beispielen sieht man, daß die katalytische Zersetzung des Diazoessigesters durch keine andere Reaktion gestört wird und daß man diese Katalyse zu der Bestimmung der H-Ionkonzentration in den Chromat- und Chromsäurelösungen gut ver-

Versuche 46 und 46a.

$C_{CrO_3} = 0.000344$ (von MERCK); $C_{Ester} = 1\%$					
Platinkölbchen $a = 34.00$			Paraffinkölbchen $a = 36.37$		
t Minuten	$a - x$	$0.4343 \cdot k \cdot 10^4$	t Minuten	$a - x$	$0.4343 \cdot k \cdot 10^4$
7	31.06	56.1	7	33.13	57.9
24	24.87	56.6	21	27.47	58.0
47	18.47	56.4	41	20.95	58.4
75	12.97	55.8	69	14.25	58.9
111	8.27	55.3	119	7.17	58.7
$10^4 \cdot k = 129$			$10^4 \cdot k = 134$		

Versuche 35 und 39a.

Präffinkölbchen. $CK_2Cr_2O_7 = 0.0604$; $C_{Ester} = \frac{2}{3}\%$					
MERCKs Präparat 3 mal umkrystallisiert $a = 35.67$			KAHLBAUMs Präp. 3 mal umkrystallisiert $a = 33.06$		
t Minuten	$a - x$	$0.4343 \cdot k \cdot 10^4$	t Minuten	$a - x$	$0.4343 \cdot k \cdot 10^4$
12	32.66	31.9	10	30.76	31.3
24	29.94	31.6	25	27.57	31.6
39	26.85	31.6	55	22.16	31.6
69	21.68	31.3	100	15.99	31.6
122	15.11	30.6	160	10.39	31.3
$10^4 \cdot k = 73$			$10^4 \cdot k = 73$		

werten kann. Aus denselben Beispielen ist auch zu sehen, daß man mit Paraffinkölbchen ebensogut, wie mit Platinkölbchen arbeiten kann. Die kleinen Abweichungen in sehr verdünnten Lösungen liegen nicht außerhalb sonstiger Versuchsfehler und die Mittelwerte aus mehreren Versuchen dürften bis 2% genau sein. Um von den eventuellen präparativen Fehlern möglichst frei zu sein, habe ich die Chromsäure- und Kaliumdichromatpräparate verschiedener Herkunft miteinander verglichen. Die Chromsäure war entweder „MERCKs garantiert reines Präparat“, „extra schwefelsäurefrei“, oder das reinste KAHLBAUMsche Präparat und wurde direkt angewendet. Versuche 32 und 41 (S. 277) zeigen die sehr gute Übereinstimmung. Die Kaliumdichromatpräparate stammten auch von diesen beiden Firmen und wurden vor der Anwendung zwei- bis dreimal umkrystallisiert und wie üblich bei $120-130^\circ$ bis zum konstanten Gewicht getrocknet (Versuch 35 und 39a). Wo

das Kaliummonochromat zur Anwendung kam, wurde es ebenso behandelt. Die Lösungen von Kaliumdi- und -monochromat wurden durch direktes Abwägen hergestellt, diejenigen von Chromsäure jodometrisch gegen die Kaliumdichromatlösungen eingestellt. Die nachstehende Tabelle 2 möge zeigen, wie genau übereinstimmend mit Lösungen von Kaliumdichromat sich auch Lösungen von Kaliummonochromat durch direktes Abwägen herstellen lassen.¹

Tabelle 2.

Substanz	Abgewogen u. in 1 l gelöst g	Konzentration der Lösung in Mol. pro Liter	ccm Thiosulfat verbraucht von 20 ccm der Lösung Mittel aus je 3 Titrationen
1) $K_2Cr_2O_7$	3.9440	0.01339	21.50
2) $K_2Cr_2O_7$	3.9440	0.01339	21.51
3) K_2CrO_4	2.6033	0.01339	10.76

Der Diazoessigester wurde aus Glykokolester gemacht und weiter nach ausführlichen Angaben von W. FRAENKEL behandelt. Bei jeder Versuchsreihe wurden Nullversuche gemacht, d. h. 20 ccm der für die Reaktion benutzten Diazoessigesterlösung ohne Zusatz von Katalysator in einem Reaktionskölbchen geschüttelt und die dabei entwickelte Gasmenge gemessen.

In Übereinstimmung mit W. FRAENKEL'S Angaben hat sich gezeigt, daß 20 ccm einer 1 %igen wässerigen Lösung des über festem Barythydrat aufbewahrten und dann frisch überdestillierten Präparates in 2—3 Stunden nicht mehr als 1.5 ccm in Platin bzw. Paraffinkölbchen und etwa 0.3—0.4 ccm in Glaskölbchen entwickelte, während die in anderen Kölbchen parallelgehende Reaktion schon längst am Ende war (40—45 ccm N_2). Außerdem hat schon W. FRAENKEL festgestellt, daß auch die etwas mehr Gas entwickelnden Diazoessigester-Präparate beim Zusatz bekannter Mengen Säure dieselbe Geschwindigkeitskonstante geben wie die ganz frischen. Das wird von W. FRAENKEL darauf zurückgeführt, daß die äußerst kleine H^+ -Ionenkonzentration, welche teilweise von dem Wasser, teilweise von dem sich aus Diazoessigester bildenden Glykolester oder anderen Umwandlungsprodukten bzw. Verunreinigungen desselben, stammen, durch den Säurezusatz zum Verschwinden gebracht und daher un-

¹ Vergl. dagegen BRUHNS, *Z. anorg. Chem.* 49, 280.

schädlich gemacht wird, weil eine so schwache Dissoziation durch die zugesetzte Säure ganz zurückgedrängt wird.¹

Aus seinen zahlreichen Versuchen mit verschiedenen Säuren, bei welchen die H⁺-Ionkonzentration in voraus bekannt war, hat W. FRAENKEL den Koeffizient $k_h = \frac{k}{C_{H^+}}$ bestimmt, welcher die Geschwindigkeitskonstante k der Diazoessigester - Katalyse bei der Einheit der H⁺-Ionkonzentration darstellt.² Folglich kann man umgekehrt mit Hilfe dieses Koeffizienten k_h und der experimentell in einer Lösung bestimmten Geschwindigkeitskonstante k die unbekannte H⁺-Ionkonzentration derselben in sehr einfacher Weise ausrechnen nach der Gleichung:

$$C_{H^+} = \frac{k}{k_h}.$$

k_h wurde von W. FRAENKEL für 25° aus 26 Versuchen mit verschiedenen wässrigen Säuren — hauptsächlich Salpeter- und Pikrinsäure — im Mittel zu 38.5 gefunden. Die einzelnen Abweichungen von diesem Mittelwerte betragen etwa 4%.

In den von mir gemachten Versuchen mit bekannten Salpetersäurelösungen habe ich einen praktisch gleichen Mittelwert wie W. FRAENKEL erhalten. Da diese Versuche gleichzeitig auch die Verwendbarkeit von Paraffinkölbchen an bekannten Salpetersäurelösungen demonstrieren können, führe ich sie im folgenden vollständig an.

Versuch 1.

$$CHNO_3 = 0.00121; C_{Ester} = 1\%$$

Platinkölbchen

$$a = 33.22$$

t Minuten	$a - x$	$0.4343 \cdot k \cdot 10^4$
3	28.9	202
6	25.1	203
10	20.85	202
19	13.84	200
30	8.5	197

$$10^4 \cdot k = 463$$

$$k_h = \frac{k}{C_{H^+}} = 38.3$$

Wiederholt: 38.2

¹ W. FRAENKEL, Dissertation, S. 17. Diazoessigester besitzt übrigens bekanntlich auch, allerdings verschwindend geringe saure Eigenschaften.

² l. c. S. 22.

Versuche 3 und 3a.

$\text{CHNO}_3 = 0.000106; C_{\text{Ester}} = 1 \%$					
Platinkölbchen $a = 35.34$			Paraffinkölbchen $a = 35.12$		
t Minuten	$a - x$	$0.4343 \cdot k \cdot 10^4$	t Minuten	$a - x$	$0.4343 \cdot k \cdot 10^4$
15	33.37	19.0	15	33.03	18.0
30	31.49	18.2	30	31.09	17.9
48	29.35	17.9	48	28.82	18.0
68	27.18	17.6	68	26.50	18.0
93	24.56	17.6	93	23.88	18.0
131	21.18	17.4	131	20.40	18.0
$10^4 \cdot k = 41.2$			$10^4 \cdot k = 41.4$		
$k_h = \frac{k}{CH} = 38.9$			$k_h = \frac{k}{CH} = 39.1$		
Wiederholt: 38.8			Wiederholt: 39.0		

Wie man sieht, wurden auch bei Salpetersäure in Platin- und Paraffinkölbchen sehr nahe gleiche Werte erhalten.

Für die Berechnung der H⁺-Ionenkonzentration wurde der Koeffizient k_h gleich 38.5 genommen, welche Größe in Anbetracht unvermeidlicher Versuchsfehler den wahrscheinlichsten Betrag des Koeffizienten k_h bei 25° darstellt. Als obere Grenze der H⁺-Ionenkonzentration, welche bei 25° mit der Diazoessigester methode bequem meßbar ist, kann man eine 0.0025 molare H⁺-Ionenlösung angeben, wo die Hälfte des Diazoessigesters in etwa 9 Minuten zersetzt wird und als untere ebenso noch bequem meßbare Reaktion die mit etwa 0.00008 Mol. H⁺-Ion pro Liter, wo auch noch die Hälfte des Umsatzes bei 25° bereits in 4¹/₂ Stunden erreicht wird.

Resultate.

Verdünnte Lösungen.

Da ich, wie am Anfang geschildert, durch das so verschiedene Verhalten der Chromate in bezug auf die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds zu der Untersuchung ihres Zustandes in wässrigen Lösungen veranlaßt bin, und da es sich dort bei der Katalyse um sehr verdünnte Lösungen handelte, lag mir daran, solche sehr verdünnte Lösungen auch in bezug auf ihren H⁺-Iengehalt zu untersuchen.

Diese Versuche hatten auch den Zweck, das Verhalten der freien Chromsäure bei starken Verdünnungen festzustellen.

Versuche. I. Serie: Verdünnte Lösungen.

Erste Reihe: Freie Chromsäure.

Vers. 41a. Chromsäure-Merck $C_{CrO_3} = 0.002446$. $C_{Est.} = 1\%$ Paraffinkölbechen	t $a-x$ $0.4343 k \cdot 10^4$	0 37.90 —	2 31.25 418	4 25.85 415	6 21.25 419	9 19.90 419	12 11.88 420	15 8.88 420	19 6.00 421	$k \cdot 10^4$ 965	C_H 0.00250
Vers. 32a. Chromsäure-Kahlbaum $C_{CrO_3} = 0.002446$. $C_{Est.} = 1\%$ Platinkölbechen	t $a-x$ $0.4343 k \cdot 10^4$	0 35.68 —	2 29.36 423	5 22.09 416	8 16.54 417	12 11.23 418	17 6.91 419	27 2.56 423		965	0.00250
Vers. 9. Chromsäure-Merck $C_{CrO_3} = 0.001218$. $C_{Est.} = 1\%$ Platinkölbechen	t $a-x$ $0.4343 k \cdot 10^4$	0 34.41 —	3 30.02 198	$7\frac{1}{2}$ 24.37 199	12 19.60 204	16 16.41 201	21 12.96 202	26 10.31 201	31 8.13 202	44 6.19 201	51 4.46 202
Versuch 9a. Alles wie im Versuch 9	t $a-x$ $0.4343 k \cdot 10^4$	0 32.49 —	3 28.19 205	$7\frac{1}{2}$ 22.79 205	12 18.47 204	17 14.62 204	21 12.17 203	26 9.65 203	31 7.57 204	44 5.78 203	51 4.21 202
Vers. 42. Chromsäure-Merck $C_{CrO_3} = 0.000602$. $C_{Est.} = 1\%$ Platinkölbechen	t $a-x$ $0.4343 k \cdot 10^4$	0 31.22 —	3 29.25 94.3	7 26.66 97.9	11 24.29 99.1	15 22.13 99.6	19 20.16 99.9	24 17.97 100	43 11.64 99.7	56 8.65 99.5	72 5.99 99.6
Vers. 11. Chromsäure-Merck $C_{CrO_3} = 0.000609$. $C_{Est.} = 1\%$ Platinkölbechen	t $a-x$ $0.4343 k \cdot 10^4$	0 33.81 —	$4\frac{1}{2}$ 30.44 102	12 25.55 101	$22\frac{1}{2}$ 19.98 102	32 16.02 101	46 11.53 102	64 7.66 101	76 5.81 101	232	0.000604
Vers. 45. Chromsäure-Merck $C_{CrO_3} = 0.000172$. $C_{Est.} = 1\%$ Paraffinkölbechen	t $a-x$ $0.4343 k \cdot 10^4$	0 38.50 —	$7\frac{1}{2}$ 36.67 28.3	14 35.15 28.3	24 32.91 28.4	34 30.82 28.5	46 28.40 28.5	60 25.88 28.6	75 23.39 28.6	91 18.46 28.5	132 16.16 28.3
Versuch 45a. Alles wie im Versuch 45. Platinkölbechen	t $a-x$ $0.4343 k \cdot 10^4$	0 37.99 —	7 36.81 28.1	14 34.76 27.6	24 32.64 27.5	34 30.71 27.2	47 28.36 27.0	62 25.89 26.9	76 23.82 26.4	91 19.59 26.3	132 17.59 25.3

Zweite Reihe: Chromsäure + Dichromat.

Vers. 13. $\bar{C}_{CrO_3} = 0.001218$, $\bar{C}_{K_2Cr_2O_7} = 0.000607$, $\bar{C}_{Est.} = 1\%$ Platinkölbechen	t	0	4	7	$10^{1/2}$	14	18	22	27	34	44	54	$k \cdot 10^4$	C_H
	$a-x$	30.17	24.97	21.67	18.37	15.56	12.93	10.66	8.43	6.02	3.73	2.33		
	0.4343 $k \cdot 10^4$	—	205	205	205	205	204	205	205	206	206	206	472	0.00122
Vers. 18. Alles wie im Vers. 13 (eine andere $K_2Cr_2O_7$ -Lösg.) Platinkölbechen	t	0	2	6	10	15	20	27	35	47				
	$a-x$	30.50	27.13	22.50	18.66	14.80	11.75	8.45	5.86	3.30				
	0.4343 $k \cdot 10^4$	—	203	203	203	203	203	202	203	202	203	203	467	0.00121
Versuch 19. Alles wie im Vers. 13 Platinkölbechen	t	0	3	7	11	16	22	28	36	48				
	$a-x$	29.47	25.57	21.18	17.55	13.83	10.42	7.82	5.36	3.00				
	0.4343 $k \cdot 10^4$	—	205	205	205	205	205	206	206	206	206	206	472	0.00122
Vers. 12. $\bar{C}_{CrO_3} = 0.000609$, $\bar{C}_{K_2Cr_2O_7} = 0.000304$, $\bar{C}_{Est.} = 1\%$ Platinkölbechen	t	0	$5^{1/2}$	13	22	31	40	55	74	90				
	$a-x$	35.15	31.02	26.02	21.21	17.24	14.07	10.02	6.50	4.57				
	0.4343 $k \cdot 10^4$	—	99	100	100	100	99	99	99	99	99	98	230	0.000598
Versuch 12a. Alles wie im Vers. 12 Platinkölbechen	t	0	3	7	15	23	33	45	61	88				
	$a-x$	33.74	31.45	28.60	23.66	19.56	15.43	11.68	7.98	4.22				
	0.4343 $k \cdot 10^4$	—	102	102	103	103	103	102	103	103	103	103	237	0.000616

Dritte Reihe: Chromsäure + Monochromat.

Vers. 16. $\bar{C}_{CrO_3} = 0.001218$, $\bar{C}_{K_2Cr_2O_7} = 0.0003038$, $\bar{C}_{Est.} = 1\%$ Platinkölbechen	t	0	6	10	14	19	25	32	$40^{1/2}$	50	60	78		
	$a-x$	32.33	26.18	22.77	19.77	16.54	13.44	10.51	7.77	5.60	3.93	2.10		
	0.4343 $k \cdot 10^4$	—	153	152	153	153	152	153	153	152	152	152	352	0.000915
Versuch 16a. Alles wie im Vers. 16 Platinkölbechen	t	0	$4^{1/2}$	8	12	17	23	30	38	48	58	76		
	$a-x$	30.24	25.69	22.70	19.62	16.37	13.22	10.28	7.73	5.43	3.81	1.98		
	0.4343 $k \cdot 10^4$	—	157	156	156	156	156	156	156	155	155	156	359	0.000933
Versuch 16b. Alles wie im Vers. 16 Paraffinkölbechen	t	0	3	7	11	16	22	28	36	48				
	$a-x$	31.46	28.23	24.39	21.12	17.65	14.22	11.46	8.60	5.56				
	0.4343 $k \cdot 10^4$	—	157	158	157	157	157	157	157	156	156	157	362	0.000941

Vers. 17. $C_{CrO_2} = 0.001218$.
 $CK_2CrO_4 = 0.000607$. $C_{Est.} = 1\%$
 Platinkölblehen
 Versuch 17 a.
 Alles wie im Vers. 17
 Paraffinkölblehen
 Versuch 17 b.
 Alles wie im Vers. 17
 Paraffinkölblehen

t	0	4	8	12	17	23	30	38	48	58	76	$k \cdot 10^4$	C_H
$a-x$	32.12	29.24	26.61	24.19	21.50	18.71	15.83	13.08	10.33	8.20	5.30		
0.4343 $k \cdot 10^4$	—	102	102	103	103	102	102	103	103	102	103	237	0.000616
t	0	4	8	12	17	23	30	38	48	58	76		
$a-x$	31.65	28.75	26.12	23.77	21.10	18.28	15.47	12.80	10.09	7.94	5.14		
0.4343 $k \cdot 10^4$	—	104	104	104	104	104	104	103	103	103	104	239	0.000622
t	0	4	9 $\frac{1}{2}$	13	19	25	33	45					
$a-x$	31.35	28.53	25.02	23.06	20.04	17.38	14.44	10.97					
0.4343 $k \cdot 10^4$	—	102	103	103	102	102	102	102	102	102	102	235	0.000610

II. Serie: Konzentrierte Lösungen.

Vierte Reihe: Reine Dichromatlösungen.

Vers. 51. Kaliumdichromat-Merek
 3 mal umkrist. $CK_2Cr_2O_7 = 0.2208$.
 $C_{Est.} = \frac{2}{3}\%$. Paraffinkölblehen
 Versuch 51 a.
 Alles wie im Vers. 51
 Paraffinkölblehen
 Vers. 21. Kaliumdichromat-Merek
 $CK_2Cr_2O_7 = 0.1206$. $C_{Est.} = \frac{2}{3}\%$
 Platinkölblehen
 Versuch 21 a.
 Alles wie im Vers. 21
 Paraffinkölblehen
 Vers. 47. Kaliumdichrom.-Kahlb.
 $CK_2Cr_2O_7 = 0.1012$. $C_{Est.} = \frac{2}{3}\%$
 Paraffinkölblehen

t	0	5	10	15	21	31	40	50	62	75	95		
$a-x$	29.99	27.50	25.16	23.15	20.83	17.44	14.96	12.56	10.18	8.10	5.81		
0.4343 $k \cdot 10^4$	—	75.4	76.3	74.9	75.4	75.9	75.5	75.6	75.7	75.8	75.0	174	0.000451
t	0	4	8	13	18	24	35	54	78	99			
$a-x$	28.67	26.77	24.99	22.94	21.04	18.97	15.68	11.33	7.58	5.31			
0.4343 $k \cdot 10^4$	—	74.5	74.5	74.5	74.7	74.7	74.8	74.6	74.1	74.0	172	0.000446	
t	0	6	14	22	33	46	61	76	91	111	145		
$a-x$	35.14	32.81	29.92	27.29	24.09	20.72	17.47	14.77	12.52	10.06	6.99		
0.4343 $k \cdot 10^4$	—	49.7	49.9	49.9	49.7	49.7	49.8	49.5	49.3	49.0	48.4	114	0.000297
t	0	8	17	26	39	54	69	85	104	138			
$a-x$	35.50	32.47	29.30	26.26	22.81	19.30	16.29	13.48	10.94	7.45			
0.4343 $k \cdot 10^4$	—	48.4	49.0	50.3	49.3	49.0	49.0	49.0	49.5	49.1	49.4	114	0.000297
t	0	7	17	27	40	55	70	90	115	140			
$a-x$	37.4	34.81	31.50	28.50	25.06	21.55	18.60	15.20	11.90	9.20			
0.4343 $k \cdot 10^4$	—	44.7	43.9	43.7	43.5	43.5	43.3	43.3	43.5	43.3	43.5	100	0.000260

Versuch 47a. Alles wie im Vers. 47 Platinkölbechen	t $a-x$ 0.4343 $k \cdot 10^4$	0 34.30 —	7 31.93 44.4	17 28.92 43.6	28 25.90 43.6	41 22.82 43.2	55 19.92 42.9	70 17.28 42.8	90 14.22 42.5	115 11.22 42.2	140 8.82 42.1	$k \cdot 10^4$	Cit.
Vers. 23. Kaliumdichromat-Merck I. Frakt. (2 mal umkr.) $CK_2Cr_2O_7 =$ 0.0604. $C_{Est.} = \frac{2}{3} \%$. Paraffinkölb.	t $a-x$ 0.4343 $k \cdot 10^4$	0 34.60 —	9 32.40 31.7	19 30.11 31.8	30 27.80 31.7	42 25.43 31.8	60 22.30 31.8	94 17.40 31.8	146 11.95 31.6	176 9.65 31.5	214 7.37 31.4	73	0.000190
Versuch 23a. Alles wie im Vers. 23 Platinkölbechen	t $a-x$ 0.4343 $k \cdot 10^4$	0 33.02 —	9 30.92 31.8	19 28.81 31.2	30 26.54 31.6	42 24.39 31.3	74 19.42 31.2	94 16.99 30.7	115 14.81 30.3	176 9.93 29.7	214 7.82 29.2	72	0.000187
Vers. 36. Kaliumdichromat-Merck II. Frakt. (3 mal umkr.) $CK_2Cr_2O_7 =$ 0.0604. $C_{Est.} = \frac{2}{3} \%$. Paraffink.	t $a-x$ 0.4343 $k \cdot 10^4$	0 32.92 —	12 30.14 32.0	24 27.60 31.9	39 24.70 32.0	54 22.09 32.1	69 19.77 32.1	90 16.90 32.1	129 13.35 30.4	158 10.35 29.6	187 8.35 29.2	73	0.000190
Versuch 36a. Alles wie im Vers. 36 Platinkölbechen	t $a-x$ 0.4343 $k \cdot 10^4$	0 32.40 —	6 31.04 31.2	18 28.53 30.8	30 26.23 30.6	45 23.65 30.4	60 21.38 30.1	75 19.35 30.0	96 16.80 29.6	128 13.70 29.2	157 10.35 28.0	70	0.000182
Vers. 35a. Kaliumdichromat-Merck III. Frakt. (4 mal umkr.) $CK_2Cr_2O_7 =$ 0.0604. $C_{Est.} = \frac{2}{3} \%$. Paraffink.	t $a-x$ 0.4343 $k \cdot 10^4$	0 34.69 —	0 32.40 31.2	24 29.04 32.2	54 26.14 32.5	90 23.14 32.7	122 17.59 32.7	157 13.94 32.4	187 10.35 32.4	214 8.82 32.4	243 7.37 32.4	74	0.000194
Vers. 39. Kaliumdichromat-Kahlb. $CK_2Cr_2O_7 = 0.0604$. $C_{Est.} = \frac{2}{3} \%$ Platinkölbechen	t $a-x$ 0.4343 $k \cdot 10^4$	0 34.34 —	0 32.40 31.2	25 28.77 30.8	55 26.14 30.2	100 23.43 29.5	125 17.40 29.5	157 14.88 29.1	187 10.35 29.1	214 8.82 29.1	243 7.37 29.1	70	0.000181
Vers. 20. Kaliumdichromat-Merck $CK_2Cr_2O_7 = 0.0482$. $C_{Est.} = \frac{2}{3} \%$ Paraffinkölbechen	t $a-x$ 0.4343 $k \cdot 10^4$	0 34.32 —	10 32.12 28.8	20 29.90 29.9	30 27.98 29.6	40 26.23 29.2	55 23.82 28.8	75 20.98 28.8	99 17.97 28.5	122 13.94 28.4	157 10.35 28.4	66	0.000172
Versuch 20a. Alles wie im Vers. 20 Paraffinkölbechen	t $a-x$ 0.4343 $k \cdot 10^4$	0 32.17 —	10 30.10 28.9	20 28.08 29.5	30 26.29 29.2	40 24.62 29.0	55 22.38 28.7	75 19.70 28.4	99 16.98 28.0	122 13.94 28.0	157 10.35 28.0	66	0.000172

Vers. 22. Kaliumdichromat-Kahlb.
 $CK_2Cr_2O_7 = 0.0482$. $C_{Est.} = \frac{2}{3} \%$
 Platinkölbechen

Versuch 22a.
 Alles wie im Vers. 22
 Paraffinkölbechen

Versuch 24.
 $CK_2Cr_2O_7 = 0.0302$. $C_{Est.} = \frac{2}{3} \%$
 Platinkölbechen

Versuch 24a.
 Alles wie im Vers. 24
 Paraffinkölbechen

Versuch 52.
 $CK_2Cr_2O_7 = 0.01694$. $C_{Est.} = \frac{2}{3} \%$
 Platinkölbechen

Versuch 52a.
 Alles wie im Vers. 52
 Paraffinkölbechen

Vers. 49. $CK_2Cr_2O_7 = 0.1012 +$
 $CK_2CrO_4 = 0.0001375$. $C_{Est.} = \frac{2}{3} \%$
 Paraffinkölbechen

Versuch 49a.
 Alles wie im Vers. 49
 Paraffinkölbechen

Vers. 48. $CK_5Cr_2O_7 = 0.1012 +$
 $CK_5CrO_4 = 0.000275$. $C_{Est.} = \frac{2}{3} \%$
 Paraffinkölbechen

Versuch 48 a.

Alles wie im Vers. 48
 Platinkölbechen

Vers. 50. $CK_5Cr_2O_7 = 0.1012 +$
 $CK_5CrO_4 = 0.000550$. $C_{Est.} = \frac{2}{3} \%$
 Paraffinkölbechen

Versuch 50 a.

Alles wie im Vers. 50
 Paraffinkölbechen

Vers. 40 a. $CK_5Cr_2O_7 = 0.0604 +$
 $CK_5CrO_4 = 0.000275$. $C_{Est.} = \frac{2}{3} \%$
 Platinkölbechen

Vers. 43. $CK_5Cr_2O_7 = 0.0604 +$
 $CK_5CrO_4 = 0.000275$. $C_{Est.} = \frac{2}{3} \%$
 Platinkölbechen

Vers. 44. $CK_5Cr_2O_7 = 0.0604 +$
 $CK_5CrO_4 = 0.000138$. $C_{Est.} = \frac{2}{3} \%$
 Paraffinkölbechen

Versuch 44 a.

Alles wie im Vers. 44
 Paraffinkölbechen

t	0	7	17	27	40	55	70	90	115	140	$k \cdot 10^4$	C_H
$a-x$	35.70	34.34	32.52	30.82	28.73	26.47	24.42	21.92	19.12	16.62		
0.4343 $k \cdot 10^4$	—	24.1	23.8	23.7	23.6	23.6	23.6	23.5	23.6	23.6	54.3	0.000141
t	0	7	17	28	41	55	70	90	115	140		
$a-x$	33.96	32.68	31.00	29.22	27.26	25.34	23.49	21.14	18.59	16.34		
0.4343 $k \cdot 10^4$	—	23.9	23.3	23.3	23.3	23.1	22.9	22.9	22.8	22.7	53.4	0.000139
t	0	10	27	46	68	94	120	160	220			
$a-x$	36.86	35.71	33.75	31.70	29.45	27.05	24.80	21.77	17.96			
0.4343 $k \cdot 10^4$	—	13.8	14.2	14.2	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.2	32.7	0.000085
t	0	9	26	45	67	93	119	150	210			
$a-x$	36.19	35.13	33.26	31.21	28.99	26.61	24.36	22.08	18.13			
0.4343 $k \cdot 10^4$	—	14.3	14.1	14.3	14.4	14.4	14.4	14.3	14.3	14.3	32.9	0.000086
t	0	19	34	49	70	94	119	154	220			
$a-x$	34.01	31.83	30.15	28.65	26.60	24.55	22.52	19.87	15.75			
0.4343 $k \cdot 10^4$	—	15.2	15.4	15.2	15.2	15.1	15.0	15.2	15.2	15.2	35.0	0.000091
t	0	17	40	65	89	121	155	191	249			
$a-x$	36.01	34.05	31.54	29.14	27.87	24.41	21.97	19.65	16.65			
0.4343 $k \cdot 10^4$	—	14.3	14.4	14.1	14.1	13.9	13.9	13.8	13.4	13.4	33	0.000084
t	0	14	31	49	69	92	114	139	169	239		
$a-x$	34.76	32.50	29.93	27.42	24.87	22.27	20.00	17.70	15.27	10.85		
0.4343 $k \cdot 10^4$	—	20.9	21.0	21.0	21.1	21.0	21.1	21.1	21.1	21.1	48.6	0.000126
t	0	16	37	53	74	97	123	158	199	234		
$a-x$	34.51	31.97	28.85	26.68	24.12	21.57	19.01	16.01	13.13	11.04		
0.4343 $k \cdot 10^4$	—	20.8	21.0	21.1	21.0	21.0	21.1	21.1	21.1	21.1	48.6	0.000126

Da die von mir benutzte Methode der Diazoessigester-Katalyse noch nicht so bekannt und verbreitet ist, wie sie es vielleicht verdient, habe ich meine Versuche hier als Beispiel ausführlich angegeben. Die Bezeichnungen sind dieselben, wie auf S. 276.¹

Die molekulare Leitfähigkeit freier Chromsäure² zeigt, daß ihre elektrolytische Dissoziation sich mit der Verdünnung nicht merklich ändert. Diese Erscheinung hat OSTWALD³ veranlaßt, für die Säure die Formel $H_2Cr_2O_7$ anzunehmen, ABEGG und COX dagegen haben sie so gedeutet, daß die schwache Säure H_2CrO_4 nur einstufig vollständig dissoziiert sei. Ich habe daher versucht, mit der Verdünnung der freien Chromsäure möglichst weit zu gehen, um die dadurch verursachte H^+ -Ionkonzentrationsänderung mit Hilfe der Diazoessigester-Katalyse zu verfolgen. Die nachstehende Tabelle 3 enthält die Zusammenstellung der obenangeführten Resultate.

Tabelle 3.
H⁺-Ionbestimmungen in freier Chromsäure. $C_{\text{Ester}} = 1\%$.

Nr. des Versuchs	Präparat	Material des Kölbchens	CrO_3	$k \cdot 10^4$	$\frac{k}{k_h} = C_{H^+}$	Mittelwerte von C_{H^+}	$\frac{C_{H^+}}{C_{CrO_3}}$
41	Merck	Prf.	0.002446	946	0.00246	} 0.00249	1.02
41 a	"	"	0.002446	965	0.00250		
32	Kahlb.	"	0.002446	965	0.00250		
32 a	"	Pt.	0.002446	965	0.00250	} 0.00121	0.99
9	Merck	"	0.001218	463	0.00120		
9 a	"	"	0.001218	467	0.00121		
31	Kahlb.	Prf.	0.001223	484	0.00125	} 0.00125	1.02
31 a	"	Pt.	0.001223	482	0.00125		
11	Merck	"	0.000609	232	0.000604	0.000604	0.99
42	"	"	0.000602	229	0.000595	0.000595	0.99
16	"	"	0.000344	129	0.000335	} 0.000342	0.99
46 a	"	Prf.	0.000344	134	0.000348		
45	"	"	0.000172	65	0.000169	} 0.000166	0.97
45 a	"	Pt.	0.000172	62	0.000162		

Wie man sieht, ist die H^+ -Ionkonzentration in verdünnten Chromsäurelösungen innerhalb der Versuchsfehler gleich der Konzentration der Chromsäure selbst, d. h. auf 1 Atom Chrom kommt

¹ Die Werte $k \cdot 10^4$ in der vorletzten Spalte der Tabellen sind Mittelwerte aus einer größeren Zahl von Ablesungen als hier wegen Platzmangel abgedruckt sind.

² WALDEN, *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 71.

³ OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 78.

1 Mol. freies H-Ion. Dieses Resultat stimmt vollkommen mit den WALDENSchen Messungen überein und, wenn es noch möglich wäre, diese WALDENSchen Messungen in dem Sinne von ABEGG und COX so zu interpretieren, daß die Säure H_2CrO_4 etwa einstufig dissoziiert wäre, so zeigen doch meine Messungen, daß man es hier mit einem vollständig dissoziierten Elektrolyten zu tun hat. Denn eine eventuelle Dissoziation des zweiten H-Ions wird in meinen Versuchen selbst bei der weiteren ca. 15fachen Verdünnung noch nicht merklich, obwohl die von mir erreichte Verdünnung schon 5800 l pro g-Mol. CrO_3 (oder 11600 l pro g-Mol. $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ist. Bei dieser Verdünnung dürfte Schwefelsäure schon vollständig dissoziiert sein, da sie bereits bei $v = 1024$ nicht weit von dem Grenzwert ihrer molekularen Leitfähigkeit entfernt ist.

Es bleibt also wohl nichts übrig, als mit OSTWALD zu schließen, daß die freie Chromsäure eine starke Säure von solcher Konstitution ist, daß auf 1 Chromatom 1 H-Ion kommt, d. h. Dichromsäure, welche schon bei $v = \text{ca. } 500$ vollständig in 3 Ionen 2 H- und Cr_2O_7 dissoziiert ist.

Der äußerst kleine H-Iongehalt der ebensosehr verdünnten Kaliumdichromatlösungen ließ sich nicht direkt bestimmen. Daraus kann man schon sehen, daß das Kaliumdichromat wirklich das neutrale Salz der Dichromsäure ist, und daß die Betrachtung einer sehr verdünnten Kaliumdichromatlösung als eines Gemisches aus äquivalenten Mengen CrO_4 und CrO_3 nicht der Wirklichkeit entspricht, weil wir eben gesehen haben, daß die CrO_3 -Lösungen eine ihrem CrO_3 -Gehalte gleiche Menge H-Ion enthalten.

Die nachstehende Tabelle 4 zeigt, daß ein Zusatz von Kaliumdichromat zu einer verdünnten Chromsäurelösung den H-Iongehalt der letzteren nicht ändert. Die Genauigkeit, mit welcher sich der H-Iongehalt in so verdünnten Lösungen bestimmen läßt, beträgt etwa 3 %. Ein Versuchsfehler von 10 % würde daher bei diesen Lösungen nur etwa 0.00012 bzw. 0.00006 Mol. H- pro Liter ausmachen.

(S. Tabelle 4, S. 290.)

Diese Nichtbeeinflussung der H-Ionkonzentration der Dichromsäure durch den Kaliumdichromatzusatz erklärt sich am natürlichsten, wenn man, wie gezeigt, das letztere als das neutrale Salz der ersteren auffaßt. Allerdings könnte man hier eventuell einwenden, daß, wenn sowohl die verdünnte Chromsäure, als auch das

Tabelle 4.

Nr. des Vers.	Genommen als		$k \cdot 10^4$	C_H
	freie Chromsäure $CCrO_3$	Kaliumdichromat $CK_2Cr_2O_7$		
9 } 9a }	0.00122	0	465	0.00121
13	0.00122	0.000607	472	0.00122
18	0.00122	0.000607	467	0.00121
19	0.00122	0.000607	472	0.00122
11	0.000609	0	232	0.000604
12	0.000609	0.000304	230	0.000598
12a	0.000609	0.000304	237	0.000616

Kaliumdichromat nicht in so einfachem Verhältnis zueinander stehen, sondern jedes für sich vollständig in die $CrO_4^{''}$ und CrO_3 zerfallen wäre, sie sich bei solchen Verdünnungen auch nicht mehr merklich beeinflussen würden. Es läßt sich aber noch anders zeigen, daß ein Zerfall des Dichromations, wie etwa oben, bei diesen Lösungen praktisch unmöglich ist. Die Annahme der Reaktion $Cr_2O_7^{''} = CrO_4^{''} + CrO_3$ verlangt nämlich, daß das $CrO_4^{''}$ -Ion neben dem CrO_3 also auch neben H^+ -Ion (siehe oben) in beträchtlicher Menge existieren kann. Wäre dem so, dann sollte die Änderung der H^+ -Ionenkonzentration freier Chromsäure beim Zusatz von wenig Kaliummonochromat, nicht groß und jedenfalls nicht eine stöchiometrisch-quantitative sein. Tabelle 5 zeigt aber das Entgegengesetzte.

Tabelle 5.

Nr. d. Vers.	Genommen als		$k \cdot 10^4$	C_H	$CCrO_3 - C_H$
	Chromsäure $CCrO_3$	Kaliumchromat CK_2CrO_4			
9 } 9a }	0.00122	0	465	0.001210	
16	0.00122	0.000304	352	0.000930	0.000292
16a	0.00122	0.000304	359		
16b	0.00122	0.000304	362		
17	0.00122	0.000607	237	0.000616	0.000604
17a	0.00122	0.000607	239		
17b	0.00122	0.000607	235		

Die H^+ -Ionenkonzentration einer verdünnten Chromsäure wird also durch Kaliummonochromatzusatz stark erniedrigt.

Die Differenz zwischen der ohne Kaliummonochromatzusatz vorhandenen Wasserstoffkonzentration $C_H = C_{CrO_3}$ (vgl. Tab. 3) und dem C_H nach Zusatz von $C_{K_2CrO_4}$ (die letzte Kolumne der Tabelle 5) ist, wie man sieht, innerhalb der Versuchsfehler gleich der zugesetzten Menge Kaliummonochromat. Das zugesetzte Kaliummonochromat verbraucht also eine ihm äquivalente H^+ -Ionmenge. Von einem merklichen Gleichgewichte ist also hierbei nichts wahrzunehmen.

Fassen wir jetzt alle aus verdünnten Lösungen gewonnenen Resultate zusammen, dann sehen wir, daß die von OSTWALD gemachte Annahme vollständig den Tatsachen entspricht, d. h. es existieren in verdünnten Lösungen kein Chromsäureanhydrid CrO_3 und keine Monochromsäure H_2CrO_4 in merklichen Mengen, sondern nur die starke Dichromsäure $H_2Cr_2O_7$ und ihr Salz $K_2Cr_2O_7$. Eine verdünnte Kaliummonochromatlösung verhält sich als Alkali, indem sie das H^+ -Ion praktisch vollständig neutralisiert und selbst in $K_2Cr_2O_7$ übergeht. Die Tabelle 6 enthält die Zusammenstellung meiner Versuche mit verdünnten Chromatlösungen. Die Tabelle zeigt, daß überall dort, wo die Alkalimenge C_K die Chrommenge C_{Cr} nicht übersteigt, die H^+ -Ionkonzentration C_H gleich der gegen Alkali im Überschusse vorhandenen

Tabelle 6.

Gesamtchromkonzentration C_{Cr}	Konzentration des Kaliums C_K	Überschüssiges Chrom $C_{Cr} - C_K$	Konzentration des H^+ -Ions C_H
0.00245	0	0.00245	0.00249
0.00122	0	0.00122	0.00121
0.00243	0.00121 als $K_2Cr_2O_7$	0.00122	0.00122
0.00152	0.000608 als K_2CrO_4	0.000912	0.000930
0.000609	0	0.000609	0.000604
0.00122	0.000608 als $K_2Cr_2O_7$	0.000607	0.000607
0.00183	0.000122 als K_2CrO_4	0.000610	0.000604

Chromkonzentration ($C_{Cr} - C_K$) ist, wie es auch in verdünnten Gemischen jeder starken Säure mit ihrem Salze, z. B. bei Salpetersäure mit Kaliumnitrat, der Fall wäre.

Konzentriertere Lösungen.

Komplizierter sind die Verhältnisse in konzentrierteren Lösungen. Die reinen Kaliumdichromatlösungen zeigen einen, wenn auch kleinen Gehalt an H⁺-Ion.¹

Um die Frage nach der Herkunft des H⁺-Iongehaltes der Kaliumdichromatlösungen und daraus die Frage nach ihrem Zustand zu entscheiden, kann man auf zweierlei Weise verfahren. Erstens so, daß man die H⁺-Ionkonzentration einer konzentrierteren Kaliumdichromatlösung bestimmt und dann untersucht, wie sich dieselbe durch Zusatz bekannter kleiner Mengen Kaliummonochromat ändert. Auf diese Weise wird man die eine oder die andere Voraussetzung nach einem Massengesetze prüfen können. Zweitens kann man die H⁺-Ionkonzentration reiner Dichromatlösungen bestimmen und aus der Funktion, nach welcher sich dieselbe mit der Verdünnung ändert, auf die sich dabei abspielenden Vorgänge zu schließen versuchen.

Es wurde von mir zuerst die H⁺-Ionkonzentration einer 0.1012 molaren Kaliumdichromatlösung bestimmt, dann zu dieser Lösung verschiedene kleine Mengen Kaliummonochromat zugesetzt usw. Ebenso wurde mit einer 0.0604 molaren K₂Cr₂O₇-Lösung verfahren.

Tabelle 7 enthält die Zusammenstellung der Resultate.

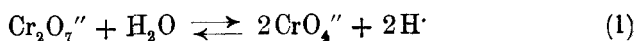
Tabelle 7.

$C_{\text{Ester}} = \frac{2}{3} \text{ ‰}$						
Nr. des Vers.	Materiald. Kölbchens	$C_{K_2Cr_2O_7}$	$C_{K_2CrO_4}$	$k \cdot 10^4$	Mittelwerte von $k \cdot 10^4$	C_H
47	Prf.	0.1012	0	100	99.5	0.000259
47 a	Pt.	0.1012	0	99		
49	Prf.	0.1012	0.000138	69.1	69.1	0.000179
49 a	„	0.1012	0.000138	69.1		
48	„	0.1012	0.000275	54.3	53.9	0.000140
48 a	Pt.	0.1012	0.000275	53.4		
50	Prf.	0.1012	0.000550	32.7	32.8	0.000086
50 a	„	0.1012	0.000550	32.9		
Mittel aus 8 Versuchen ²		0.0604	0	72.3	72.3	0.000188
44	Prf.	0.0604	0.000138	48.6	48.6	0.000126
44 a	„	0.0604	0.000138	48.6		
40 a	„	0.0604	0.000275	35.0	34.0	0.000088
43	Pt.	0.0604	0.000275	33.0		

¹ Siehe auch SAND und KAESTLE, Z. anorg. Chem. 52, 101.

² Siehe Tabelle 9.

Aus diesen Versuchen wurde zunächst einmal probeweise unter der vorläufigen hypothetischen Annahme des alleinigen Vorhandenseins der Reaktion



und der dafür gültigen Beziehung

$$\frac{(\text{CrO}_4'')^2(\text{H}^+)^2}{(\text{Cr}_2\text{O}_7'')} = k_1 \quad (1a)$$

die Konstante k_1 folgendermaßen berechnet.

Es mögen bedeuten:

$C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ = die für den Versuch genommene $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Konzentration;

$C_{\text{K}_2\text{CrO}_4}$ = dieselbe von K_2CrO_4 ;

Cr = die Gesamtchromkonzentration;

x = die Konzentration des $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ -Ions

y = dieselbe von CrO_4'' -Ion

$\text{H} = \text{H}^+$ -Ionkonzentration (experimentell bestimmt)

$\text{K} = \text{Kaliumkonzentration}$

} im Gleichgewichte.

Die Gesamtchromkonzentration besteht aus

$$2 C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} + C_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = \text{Cr}$$

und ist im Gleichgewichte bei Annahme vollständiger Ionisation gleich

$$\text{Cr} = 2x + y. \quad \text{I}$$

Wegen der Elektroneutralität besteht die Beziehung

$$2x + 2y = \text{K} + \text{H}. \quad \text{II}$$

Aus diesen zwei Gleichungen samt der Gleichgewichtsgleichung

$$k_1 = \frac{y^2 \cdot \text{H}^2}{x} \quad \text{III}$$

läßt sich die Konstante k_1 ausrechnen.

(S. Tabelle 8, S. 294.)

Wie man sieht, bleibt die Konstante k_1 bei kleinen Zusätzen von Kaliummonochromat zu einer Kaliumdichromatlösung ungefähr konstant, solange die Konzentration der letzteren konstant bleibt. Sie ändert sich dagegen stark (ca. 50 %) bei Änderung von $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$.

Tabelle 8.

$C_{K_2Cr_2O_7}$	$C_{K_2CrO_4}$	H'	k_1
0.1012	0	0.000260	$4.5 \cdot 10^{-14}$
0.1012	0.000138	0.000179	3.2 „
0.1012	0.000275	0.000140	3.3 „
0.1012	0.000550	0.000086	3.0 „
0.0604	0	0.000188	2.1 „
0.0604	0.000138	0.000126	1.8 „
0.0604	0.000275	0.000088	1.7 „

Daher dürfen wir die Vermutung, daß die Hydrolyse des Dichromats nach obiger Reaktionsgleichung (1) allein den H'-Iongehalt der Kaliumdichromatlösungen bedingt, kaum oder nur innerhalb kleiner Intervalle bei konstanter $K_2Cr_2O_7$ -Konzentration für gültig erachten. Die in der Tabelle 8 berechneten Werte der Konstante k_1 dürfen daher nur als grobe Schätzungswerte benutzt werden.

SAND und KAESTLE haben aus ihren Versuchen diese Gleichgewichtskonstante als einen „herausgegriffenen“ Mittelwert gleich $1.5 \cdot 10^{-13}$ (25^0) berechnet. Nach meinen Versuchen ist sie etwa gegen $2.5 \cdot 10^{-14}$. Als Schätzungswert stimmt der von SAND und KAESTLE gefundene mit meinem erträglich überein, und da die H'-Ionenkonzentration in diesem Falle nur der vierten Wurzel aus der Gleichgewichtskonstante proportional ist, so stimmen natürlich die von SAND und KAESTLE und die von mir berechneten Werte der H'-Ionenkonzentration einer 0.1 molaren Kaliumdichromatlösung etwas besser überein.

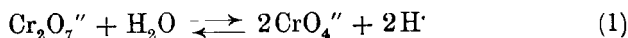
CH: einer 0.1 molar. $K_2Cr_2O_7$ -Lösung.		Dissoz.-Grad d. $Cr_2O_7^{--}$ -Ions	
Nach SAND und KAESTLE . .	0.00035	0.18 %	
„ SPITALSKY	0.00026	0.13	

Die Ungenauigkeit der Werte von SAND und KAESTLE liegt erstens in der Anwendung der DUSHMANSchen Reaktion selbst,¹ hauptsächlich aber an der von ihnen antizipierten Annahme, daß für die Kaliumdichromatlösungen die Beziehung

$$\frac{(CrO_4^{--})^2(H')^2}{(Cr_2O_7^{--})^2} = k_1$$

¹ Die Bestimmung der kinetischen Konstante mit bekannten Mengen Essigsäure war bei ihnen nur bis etwa 20 % genau (SAND und KAESTLE; l. c. S. 122). Über die Genauigkeit der Diazoessigester-Methode und Proportionalität zwischen Geschwindigkeitskonstante und H'-Ionenkonzentration siehe dagegen obiges Kapitel „Methode“.

gilt, was, wie gesagt, nur bei konstanter Kaliumdichromatkonzentration und sehr kleinen Mengen des zugesetzten Kaliummonochromats ungefähr der Fall ist; für größere Intervalle und verschiedene Kaliumdichromatkonzentrationen hat aber eine solche Bestimmungsweise dieser Konstante keinen Sinn. Noch deutlicher tritt das hervor, wenn man die Änderung der H⁺-Ionkonzentration mit der Verdünnung in reinen Kaliumdichromatlösungen verfolgt. Wenn nämlich der H⁺-Iongehalt dieser Lösungen nur durch die Reaktion



bedingt und geregelt würde, dann sollte folgende Beziehung zwischen der H⁺-Ionkonzentration und der Bruttokonzentration der Lösung bestehen: Da in diesem Falle die Konzentration $\text{CrO}_4'' = \text{H}^+$, so ist

$$\frac{\text{H}^4}{\text{Cr} - \text{H}} = k, \quad \text{IV}$$

oder, da H im Vergleich zu Cr vernachlässigt werden kann, bekommt man

$$\text{H}^4 = k \cdot \text{Cr}, \quad \text{V}$$

die vierte Potenz der H⁺-Ionkonzentration sollte proportional der Konzentration der Kaliumdichromatlösung sein,

$$\left(\frac{\text{H}_1}{\text{H}_2}\right)^4 = \left(\frac{\text{Cr}_1}{\text{Cr}_2}\right).$$

Der Dissoziationsgrad $d = \frac{\text{H}^+}{\text{Cr}}$ müßte sich dann umgekehrt proportional der $3/4$ Potenz der Chromkonzentration erweisen

$$d = k' \cdot \frac{1}{\text{Cr}^{3/4}}.$$

In Tabelle 9 sind nun meine Versuche mit reinen Dichromatlösungen zusammengestellt.

(S. Tabelle 9, S. 296.)

In der sechsten Kolumne stehen die Werte von n aus der Gleichung $\text{H}^n = k \cdot \text{Cr}$; wie man sieht, ändert sich die H⁺-Ionkonzentration mit der Dichromatkonzentration nicht nach der Gleichung $\text{H}^4 = k \cdot \text{Cr}$. Der Wert von n ist ungefähr gleich 1.7, wobei er auch nur für kleinere Intervalle konstant bleibt und mit

Tabelle 9.

$C_{\text{Ester}} = \frac{2}{3} \%$							
Nr. des Versuchs	Material des K�lbehens	$CK_2Cr_2O_7$	$k \cdot 10^4$	C_H	n aus d. Gleich. $\left(\frac{CH_1}{CH_2}\right)^n = \frac{Cr_1}{Cr_2}$	d Dissozia- tionsgrad in % $\frac{100 \cdot C_H}{2 \cdot CK_2Cr_2O_7}$	m aus der Gleichung $\left(\frac{d_1}{d_2}\right)^m = \frac{Cr_2}{Cr_1}$
51	Prf.	0.2208	174	0.000449	1.46	0.102	3.15
51a	„	0.2208	172				
21	Pt.	0.1206	114				
21a	Prf.	0.1206	115	0.000297	1.63	0.123	2.60
47	„	0.1012	100				
47a	Pt.	0.1012	99				
23	Prf.	0.0604	73	0.000188	1.77	0.128	2.31
36	„	0.0604	73				
35	Pt.	0.0604	73				
35a	Prf.	0.0604	74	0.000170	1.80	0.156	2.25
39a	„	0.0604	73				
23a	Pt.	0.0604	72				
36a	„	0.0604	70	0.000127	2.00	0.177	2.01
39	„	0.0604	70				
20	Prf.	0.0482	66				
20a	„	0.0482	66	0.000095	2.21	0.281	2.01
22	Pt.	0.0482	65				
22a	Prf.	0.0482	65				
24	Pt.	0.0302	49	0.000127	2.00	0.211	2.25
24a	Prf.	0.0302	49				
52	Pt.	0.0169	36				
52a	Prf.	0.0169	37				

der Verdünnung ansteigt.¹ Ebenso ist (Tabelle 9, letzte Kolumne) der Exponent m , mit welchem sich der Dissoziationsgrad ändert,

¹ Von SAND und KAESTLE wurde die Zahl 1.5 beobachtet, als die Potenz, mit welcher sich ihre Konstante k' (welche konstant bleiben sollte) mit der Konzentration des Kaliumdichromats änderte (l. c. S. 115, Tab. 14). Diese Zahl ist, ihrer Bedeutung nach, nicht mit der von mir gefundenen 1.7 identisch. Die aus Versuchen bestimmte Konstante k' von SAND und KAESTLE war gleich $k' = k \cdot K \frac{16}{27}$ (l. c. S. 111) gesetzt worden, wo k die kinetische Konstante der DUSHMANSchen Reaktion ist und K die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{(CrO_4'')^2(H')^3}{(Cr_2O_7'')}$ $= \frac{H^4}{Cr}$ (s. Gl. V S. 295). Wenn die letzte Beziehung g lte, dann müfste auch die Konstante k' konstant erhalten werden. Sie war nicht konstant, weil eben K , wie ich gefunden habe, nicht konstant ist, und die Änderung von k' bei verschiedenem $CK_2Cr_2O_7$ müfste daher proportional der Änderung von K

gleich nicht 0.75, sondern etwa 2.5. Die Änderung der H^+ -Ionkonzentration in reinen Dichromatlösungen wird also nicht durch die Beziehung

$$\frac{(CrO_4'')^2(H^+)^2}{(Cr_2O_7)} = k_1 \quad (1a)$$

allein geregelt.

Es ist von WALDEN die Vermutung ausgesprochen und geprüft worden, ob das Kaliumdichromat nicht etwa das saure Salz der Monochromsäure, d. h. $KHCrO_4$ wäre.¹ Weiter unten werden wir sehen, daß die Bildung des sauren Anions $HCrO_4'$ neben der Hydrolyse von Cr_2O_7'' nach Gleichung (1) sehr wahrscheinlich ist, hier will ich zuerst die Möglichkeit kurz besprechen, daß der H^+ -Ionengehalt von Kaliumdichromatlösungen diesem Stoffe nur als einem sauren Salze einer schwachen Säure zukäme. WALDEN² glaubte nachgewiesen zu haben, daß das saure Monochromat nicht existiert, indem er zeigte, daß eine Lösung von Kaliumdichromat dieselbe molekulare Leitfähigkeit besitzt, wie eine ihr äquivalente Chromsäurelösung, welche bis zur Hälfte mit Kalilauge neutralisiert worden ist. Auf diese Tatsache hat sich später MIOLATI³ berufen. Diese WALDENSche Beobachtung beweist das aber nicht, weil es selbstverständlich ist, daß sich zwei Elektrolytlösungen gleicher analytischer Zusammensetzung bei dem sich momentan einstellenden Gleichge-

sein. Aus meinen Versuchen geht hervor, daß annähernd die Beziehung $H^{1.7} = k \cdot Cr$ für Dichromatlösungen gilt. Es läßt sich ableiten, wie sich die „Konstante“

K von SAND und KAESTLE in der Gleichung $\frac{H^4}{Cr} = K$ ändern muß, wenn tatsächlich die Beziehung $H^{1.7} = k \cdot Cr$ existiert. Aus der letzten folgt nämlich $H^4 = k_0 Cr^{2.3}$, in die erste eingesetzt gibt es $k_0 Cr^{1.3} = K$, d. h. die gleich $\frac{H^4}{Cr}$

eingesetzte Größe K (vermeintliche Konstante nach SAND und KAESTLE) ist proportional der 1.3-Potenz der Konzentration der Dichromatlösungen. Das haben SAND und KAESTLE als „eine sehr merkwürdige Beziehung“ in der Tat beobachtet. Bei verdünnteren Kaliumdichromatlösungen dagegen hätten die genannten Autoren mit Hilfe genauerer Versuche beobachten können, daß sich ihre Konstante k' einfach proportional der Konzentration $CK_2Cr_2O_7$ ändert.

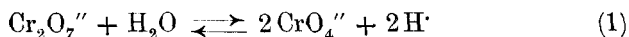
¹ Gegen diese Auffassung scheint die allerdings nicht bindende Tatsache zu sprechen, daß aus einer gesättigten Dichromatlösung nicht das saure Monochromat, sondern das Dichromat auskristallisiert. Dieser Einwand ist aber bekanntlich leicht zu beseitigen, wenn man berücksichtigt, daß das Löslichkeitsprodukt $(K')^2 \times (Cr_2O_7'')$ viel kleiner als das Löslichkeitsprodukt $(K') \times (HCrO_4')$ sein kann.

² Zeitschr. phys. Chem. 2, 71.

³ Gaz. chim. Ital. 31, 1. 93.

wichte auch in gleichem Zustande befinden, und das feste $K_2Cr_2O_7$ könnte daher doch als ein in bezug auf H^+ -Ion sehr wenig dissoziiertes $KHCrO_4$ in Lösung gegangen sein. Man kann jedoch aus meinen Versuchen sehen, daß diese Vermutung wirklich nicht zutrifft. Die sauren Salze sehr schwacher Säuren zeichnen sich nämlich dadurch aus, daß ihr Dissoziationsgrad proportional der Verdünnung ist, oder, was dasselbe ist, daß ihre H^+ -Ionenkonzentration unabhängig von der Verdünnung ist, wie es von TREVOR¹ experimentell festgestellt und von NOYES² theoretisch begründet wurde. Aus der Tabelle 9 sieht man, daß das bei Kaliumdichromatlösungen nicht der Fall ist: Bei der fünffachen Verdünnung ändert sich die H^+ -Ionenkonzentration auf das ca. Dreifache. Dadurch ist gezeigt, daß das Kaliumdichromat in wässriger Lösung nicht als das saure Salz einer schon in erster Stufe sehr schwachen Monochromsäure allein betrachtet werden kann.

Die Beziehung $H^{1.7} = k \cdot Cr$ beruht folglich darauf, daß die Hydrolyse



von einer oder sogar mehreren anderen Reaktionen begleitet ist.³

Es ist jetzt keine große Aussicht mehr, die sich vielleicht gleichzeitig abspielenden Prozesse durch die eine eben erwähnte Beziehung auseinanderzuhalten. Ich will aber doch versuchen, wenigstens das Wahrscheinliche von dem Unwahrscheinlichen zu trennen. Die Hydrolyse des Dichromats allein verlangt, wie gezeigt,

$$\frac{H^4}{Cr} = \text{konst.}, \text{ oder}$$

$$H = Cr^{1/4} \cdot \text{konst.}'$$

Es wurde von mir gefunden

$$H = Cr^{1/1.7} \cdot k.$$

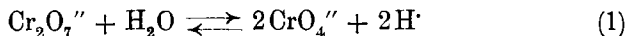
Die H^+ -Ionenkonzentration der Kaliumdichromatlösungen ändert sich also mit der Verdünnung schneller, als es die Hydrolyse allein ver-

¹ TREVOR, *Zeitschr. phys. Chem.* **10**, 32. Siehe auch SMITH, *Zeitschr. phys. Chem.* **25**, 144 und 193.

² NOYES, *Zeitschr. phys. Chem.* **11**, 495.

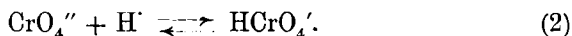
³ Daß diese Hydrolyse am wahrscheinlichsten die Hauptreaktion ist, welche den Dichromatlösungen ihren sauren Charakter erteilt, geht aus der verhältnismäßig guten Konstanz der Gleichgewichtskonstante $\frac{(CrO_4'')^2(H^+)^2}{(Cr_2O_7'')} = k_1$ bei konstantem $CK_2Cr_2O_7$ hervor (Tab. 8, S. 294).

langt, mit anderen Worten, die H⁺-Ionenkonzentration einer verdünnten Lösung ist kleiner, als sie einer konzentrierteren gegenüber sein sollte, wenn sich durch Verdünnung nur der Hydrolysegrad nach der Gleichung $\frac{(\text{CrO}_4'')^2(\text{H}^+)^2}{(\text{Cr}_2\text{O}_7'')} = k_1$ änderte. Das deutet darauf hin, daß sich neben der Hydrolyse



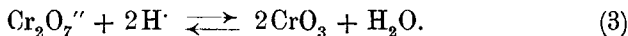
auch noch solche Reaktionen abspielen, welche das nach (1) beim Verdünnen entstehende H⁺-Ion wieder zum Teil verbrauchen.¹ Von solchen kann man sich überhaupt folgende denken:

a) Bildung des sauren Anions nach der Reaktion

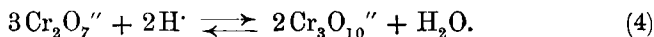


b) Bildung der undissoziierten Molekeln K₂CrO₄ (des Salzes der sehr schwachen Säure) und darauffolgende gewöhnliche Hydrolyse dieses Salzes (die Bildung von K₂CrO₄ ohne Hydrolyse würde die Reaktion (1) befördern, ohne das H⁺-Ion dabei zu verbrauchen.

c) Bildung des Chromsäureanhydrids



d) Bildung von höheren komplexen (Polysäuren), etwa Cr₃O₁₀''



Ich will von der zuletzt genannten Möglichkeit d) anfangen.

Die Existenz der Salze der Polysäuren H₂Cr₃O₁₀ und H₂Cr₄O₁₃ (keiner anderen mehr) in festem Zustande wurde in der letzten Zeit von zwei verschiedenen Autoren² einwandfrei nachgewiesen. Das legt die Vermutung nahe, daß diese polysauren Salze ebenfalls in allen Chromsäure- und Chromatlösungen, wenn auch in geringen Mengen, als Gleichgewichtsbestandteile vorhanden sein können.³ Es läßt sich aber aus meinen Versuchen leicht sehen, daß diese Komplexionen in ungesättigten Dichromatlösungen keine merkliche Rolle spielen, und daß es nicht ihre Bildung bzw. ihr Zerfall ist,

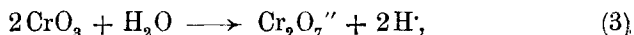
¹ Es ist übrigens für weitere quantitative Betrachtungen einerlei, ob man sich diese Reaktion als Hauptreaktion denkt und ihre Störung durch die anderen untersucht oder umgekehrt. (Vergl. Anm. 3, S. 298.)

² SCHREINEMAKERS, *Zeitschr. phys. Chem.* 55, 82; KOPPEL und BLUMENTHAL, *Z. anorg. Chem.* 53, 228.

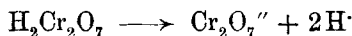
³ Vergl. KOPPEL und BLUMENTHAL, l. c. S. 267.

was die der Reaktion (1) entsprechende Beziehung verschleiert. Die höheren Komplexe werden nämlich aus niederen unter H^+ -Ionverbrauch und Wasserabspaltung gebildet (4). Bei ihrem Zerfall wird das H^+ -Ion wieder frei. Da nun, wie oben gezeigt, neben der Reaktion (1) solche Prozesse in Dichromatlösungen vor sich gehen, welche das durch die Verdünnung entstehende H^+ -Ion verbrauchen, müßte man annehmen, daß bei der Verdünnung die höheren Komplexe gebildet werden, was natürlich nicht anzunehmen ist.¹

Sehr unwahrscheinlich ist die unter c) angeführte Vermutung, daß es die Anhydridbildung (3) ist, welche bei der Verdünnung neben der $Cr_2O_7^{--}$ -Hydrolyse (1) verläuft und das H^+ -Ion verbraucht. Ich habe schon gezeigt, daß die verdünnten Lösungen freier Chromsäure im Intervalle zwischen 0.00250 und 0.00017 Mol. pro Liter immer auf ein Chromatom ein Mol. H^+ -Ion enthalten, daß sich also CrO_3 vollständig in Form von Dichromsäure $2H^+$ und $Cr_2O_7^{--}$ befindet (S. 322). Das Ionenprodukt $(H^+)^2(Cr_2O_7^{--})$ ändert sich in diesem Intervalle von $\frac{(0.00250)^3}{2}$ auf $\frac{(0.00017)^3}{2}$, das heißt um etwa das 3200-fache, und dabei treten keine Abweichungen von der Konstanz der relativen H^+ -Ionenkonzentration (1 Mol. H^+ -Ion pro 1 Atom Chrom) auf. Die Tendenz der Reaktion



ebenso wie diejenige der Ionisation



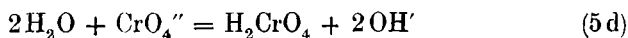
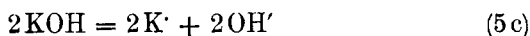
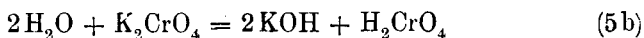
ist folglich sehr groß, d. h. diese Reaktionen vollziehen sich bei Auflösung von CrO_3 praktisch quantitativ von links nach rechts. Beim Übergang von der 0.22 zu der 0.017 molaren Kaliumdichromatlösung (Tabelle 9, S. 296) dagegen ändert sich das Ionenprodukt $(H^+)^2(Cr_2O_7^{--})$ von $(0.22)(0.00045)^2$ auf $(0.017)(0.0001)^2$, d. h. nur um das 325-fache.² Deswegen ist es unwahrscheinlich, daß hier die

¹ Die Entfernung zwischen den zwei Punkten der Isotherme, wo das Kaliumdichromat allein als Bodenkörper auftritt und wo neben ihm auch das feste Kaliumtrichromat $K_2Cr_2O_{10}$ erscheint, ist sehr groß. Die Zusammensetzung der gesättigten Lösungen ist im ersten Punkte 1 Mol. CrO_3 auf 1 Mol. K_2O und im zweiten 28 Mol. CrO_3 auf 1 Mol. K_2O . Deswegen ist es wahrscheinlich, daß die Komplexe erst in sehr konzentrierten Lösungen beim Überschusse an freier Chromsäure in erheblicher Menge entstehen und in ungesättigten Dichromatlösungen noch gar nicht merklich enthalten sind.

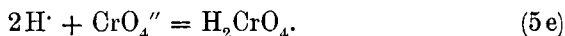
² Die $Cr_2O_7^{--}$ -Konzentration ist gleich der Bruttokonzentration des $K_2Cr_2O_7$ gesetzt.

Bildung des Chromsäureanhydrids nach der Reaktion (3) in Betracht kommen könnte. Erst in sehr stark sauren Lösungen dürften merkliche Mengen von CrO_3 entstehen.

Es bleiben nur noch die zwei ersten Möglichkeiten a) und b) übrig. Es ist leicht zu sehen, daß die zweite Vermutung — die gewöhnliche Hydrolyse des neben der Reaktion (1) nach Reaktion (5a) entstehenden undissoziierten Kaliummonochromats — in der ersten schon enthalten ist. Die Reaktionen, durch welche die Hydrolyse des Monochromats zustande kommt, sind nämlich die folgenden:



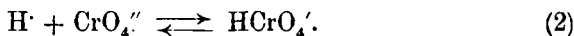
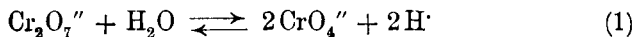
oder, was dasselbe ist



D. h., alles kommt auf die Bildung der undissoziierten Monochromsäure heraus und weiter kommt es nur darauf an, ob die letztere als solche bestehen bleibt, oder in saures Anion HCrO_4' + H^+ zerfällt.

Also nur ein Gleichgewicht zwischen den CrO_4'' - und H^+ -Ionen wie (5e) oder (2), oder beide zugleich, kann hier in Betracht kommen. A priori läßt sich gegen diese Möglichkeit nichts einwenden. Die wahrscheinlich sehr schwache Monochromsäure H_2CrO_4 mag so wenig dissoziiert sein, daß ihre Bestandteile sogar bei diesen kleinen Konzentrationen teilweise zu dem sauren Anion HCrO_4' und vielleicht auch zu H_2CrO_4 zusammenkommen und so werden die Produkte der mit der Verdünnung fortschreitenden Dichromathydrolyse (1) zum Teil wieder aneinander gebunden, bis sich das endgültige Gleichgewicht einstellt und die zur Messung kommende H^+ -Ionenkonzentration festlegt. Es bleibt nur übrig, nachzusehen, wie sich die H^+ -Ionenkonzentration der Kaliumdichromatlösungen mit der Verdünnung ändern muß, wenn sie von diesen zwei Reaktionen gleichzeitig geregelt wird.

Wir wollen zuerst von den undissoziierten Molekeln H_2CrO_4 absehen. Es finden also zwei Vorgänge gleichzeitig statt:



Es mögen bedeuten: Die Konzentrationen: $x = (\text{Cr}_2\text{O}_7'')$; $y = (\text{CrO}_4'')$; $z = (\text{HCrO}_4')$; Cr = Gesamtchromkonzentration; H = H-Ionkonzentration, Kaliumkonzentration ist gleich Cr (in reinen Dichromatlösungen).

Es sollen beim Gleichgewichte die Beziehungen bestehen:

$$\text{Cr} = 2x + y + z \quad (\text{VI})$$

$$\text{K} + \text{H} = \text{Cr} + \text{H} = 2x + 2y + z \quad (\text{VII})$$

Aus diesen zwei: $y = \text{H}$.

Dann:

$$\frac{y^2 \text{H}^2}{x} = k_1 \quad (\text{VIII})$$

$$\frac{z}{y \cdot \text{H}} = k_2 \quad (\text{IX})$$

Aus VIII folgt:

$$x = \frac{y^2 \text{H}^2}{k_1} = \frac{\text{H}^4}{k_1} \quad (\text{X})$$

Aus IX:

$$z = y \text{H} k_2 = \text{H}^2 k_2 \quad (\text{XI})$$

In VI eingesetzt:

$$\text{Cr} = \frac{2 \text{H}^4}{k_1} + \text{H} + \text{H}^2 k_2 \quad (\text{XII})$$

Daraus:

$$k_1 (\text{Cr} - \text{H}) = \text{H}^2 (2\text{H}^2 + k_1 k_2)$$

oder, da H im Vergleich zu Cr sehr klein ist:

$$k_1 \text{Cr} = \text{H}^2 (2\text{H}^2 + k_1 k_2) \quad (\text{XIII})$$

Diese Gleichung sagt folgendes aus:

Wenn das konstante Produkt $k_1 k_2$ im Vergleich zu 2H^2 sehr klein ist, dann:

$$k_1 \text{Cr} = 2\text{H}^4 \quad (\text{XIV})$$

d. h., die H-Ionkonzentration der Dichromatlösungen muß proportional der $1/4$ ten Potenz der Gesamtchromkonzentration sein.

Ist dagegen H^2 im Vergleich zu $k_1 k_2$ verschwindend klein, dann

$$\text{Cr} = k_2 \text{H}^2 \quad (\text{XV})$$

Die H-Ionkonzentration ist der $1/2$ ten Potenz der Chromkonzentration proportional und

$$\frac{1}{\text{Cr}} = k_2 \frac{\text{H}^2}{\text{Cr}^2} = k_2 d^2 \quad (\text{XV a})$$

Der Dissoziationsgrad d ist der $1/2$ ten Potenz der Chromkonzentration umgekehrt proportional.

In der ersten Beziehung (XIV) erkennt man die schon oben besprochene für die Dichromathydrolyse allein. Die zweite (XV) führt zu der Gleichung:

$$\frac{\text{Cr}_1}{\text{Cr}_2} = \left(\frac{\text{H}_1}{\text{H}_2} \right)^2 \quad \text{oder} \quad \frac{\text{Cr}_2}{\text{Cr}_1} = \left(\frac{d_1}{d_2} \right)^2.$$

In der sechsten und achten Kolumne der Tabelle 9 (S. 296) stehen die experimentell gefundenen Exponenten n und m dieser Gleichungen. Es ist nicht zu verkennen, daß der Exponent n (bzw. m) überhaupt nicht sehr verschieden von 2 ist und sich mit der Verdünnung dieser Zahl deutlich nähert.

Wir wollen die Konstante k_2 durch $k_2' = \frac{1}{k_2}$ ersetzen; dann ist die Konstante k_2' die Dissoziationskonstante des sauren Anions HCrO_4' ; k_1 ist die Hydrolysekonstante des $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ -Ions. Die Gleichung XIII nimmt die Form

$$k_1 \text{Cr} = \text{H}_2 \left(2\text{H}^2 + \frac{k_1}{k_2'} \right)$$

an. Es kommt also auf das Verhältnis zwischen 2H^2 und $\frac{k_1}{k_2'}$

an, ob die Beziehung XIV oder XV für Kaliumdichromatlösungen gilt. 2H^2 ist in den in Betracht kommenden Lösungen etwa zwischen $50 \cdot 10^{-8}$ und $2 \cdot 10^{-8}$. Beide Konstanten k_1 und k_2' sind natürlich klein, trotzdem kann ihr Verhältnis viel kleiner oder viel größer als etwa $25 \cdot 10^{-8}$ sein. Im ersten Falle, d. h. wenn die Dissoziationskonstante k_2' des Anions HCrO_4' mindestens 10^{11} mal größer als die Hydrolysenkonstante k_1 ist (wenn praktisch kein HCrO_4' -Ion gebildet wird), dann haben wir einfach die Hydrolyse (1) des $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ -Ions und die entsprechende Beziehung $k \text{Cr} = 2\text{H}^4$, dagegen braucht die Hydrolysekonstante k_1 nicht einmal größer als die Dissoziationskonstante k_2' zu sein, damit die Beziehung (XV) $k_2 \text{Cr} = \text{H}^2$ gilt, dazu darf die Dissoziationskonstante k_2' die Hydrolysekonstante k_1 nicht mehr als um etwa das 10^5 fache übersteigen.

In Zwischenfällen, wenn das Verhältnis $\frac{k_1}{k_2'}$ zwischen 10^{-11} und 10^{-5} wäre, wäre der Exponent n der Beziehung

$$H^n = \text{Cr konst.}$$

zwischen 4 und 2, also jedenfalls höher als 2. In unserem Falle (Tabelle 9, S. 296) erwies er sich experimentell sogar kleiner als 2 und nähert sich dieser Zahl mit der Verdünnung. Daraus folgt, daß die Bedingung $\frac{k_1}{k_2'} > 10^{-6}$ jedenfalls erfüllt ist.

Der Umstand, daß der experimentell gefundene Exponent n kleiner als 2 ist und sich dieser Zahl erst allmählich mit der Verdünnung nähert, läßt sich leicht dadurch erklären, daß sich in konzentrierteren Lösungen auch die undissoziierten Molekeln der schwachen Monochromsäure H_2CrO_4 in kleinen Mengen bilden. Die Ableitung der Funktion $H = f(\text{Cr})$ unter Berücksichtigung der H_2CrO_4 -Molekel führt zu einer komplizierten unplausibeln Gleichung, man kann aber auch so sehen, daß die eventuelle Bildung von H_2CrO_4 -Molekeln, welche das durch die $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ -Hydrolyse bei der Verdünnung entstehende H^+ -Ion ebenfalls verbraucht, zu der Vergrößerung des Verhältnisses $\frac{H_{\text{konz.}}}{H_{\text{verd.}}}$, d. h. zu der Verkleinerung

des Exponenten n in der Gleichung $\left(\frac{H_{\text{konz.}}}{H_{\text{verd.}}}\right)^n = \frac{\text{Cr}_{\text{konz.}}}{\text{Cr}_{\text{verd.}}}$ beitragen muß. Mit fortschreitender Verdünnung, wo die Bildung von H_2CrO_4 -Molekeln verschwindend gering wird, nähert sich der Exponent n der Zahl 2. Es war leider unmöglich, mit der Verdünnung der Dichromatlösungen noch weiter zu gehen, um nachzusehen, wie weit der Exponent 2 konstant bleibt, weil hier (es wäre unter 0.00008 Mol. H^+ -Ion pro Liter) die Zuverlässigkeit sogar der so genauen Diazoessigestermethode vielleicht schon bedenklich wird.¹ Aus den zwei letzten Versuchen der Tabelle 9, S. 296, wo n gleich 2 ist, habe ich die Gleichgewichtskonstante $k_1 = \frac{(\text{CrO}_4'')^2(\text{H}^+)^2}{(\text{Cr}_2\text{O}_7)}$ und $k_2' = \frac{(\text{H}^+)(\text{CrO}_4'')}{(\text{HCrO}_4)}$ berechnet und $k_1 = 5.1 \cdot 10^{-12}$, $k_2' = 2.7 \cdot 10^{-7}$ gefunden.² Man sieht, daß diese $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ -Hydrolysekonstante k_1 mit der aus der Tabelle 8, S. 294 mit Monochromatzusätzen

¹ Vgl. Methode S. 315.

² Die Ausrechnung geschah mit Hilfe der aus den hier gültigen Gleichungen XII und XV für je zwei Versuche mit den H^+ -Ionenkonzentrationen H_1 und H_2 abgeleiteten Beziehungen:

$$k_1 = 2\text{H}_1\text{H}_2(\text{H}_1 + \text{H}_2)$$

und

berechneten ($2.5 \cdot 10^{-14}$) nicht übereinstimmt. Das zeigt, daß die letztere als solche wirklich keinen Sinn hatte (vgl. Seite 295), weil die Anwesenheit von HCrO_4' -Ion resp. H_2CrO_4 -Molekeln ihre Ausrechnung fälschte. Viel zuverlässiger ist für die Konstante der $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ -Hydrolyse der Wert: $k_1 = 5.0 \cdot 10^{-12}$.

Es wäre auch kaum möglich unter Berücksichtigung der H_2CrO_4 -Molekeln alle drei Konstanten (k_1 , k_2' und die Dissoziationskonstante des ersten H-Ions der Säure H_2CrO_4) jede für sich ausreichend genau zu berechnen. Das könnte man erst aus experimentellen Daten bei drei verschiedenen Verdünnungen der Kaliumdichromatlösungen machen, wobei man hier mit 15 Unbekannten und 15 Gleichungen (darunter drei quadratische) zu tun hätte.

Das ganze Verhalten von Kaliumdichromatlösungen gibt uns jetzt folgendes Bild: Die Kaliumdichromatlösungen (zwischen 0.3 und 0.01 Mol. pro Liter) bestehen fast ausschließlich aus dem neutralen Salz der starken Dichromsäure $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Zu einem kleinen Teil (0.13 % in einer 0.1 mol. Lösung) aber wird dieses Salz (das $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ -Ion) durch das Wasser zersetzt, wobei sich gleichzeitig H-Ion, CrO_4'' -Ion und HCrO_4' -Ion bilden (in konzentrierteren auch etwas von H_2CrO_4 -Molekeln). Bei Zusatz kleiner Mengen Monochromat zu einer Dichromatlösung geht das H-Ion mit dem CrO_4'' -Ion nach Gleichung (1) in $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ -Ion und nach Gleichung (2) zum Teil nebenher auch in HCrO_4' -Ion über.

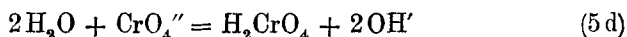
Somit glaube ich durch meine Versuche und Betrachtungen endgültig gezeigt zu haben, daß die oben geschilderte Auffassung der Chromatlösungen, welche mit der OSTWALDSchen, von ABEGG und COX ganz verlassen Annahme übereinstimmt, und die obige Erklärung des (übrigens sehr geringen) Zerfalles von Kaliumdichromat in Lösungen meines Erachtens zurzeit die sicherste ist.

Aus meinen Betrachtungen läßt sich ferner folgendes über reine Monochromatlösungen und ihre alkalische Reaktion voraussagen: Dieselben umkehrbaren Vorgänge, welche den Kaliumdichromatlösungen (Überschuß an $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ -Ion) ihre schwach saure Reaktion erteilen, machen die Monochromatlösungen (Überschuß an CrO_4'' -Ion)

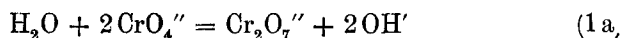
$$\text{Cr}_1 = \frac{2\text{H}_1^4}{k_1} + \text{H}_1 + k_2\text{H}_1^2,$$

wo alles außer k_1 und $k_2 = \frac{1}{k_2'}$ bekannt ist.

schwach alkalisch.¹ Bei den letzteren wird die durch die gewöhnliche Hydrolyse (5d S. 301) des Salzes entstehende sehr schwache Monochromsäure in Gegenwart ihres Salzes wahrscheinlich undissoziiert bleiben. Die Hydrolyse wird also nach der Gleichung:



verlaufen. Dazu wird noch die Umwandlung:



kommen. Die Untersuchung (elektromotorisch oder besser wohl kinetisch) der OH' -Ionkonzentration der mittelverdünnten Kaliummonochromatlösungen (wo das Salz dissoziiert ist) und die Bestimmung der Funktion, nach welcher sich die OH' -Ionkonzentration mit Verdünnung ändert, würde zeigen, ob diese zwei Prozesse auch hier, wie in Dichromatlösungen gleichzeitig verlaufen oder ob der eine oder der andere von beiden ausgesprochen die Oberhand hat. Die Art der Funktionen für diese drei Fälle ist verschieden genug, um sie voneinander unterscheiden zu können. Wenn die gewöhnliche Hydrolyse des Salzes K_2CrO_4 (Gleichung 5d) allein seinen Zustand mit der Verdünnung ändert, dann muß die Hydroxylionkonzentration in mittelverdünnten Lösungen proportional der $\frac{1}{3}$ -Potenz der Chromkonzentration sein — $(\text{OH}') = k \cdot \text{Cr}^{1/3}$. Im Falle der $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ -Ionbildung allein (Gleichung 1a) soll die Beziehung $(\text{OH}') = k \cdot \text{Cr}^{2/3}$ bestehen, und wenn diese zwei Reaktionen gleichzeitig stattfinden, wird, wie sich unter gewissen Voraussetzungen ableiten läßt, in den Verdünnungen, wo das Salz K_2CrO_4 vollständig dissoziiert und die sich bildende Säure H_2CrO_4 undissoziiert bleibt, die Hydroxylionkonzentration der $\frac{1}{2}$ -Potenz der Chromkonzentration umgekehrt proportional sein. $(\text{OH}') = k \cdot \left(\frac{1}{\text{Cr}}\right)^{1/2}$, d. h. es kann wenigstens ein Konzentrationsgebiet geben, wo die absolute OH' -Ionkonzentration mit Verdünnung steigt.²

¹ Unter der Alkalität meine ich hier natürlich die „aktuelle“, also direkt die vorhandene Konzentration des Hydroxylions, welche entweder durch ihre katalytische bzw. kinetische Wirkung (Katalyse von Diäcetonalkohol, Multirotation oder die Verseifung des Methylacetats z. B.) oder elektromotorisch nachgewiesen werden kann. Diese wahre Alkalität ist von dem Verhalten gegen Säuren zu unterscheiden, wo das Kaliummonochromat auch als potentielles Alkali wirkt, indem es unter H' -Ionverbrauch in Dichromat übergeht. (Vgl. S. 291.)

² Ich gedenke, diese von mir abgeleiteten Beziehungen gelegentlich zu

Kurze Besprechung der wichtigsten bisherigen Literaturangaben über Chromsäure und Chromate.

In Anbetracht der wichtigen Rolle, welche die Chromsäure und Chromate in der Chemie spielen und in der Hoffnung, die Frage nach ihrem Zustande in wässrigen Lösungen durch die beschriebenen Messungen und Betrachtungen etwas gefördert zu haben, will ich die wichtigsten, zum Teil schon früher erwähnten Angaben verschiedener Autoren über die Lösungen dieser Stoffe kurz zusammenstellen und besprechen.

Auf die für unsere Frage grundlegenden Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen von WALDEN und ihre Deutung durch OSTWALD braucht nicht mehr hingewiesen zu werden.

In der Tabelle 10 sind die Werte für die osmotische Konzentration freier Chromsäure, wie sie von verschiedenen Autoren mit

Tabelle 10.

Osmotische Konzentration der Dichromsäure.

Beobachter	$\text{CH}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Gefrierpunkts- erniedrigung Δ	Beob. osmotische Konzentration $\frac{\Delta}{1.85}$	Ber. osmotische Konzentration $3 \cdot \text{CH}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
JONES u. BASSETT ¹	0.40	2.22	1.20	1.20
ABEGG und COX ²	0.34	1.83	1.00	1.02
JONES u. BASSETT	0.30	1.610	0.87	0.90
OSTWALD ³	0.25	1.34	0.72	0.75
JONES u. BASSETT	0.20	1.050	0.57	0.60
„	0.15	0.775	0.42	0.45
„	0.10	0.526	0.28	0.30
		Siedepunkts- erhöhung Δ	$\frac{\Delta}{0.51}$	
COSTA ⁴	0.576	0.792	1.56	1.72
„	0.191	0.270	0.53	0.57
„	0.091	0.130	0.26	0.27
„	0.072	0.120	0.23	0.22

prüfen, auch die Frage, ob an Stelle der Gleichung (5d) für 2 stufige Hydrolyse des Monochromats nicht eine Gleichung $\text{H}_2\text{O} + \text{CrO}_4'' = \text{HCrO}_4' + \text{OH}'$ für nur 1 stufige Hydrolyse desselben zu setzen ist.

¹ JONES und BASSETT, *Zeitschr. phys. Chem.* 52, 231.

² ABEGG und COX, l. c.

³ OSTWALD, l. c.

⁴ COSTA, *Gaz. chim. Ital.* 36, 1, 538. Die angeführten Werte sind aus COSTA'S Zahlen von mir umgerechnet.

Hilfe der Gefrierpunkts- und Siedepunktmethoden gemessen wurden, zusammengestellt. In der letzten Kolumne stehen die von mir aus der angewendeten Konzentration C_{CrO_4} berechneten Werte der osmotischen Konzentration unter Annahme vollständiger Ionisation der Dichromsäure ($\frac{3}{2} \cdot C_{\text{CrO}_4}$).

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten der osmotischen Konzentration für Dichromsäure ist bei allen Beobachtern eine gute.

Man sieht, daß diese verhältnismäßig konzentrierteren Dichromsäurelösungen schon bis 5—6 % vollständig in drei Ionen dissoziiert sind.

In der Tabelle 11 sind analoge Werte für Kaliumdichromatlösungen verzeichnet.

Tabelle 11.

Beobachter	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Gefrierpunkts- erniedrigung Δ	Beob. osmotische Konzentration $\frac{\Delta}{1.85}$	Ber. osmotische Konzentration $3 \cdot C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$
JONES u. BASSETT	0.4	1.872	1.01	1.20
„	0.3	1.400	0.76	0.90
„	0.2	0.946	0.51	0.60
GULDBERG ¹	0.15	0.80	0.43	0.45
JONES u. BASSETT	0.1	0.490	0.27	0.30
ABEGG und COX	0.1	0.490	0.27	0.30
„	0.05	0.27	0.15	0.15

Die zahlreichen kolorimetrischen und photometrischen Untersuchungen der wässrigen Lösungen von Chromsäure und Chromaten zeigen ganz deutlich, daß die freie Chromsäure und das Dichromat im Gegensatz zu dem Monochromat dasselbe Anion in wässrigen Lösungen besitzen. Auf die Untersuchungen von SETTEGAST² hat sich schon OSTWALD³ berufen, außerdem wurden diese Lösungen noch von VIERORDT,⁴ SABATIER⁵ und KNOBLAUCH⁶ untersucht. Besonders deutlich zeigte SABATIER die Identität der Spektren der

¹ GULDBERG, OSTWALD'S Klassiker 139, 61.

² Wied. Ann. 7, 242.

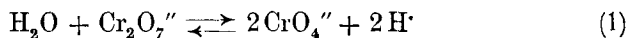
³ Zeitschr. phys. Chem. 2, 78.

⁴ Anwendung der Spektralanalyse. Tübingen 1873. KRÜSS, Kolorimetrie, S. 167.

⁵ Compt. rend. 103, 49.

⁶ Wied. Ann. 43, 495. Siehe auch OSTWALD, Zeitschr. phys. Chem. 9, 227.

Chromsäure und des Dichromats. Was aber die Einzelheiten und hauptsächlich die Änderung des Absorptionsverhältnisses dieser Lösungen bei Verdünnung anbelangt, so gehen die Angaben verschiedener Autoren sehr weit auseinander. Wahrscheinlich ist das hauptsächlich auf die Nichtberücksichtigung des Kohlensäureeinflusses im Wasser zurückzuführen. Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion:



wurde von mir annähernd gleich $5 \cdot 10^{-12}$ gefunden. Die Dissoziationskonstante der Kohlensäure ist gleich $3,04 \cdot 10^{-7}$,¹ also viel größer. Daraus kann man sehen, daß die Anwesenheit der Kohlensäure die Umwandlung des Monochromats in das Dichromat befördern wird. Das hat auch SETTEGAST direkt experimentell gezeigt. Nach ihm wird $\frac{3}{4}$ des Monochromats in das Dichromat bei der Sättigung der Monochromatlösung mit Kohlensäure umgewandelt.² Zur quantitativen Berechnung der Gleichgewichte sind daher die erwähnten bisherigen kolorimetrischen und photometrischen Bestimmungen ohne weiteres nicht zu benutzen. Ebensowenig in bezug auf die Gleichgewichte in Chromatlösung kann man aus der übrigens mit Rechenfehlern behafteten Arbeit von KASTLE und KEITER³ ersehen, in welcher die genannten Autoren die Umwandlung des Dichromats in das Monochromat als Indicator für die kolorimetrische Bestimmung der Affinitätskonstanten sehr schwacher Säuren benutzen wollten. Allgemein läßt sich aus meinen Resultaten sagen, daß die Chromate wegen der Kompliziertheit ihrer Umwandlungen nicht ohne weiteres für solche Anwendungen geeignet sind.⁴

Was die schon ausführlich besprochenen Versuche von ABEGG und Cox anbelangt, so läßt sich zeigen, daß die ABEGG-Coxsche Ausrechnungsweise der Konstante

¹ WALKER, *Zeitschr. phys. Chem.* 32, 137.

² Warum eben $\frac{3}{4}$, könnte man nur dann aus der von mir bestimmten Hydrolysekonstante des $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ -Ions und der Dissoziationskonstante der Kohlensäure ableiten, wenn man bei dem photometrischen Versuche von SETTEGAST auch die Gewichtszunahme der Monochromatlösung nach der Sättigung mit Kohlensäure bestimmte. (Vgl. NEERNST und SAND. *Zeitschr. phys. Chem.* 48, 611.)

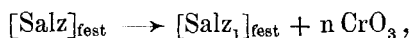
³ KASTLE und KEITER, *Amer. chem. Journ.* 17, 443.

⁴ Nicht viel läßt sich auch aus der von HOFFMANN (*Zeitschr. phys. Chem.* 45, 584) gefundenen Tatsache, daß eine 4.8 äquiv.-normale Chromsäurelösung mit einer 4.49 äquiv.-normalen Schwefelsäure isohydriisch ist, in bezug auf die Chromsäure selbst schließen.

$$\frac{(\text{Cr}_2\text{O}_7'')}{(\text{CrO}_4)(\text{CrO}_3)} = K,$$

welche weiter keine Bedeutung hat, nur aus algebraischen Gründen zu einer ungefähr konstanten Größe K führen mußte.¹

Die von Cox² bestimmten Minimalchromsäure-Konzentrationen (Gesamtchrom-Konzentrationen), bei welchen die leicht hydrolysierbaren Mono- und Dichromate verschiedener Metalle im Gleichgewichte mit ihren Lösungen sind, bieten für die präparative Darstellung dieser Salze einen sehr wertvollen Anhaltspunkt, aber nur solange man von dem betreffenden Metalloxyd und freier Chromsäure ausgeht, dagegen geben die Coxschen Versuche keine Auskunft für die Fälle, wo man in Gegenwart von fremden Säuren arbeiten muß oder will. Die Konstanz der Chromsäureanhydrid-Konzentrationen in Gegenwart von zwei festen Chromaten³ desselben Metalls, welche, gemäß der Umwandlung:



für das betreffende Gleichgewicht mit diesen Bodenkörpern spezifisch ist, verlangt auch:

$$(\text{CrO}_4'')(\text{H}')^2 = L = \text{konst.}$$

und

$$(\text{Cr}_2\text{O}_7'')(\text{H}')^2 = L' = \text{konst.}'$$

Auf Grund meiner Resultate wäre es am praktischsten, für jedes hydrolysierbare Chromat nicht die (analytische) „Säureminimalkonzentration“,⁴ sondern das letztgenannte Produkt zu bestimmen.⁵

¹ Dieser Zufall beruhte darauf, daß bei nicht zu großen Kaliumzusätzen die Zunahme der Gesamtchromkonzentration der ABEGG-Coxschen Gleichgewichtslösungen ungefähr proportional der zugesetzten Kaliummenge sein mußte, wie man es sich unter Berücksichtigung meiner Ergebnisse und ABEGG-Coxscher Gleichgewichtsbedingungen ableiten kann.

² Cox, *Z. anorg. Chem.* **40**, 146 und **50**, 226.

³ Oder eines festen Chromates und seines festen Metallhydroxyds.

⁴ Siehe Cox, *Z. anorg. Chem.* **40**, 181.

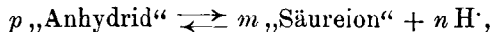
⁵ Für die Bestimmung dieses Produktes in Gegenwart von eventuellen fremden Körpern würde man nur die H' -Ionenkonzentration der mit den Bodenkörpern in Gleichgewicht gebrachten Lösung zu messen brauchen; die $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ -Konzentration könnte man, wie ich gezeigt habe, schon in sehr schwach sauren Lösungen mit einem unbeträchtlichen Fehler gleich der Hälfte der analytischen Gesamtchromkonzentration Cr setzen. Zur Kontrolle könnte man die $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ -Konzentration sogar unabhängig vielleicht kolorimetrisch messen. In Coxschen Versuchen (ohne fremde Körper) ist das Produkt L' ungefähr gleich $= \frac{\text{Cr}^3}{2}$.

Die Kenntnis dieses Produktes würde die Beherrschung aller Fälle bei der Darstellung jedes bestimmten Chromats mit sich bringen. Wie die von Cox bestimmte Gesamtkonzentration (im Gleichgewichte mit zwei Bodenkörpern) beim Kaliumzusatz stieg (vgl. S. 269), so kann sie durch Zusatz einer fremden Säure viel kleiner gemacht werden und die eventuelle Ersparnis an Chromsäure bei der Darstellung des Salzes zur Folge haben.¹ Von diesem Standpunkte aus ist die von AUTENRIETH² gemachte Anwendung von Salpetersäure bei der Darstellung des Silberdichromats vollständig rationell.

Übrigens läßt sich das, was ich hier in bezug auf chromsaure Salze gesagt habe, auf alle nicht leicht lösliche hydrolysierbare Salze verallgemeinern, und zwar so, daß ein jedes solches Salz einen bestimmten minimalen Wert des Produktes

$$(\text{„Säureion“})^m (\text{H})^n = L = (\text{„Anhydrid“})^p \cdot k_{\text{konst.}}$$

für seine Beständigkeit als Bodenkörper verlangt, wo „Anhydrid“ die in diesem Falle konstante Konzentration des sich von dem Salze abspaltenden, als solches meistens kaum experimentell bestimmbaren Säureanhydrids ist, welches unter Wasseraufnahme in das entsprechende „Säureion“ und H⁺-Ion, gemäß der Gleichung:



mit einer meistens sehr großen Gleichgewichtskonstante k übergeht. Das Produkt L , welches für das betreffende Salz immer (auch in Gegenwart von fremden Säuren bzw. Basen) charakteristisch und für die Darstellung des Salzes maßgebend ist³, könnte man eventuell als „hydrolytisches Beständigkeitsprodukt“ bezeichnen.⁴

¹ Die Chromsäurekonzentration Cr der Lösung im Gleichgewichte mit zwei Bodenkörpern HgCrO_4 und $\text{HgCrO}_4 \cdot 2 \text{HgO}$, welche von Cox gleich 0.456 Mol. bei 25° gefunden wurde, läßt sich auf ungefähr 0.2 Mol. in Gegenwart von 0.5 Mol.

Salpetersäure vorausberechnen, gemäß der Gleichung $\text{Cr}(\text{Cr} + 0.5)^2 = -\frac{0.456^3}{2}$.

² AUTENRIETH, *Ber. d. chem. Ges.* **35**, 2057.

³ Es kann sogar solche Fälle geben, wo das „hydrolytische Beständigkeitsprodukt“ L eines Salzes so groß ist, daß das letzte überhaupt nur in Gegenwart einer fremden starken Säure darzustellen ist. Das muß besonders bei Chromaten zutreffen, weil hier die Notwendigkeit, einen sehr großen Überschuss an Chromsäure für die Darstellung eines Di- oder Polychromats zu nehmen, noch den Übelstand hat, daß beim Abdampfen solche Lösungen, wahrscheinlich wegen der ungeheueren Polymerisation der Chromsäure, eine zähe pechähnliche Masse bilden, welche die Auskrystallisation des sich eventuell bildenden Salzes hindert.

⁴ Wenn die analytische Gesamtsäurekonzentration C im Gleichgewichte mit festem Salze ohne fremde Säure („Säureminimalkonzentration“ nach Cox in

Dieselben Betrachtungen gelten natürlich für die hydrolysierbaren Salze schwerlöslicher Säuren und leicht löslicher Basen, welche für ihre Beständigkeit als Bodenkörper eine bestimmte Alkalität der Gleichgewichtslösung verlangen, d. h. bei welchen das „hydrolytische Beständigkeitsprodukt“ gleich $L = („Kation“)^m (OH')^n$ ist.

Was schliesslich die Versuche von MARGOSCHES¹ über die Löslichkeit des Silbermonochromats in Gegenwart von Essigsäure anbelangt, so hat dieser Forscher vollständig Recht, wenn er sagt, daß das „Verhalten des Silbermonochromats gegen Essigsäure verschiedener Konzentrationen mit den Lehren der elektrolytischen Dissoziation im Einklang steht“, nur ist der Unterschied zwischen der Löslichkeit des Silbermonochromats und den von ihm angeführten Beispielen (Löslichkeit von Erdalkalitartraten und Oxalaten in Gegenwart von Essigsäure) der, daß bei den letzteren die Tartrat- bzw. Oxalatanionen in Gegenwart von H⁺-Ion in die undissoziierten Weinsäure- resp. Oxalsäuremoleküle übergehen, was die Auflösung der Salze befördert, dagegen beim Silbermonochromat das CrO₄''-Ion durch das H⁺-Ion unter Wasserbildung in das Cr₂O₇'' übergeführt wird und daher die scheinbare Löslichkeit des Silber-salzes steigt.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Ergebnisse vorliegender Arbeit sind im folgenden kurz zusammengefaßt:

1. Es wurde gezeigt, daß die von ABEGG und COX aus ihren Versuchen mit chromsauren Quecksilbersalzen gezogenen Schlüsse über den Zustand der Chromate und Chromsäure in wässerigen Lösungen unhaltbar sind, weil sie auf einer unzulässigen Voraussetzung beruhen.

2. Es wurde daher der Zustand der freien Chromsäure und ihrer Kaliumsalze mit Hilfe der Messung ihrer H⁺-Konzentration in verschieden konzentrierten Lösungen von freier Chromsäure, Chromaten und verschiedenen Gemischen derselben untersucht. Als sehr genaue und empfindliche Methode wurde dabei die von G. BREDIG und W. FRAENKEL vorgeschlagene und ausgearbeitete Diazoessig-

Äquivalent-Normalitäten) nicht sehr groß ist, kann man das Produkt L , eventuell unter Berücksichtigung des elektrolytischen Dissoziationsgrades γ der Säure gleich $L = \left(\frac{C}{n}\right)^m \cdot Cn \cdot \gamma^{(m+n)} = \frac{(C\gamma)^{(m+n)}}{n^m}$ setzen.

¹ Z. anorg. Chem. 51, 233.

esterkatalyse benutzt, welche sich auch sehr gut bewährt hat. In Einzelheiten wurde sie von mir für spezielle Zwecke etwas variiert.

3. Die Resultate meiner Untersuchung sind folgende:

a) Freie Chromsäure in verdünnten Lösungen ist in Übereinstimmung mit OSTWALDS Annahme praktisch vollständig in Form von starker zweibasischer Dichromsäure vorhanden, welche ihre beiden H⁺-Ionen schon bei einer Verdünnung von 500 Litern praktisch vollständig elektrolytisch abdissoziiert hat.

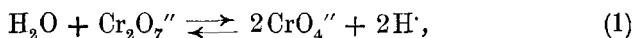
b) Sehr verdünnte Kaliumdichromatlösungen enthalten praktisch das neutrale Salz dieser starken Dichromsäure.

c) Sehr verdünnte Kaliummonochromatlösungen verhalten sich denjenigen der Chromsäure gegenüber als Alkalilösungen, indem das CrO₄^{''}-Ion praktisch vollständig in das Cr₂O₇^{''}-Ion unter Verbrauch einer äquivalenten Menge H⁺-Ion übergeht.

d) Verdünnte Gemische von Chromaten, in welchen die freie Chromsäure noch im Überschusse ist, verhalten sich wie solche aus einer starken, ternär vollständig ionisierten, zweibasischen Säure (Dichromsäure) mit ihrem neutralen Salz (Dichromat).

e) In konzentrierteren Kaliumdichromatlösungen werden die Abweichungen von ihrem neutralen Charakter praktisch merklich: eine 0.1 molare K₂Cr₂O₇-Lösung enthält 0.00026 Mol. H⁺-Ion pro Liter, was dem Spaltungsgrad von 0.13 % der Cr₂O₇-Konzentration entspricht. Dieser steigt mit der Verdünnung so wenig, daß er bei einer Verdünnung von 0.017 Mol. K₂Cr₂O₇ nur 0.28 % beträgt.

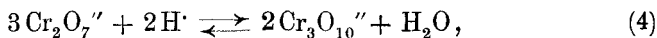
f) Diese durch das Wasser bewirkte Spaltung vollzieht sich hauptsächlich durch die Reaktion:



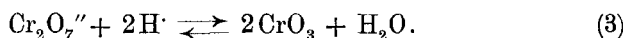
welche aber noch von anderen begleitet wird.

g) Aus den dabei zu vermutenden Reaktionen sind in reinen Dichromatlösungen praktisch nicht anzunehmen:

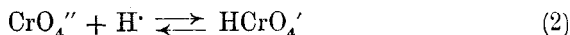
Die Bildung bzw. der Zerfall von Polychromaten, z. B. Cr₃O₁₀^{''},



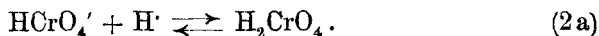
und die Bildung des Chromsäureanhydrids:



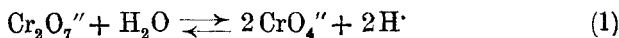
h) Die neben der Reaktion (1) stattfindenden Reaktionen sind aller Wahrscheinlichkeit nach:



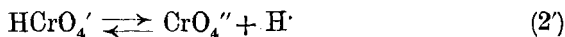
und in konzentrierteren Lösungen in sehr geringen Mengen:



i) Die Gleichgewichtskonstanten zweier umkehrbarer Reaktionen:



und



$$k_1 = \frac{(\text{CrO}_4'')^2 (\text{H} \cdot)^2}{(\text{Cr}_2\text{O}_7'')}$$

und

$$k_2' = \frac{(\text{CrO}_4'')(\text{H} \cdot)}{(\text{HCrO}_4')}$$

berechnet bei den Verdünnungen, wo praktisch nur diese zwei Reaktionen nebeneinander stattfinden, sind ungefähr gleich:

$$k_1 = 5.1 \cdot 10^{-12} \text{ und } k_2' = 2.7 \cdot 10^{-7}.$$

4) Auf Grund der gewonnenen Resultate wurden die wichtigsten Literaturangaben über die Chromsäure und Chromate in wässrigen Lösungen diskutiert. Die von Cox festgestellten Bedingungen für die Darstellung verschiedener chromsaurer und anderer hydrolysierbaren Salze wurden theoretisch erweitert.

Die vorliegende Arbeit wurde von mir auf gütigen Rat und mit freundlicher Unterstützung von Herrn Prof. G. BREDIG im chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg ausgeführt. Auch an dieser Stelle möchte ich ihm dafür meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Heidelberg, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Mai 1907.