Zur Kenntnis der Chromsäure als Oxydationsmittel II.

Von

KARL SEUBERT und J. CARSTENS.

Mit 1 Figur im Text.

Vor einiger Zeit haben wir das Ergebnis von Versuchen mitgeteilt,¹ durch welche die Ordnung der Reaktion zwischen Chromat und Jodid festgestellt werden sollte; sie führten zu dem Schlusse, daß diese Reaktion, entgegen der üblichen Formulierung, in erster Stufe nur trimolekular ist. Eine Gleichung für diesen Vorgang läßt sich zurzeit noch nicht mit Bestimmtheit aufstellen.²

Die vorliegende Abhandlung³ beschäftigt sich mit der

Ordnung der Reaktion zwischen Chromsäure und Hydrazin.

Die reduzierende Wirkung des Hydrazins hat ähnlich der des Hydroxylamins vielfach analytische Verwendung gefunden und ist namentlich auch zur Reduktion der Chromate zu Chromisalz behufs nachheriger Ausfällung des Chroms als Chromhydroxyd durch Ammoniak in Vorschlag gebracht worden.

Für den Vorgang selbst war zur Zeit der Ausführung unserer Versuche eine Umsetzungsgleichung experimentell wohl noch nicht erwiesen worden;⁴ die nächstliegende Annahme war, daß, der schematisch vereinfachten Formel

¹ *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 53.

² Vergl. *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 64 u. f.

³ Aus der Inauguraldissert. von J. CARSTENS (Hannover 1903) im Auszug.

⁴ Etwas später brachte das *Chem. Centrbl.* 1904 II, 616 eine Angabe von U. ROBERTO und F. RONCALI, wonach (übereinstimmend mit unserem Ergebnis) Kaliumbichromat durch Hydrazin unter Freiwerden des gesamten Stickstoffes des letzteren reduziert wird.

entsprechend, wie sie nach J. PETERSEN¹ für die Oxydation des Hydrazins mittels FEHLINGScher Lösung gilt, die Reduktion der Chromsäure sich hier nach dem Schema vollzieht:

Es war aber auch denkbar, daß ein Teil des Stickstoffs hierbei in Ammoniak übergeht, wie dies PETERSEN (a. a. O.) für die Oxydation des Hydrazins durch Kaliumpermanganat nachgewiesen hat, wo die Reaktion nach der „wenig ansprechenden“ Gleichung:

verläuft.²

Der Versuch entschied für die erstere, einfachere Annahme, denn bei Verwendung gleicher Mengen einer Lösung von Hydrazinchlorhydrat wurden mit Chromsäure in mäßig salzsaurer Lösung gleiche Mengen Stickstoff erhalten wie mit FEHLINGScher Lösung. Der hierbei angewendete Apparat war dem für die Salpetersäurebestimmung nach TIEMANN und SCHULZE (durch Auffangen des gebildeten Stickoxyds) üblichen nachgebildet, wie ihn auch PETERSEN benützte; als Mittel je mehrerer befriedigend übereinstimmender Versuche wurden aus 30 ccm einer annähernd 1% igen Lösung des Hydrazinsalzes 0.0815 g, bzw. 0.0820 g Stickstoff erhalten. Die Reaktion zwischen Hydrazin und Chromsäure entsprach demnach in ihrem Endergebnis der Gleichung:

Dementsprechend wurden Lösungen dargestellt, welche die reagierenden Stoffe im Verhältnis von

enthielten. Da jedoch die Reaktion in einigermaßen stärkeren Lösungen sehr rasch verläuft, so mußte in großen Verdünnungen gearbeitet werden, wenn ihr Fortschreiten noch meßbar sein sollte; die gewählte Konzentration war daher nur $\frac{1}{120}$ molar statt $\frac{1}{60}$ molar, wie in den früheren Versuchen. Die verwendeten Lösungen waren demgemäß:

a) $\frac{4}{120}$ oder $\frac{1}{30}$ molares Chromtrioxyd, 3.337 g CrO_3 im Liter enthaltend. Nimmt man darin die Dichromsäure, bzw. deren

¹ Z. anorg. Chem. 5 (1894), 1.

² ROBERTO und RONCALI (a. a. O.) nehmen auch bei Kaliumpermanganat eine glatte Oxydation des Hydrazins zu Stickstoff und Wasser an.

Ionen $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ an, so ist die Lösung hinsichtlich dieser natürlich nur $\frac{2}{120}$ oder $\frac{1}{60}$ molar.

b) $\frac{3}{120}$ oder $\frac{1}{40}$ molares Hydrazindichlorhydrat, 2.626 g $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ ($= 105.04 \times \frac{1}{40}$) im Liter enthaltend.

c) $\frac{6}{120}$ oder $\frac{1}{20}$ molare Salzsäure, enthaltend 1.823 g HCl im Liter.

Der Fortgang der Reduktion der Chromsäure wurde in der Weise bestimmt, daß je eine abgemessene Menge der Reaktionsmischung mit einem relativ großen Überschufs an Kaliumjodid und Schwefelsäure versetzt und das freigewordene Jod sofort mit $\frac{1}{40}$ norm. Thiosulfatlösung titriert wurde. Die Reaktion zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff verläuft unter diesen Bedingungen weit rascher als jene zwischen Hydrazin und Chromsäure, so daß die Menge des freigewordenen Jods ein hinreichend genaues Maß für die zu der betreffenden Zeit noch vorhandene Chromsäure liefert.

Einfluß eines Überschusses an Chromsäure und Hydrazinsalz auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Zur Bereitung der Reaktionsgemische wurden zunächst die entsprechenden Mengen an Salzsäure und Hydrazinlösung in einen Literkolben gegeben, darauf annähernd die berechnete Menge Wasser zugefügt und erst zuletzt die Chromsäure zugesetzt. Nach tüchtigem Umschütteln wurde vollends zur Marke aufgefüllt und die Mischung in einem großen OSTWALDSchen Thermostaten auf 20° erhalten. Für die einzelnen Versuche wurden je 100 ccm mit einer Pipette entnommen, mit Kaliumjodid und Schwefelsäure versetzt und das ausgeschiedene Jod titriert.

Tabelle 1.

$n \times 25 \text{ ccm } \frac{4}{120} \text{ mol. CrO}_3 + m \times 25 \text{ ccm } \frac{3}{120} \text{ mol. N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl} + 25 \text{ ccm } \frac{6}{120} \text{ mol. HCl. Gesamtvol. } V = 1000 \text{ ccm. } t = 20^\circ.$

Versuchsdauer in Stunden	$n = 1, m = 1$	$n = 1, m = 2$	$n = 2, m = 1$	$n = 2, m = 2$
	Umsatz in Prozenten der theoretischen Menge:			
0.5	10.1	18.1	13.4	25.8
1	16.1	34.5	27.8	37.3
2	28.8	54.6	48.7	51.2
5	47.3	76.7	69.2	69.9
24	75.2	96.5	88.6	85.5
48	84.2	100	98.3	85.8

Aus der Tabelle, sowie aus der Kurventafel geht hervor, daß sowohl ein Überschuß an Chromsäure wie an Hydrazin das Fortschreiten der Reaktion recht erheblich beschleunigt, wie dies ja auch vorauszusehen war. Dabei wirkt ein Überschuß an Hydrazin etwas stärker, als ein entsprechender an Chromsäure, wie auch bei

n Äqu. Chromtrioxyd, m Äqu. Hydrazin.

der Reaktion zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff und ebenso bei jener zwischen Ferrisalzen und Jodiden das Reduktionsmittel bei gleicher Steigerung stärker beschleunigt als das Oxydationsmittel. Eine gleichmäßige Steigerung beider kommt einer Vermehrung der Konzentration gleich (abgesehen von der Salzsäure) und wirkt, wie die letzte Spalte zeigt, zunächst stärker beschleunigend, als eine einseitige Steigerung, bleibt aber nach längerer Zeit gegen jene in ihrer Wirkung zurück.

Tabelle 2.

2.5 ccm $\frac{1}{120}$ mol. CrO_3 + $n \times 2.5$ ccm $\frac{1}{120}$ mol. $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ + 2.5 ccm $\frac{1}{120}$ mol. HCl . $V = 100$ ccm. Versuchsdauer je 1 Stunde.

Versuchs-Nr.	$n = \text{Äquiv. } \text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$	Umsatz an CrO_3 in %
1	1	30.6
2	2	55.9
3	3	77.6
4	4	88.2
5	5	95.6
6	6	98.1

Der beschleunigende Einfluß eines Überschusses an Hydrazin geht auch aus vorstehender kleiner Tabelle hervor, welche den Umsatz in einer stark verdünnten Lösung für die erste Stunde angibt.

Selbst im letzten Versuche mit einem sechsfachen Überschusse an Hydrazin war die Lösung in bezug auf dieses erst $\frac{3}{800}$ oder 0.00375fach, also noch nicht $\frac{4}{1000}$ molar und gleichwohl war die Reaktion von 30.6 % auf 98.1 % gestiegen, also fast beendet. Eine Steigerung an indifferenten, d. h. (wenigstens in diesen starken Verdünnungen) nicht zugleich reduzierend wirkender Säure beschleunigt ebenfalls stark, wie dies ja auch in analogen Fällen die Regel bildet.

Tabelle 3.

25 ccm $\frac{3}{120}$ mol. $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ + 25 ccm $\frac{4}{120}$ mol. CrO_3 + $n \times 25$ ccm $\frac{6}{120}$ mol. HCl . $V = 1000$ ccm.

Zeit in Stunden	Umsatz in Prozenten der Chromsäure		
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
1	16.1	25.9	36.1
2	28.8	43.1	52.9
5	47.3	62.0	71.5
8	58.5	72.5	82.1
24	84.2	87.8	87.8

Durch einen noch stärkeren Zusatz an Salzsäure unter gleichzeitiger Erhöhung des Hydrazinzusatzes aufs doppelte kann die Reaktion noch erheblich beschleunigt und schliesslich zu Ende geführt werden, wie nachstehende Versuche zeigen.

Tabelle 4.

5 ccm $\frac{3}{120}$ mol. $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ + 2.5 ccm $\frac{4}{120}$ mol. CrO_3 + $n \times 5$ ccm $\frac{6}{120}$ mol. HCl .
Zeitdauer je 1 Stunde; $V = 1000$ ccm.

Äquivalente CrO_3	Äquivalente $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$	$n =$	Äquivalente HCl	Umsatz von CrO_3 in %
1	2	1	2	52.8
1	2	2	4	61.4
1	2	4	8	76.2
1	2	6	12	83.2
1	2	8	16	92.9
1	2	16	32	100.0

Im letzten Versuche war die Lösung in bezug auf Hydrazinsalz nur noch $\frac{1}{8000}$, im Chromsäuregehalt $\frac{1}{16000}$, im Salzsäuregehalt $\frac{1}{250}$ molar und trotzdem war die Reaktion schon nach einer Stunde beendet. Bedenkt man ferner, daß durch Erwärmen der Umsatz noch weiter beschleunigt werden kann, so ist leicht ersichtlich, daß sich in der Praxis des Laboratoriums bei einem sehr mäßigen Verbrauch an Hydrazinsalz schon recht schnell eine völlige Reduktion von Chromat zu Chromisalz erzielen läßt.

Auf 0.3337 g CrO_3 würden beispielsweise hiernach nur 0.525 g Hydrazinchlorhydrat erforderlich sein, um bei einem Zusatz von 2.917 g HCl oder 11.7 g 25 % iger Salzsäure selbst bei gewöhnlicher Temperatur die Reduktion der Chromsäure in einer Stunde zu Ende zu führen.

Die Ordnung der Reaktion.

Die oben erwähnte Tatsache, daß ein Überschufs an Chromsäure nahezu gleich stark beschleunigt, wie der entsprechende an Hydrazin, spricht dafür, daß es sich hier nur um eine Reaktion zweiter Ordnung handelt, also eine bimolekulare Reaktion, bei der sich je eine Molekel der beiden aufeinander wirkenden Stoffe beteiligt. In diesem Falle müssen die Zeiten, die zur Umwandlung eines gleichen Teiles der des Umsatzes fähigen Substanzmenge erforderlich sind, den ursprünglich angewandten Konzentrationen umgekehrt proportional sein, denn es gilt für äquivalente Mengen der Ausdruck $\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x)a} = k$. Dies trifft in der Tat hier zu, wie nachstehende kleine Versuchsreihe zeigt.

Tabelle 5.

n [3.75 ccm $\frac{8}{130}$ mol. $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ + 3.75 ccm $\frac{4}{130}$ mol. CrO_3] + 50 ccm $\frac{6}{120}$ mol. HCl . $V = 300$ ccm.

Versuchs-Nr.	Konzentration n	Zeit in Minuten = t	Umsatz in %
1	1.5	80	47.7
2	2	60	49.6
3	3	40	48.2
4	4	30	46.6

Die Zahlen der letzten Spalte liegen hinreichend nahe beieinander, um als gleich gelten zu können, und das Produkt $n \times t$ ist, wie leicht ersichtlich, konstant.

Die Konzentration und mit ihr der Einfluss der Salzsäure ist bei diesen Versuchen durch den angewandten starken Überschuss (nach OSTWALDS Methode der Isolation) als konstant anzusehen. Sie wirkt als „indifferente Säure“ stets proportional der Konzentration beschleunigend, wie dies von OSTWALD¹ schon früher hinsichtlich der Einwirkung von Chromsäure auf Jodwasserstoff nachgewiesen wurde und wie es für unseren Fall nachstehende Versuche zeigen:

Tabelle 6.

25 ccm $\frac{3}{120}$ mol. $N_2H_4 \cdot 2HCl$ + 25 ccm $\frac{4}{120}$ mol. CrO_3 + $n \times 25$ ccm $\frac{6}{120}$ mol. HCl . $V = 1000$ ccm.

Versuchs-Nr.	Äquivalente $HCl = n$	50 % Umsatz nach t Minuten	$\frac{1}{t} \cdot 1000$	$1000 \left(\frac{1}{t_n} - \frac{1}{t_1} \right)$
1	1	350	2.87	
2	2	168	5.96	$3.09 = 1 \times 3.09$
3	3	110	9.10	$6.23 = 2 \times 3.12$
4	4	83	12.05	$9.18 = 3 \times 3.06$
5	5	66	15.15	$12.28 = 4 \times 3.07$

Die Beschleunigung der Reaktion ist also in der Tat auch hier dem Säurezusatz proportional und die Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$\text{vel.} = (a + b[H]) [Cr_2O_7] [N_2H_5].$$

Diskussion des Ergebnisses.

Das wesentliche Ergebnis vorstehender Versuche ist:

Die Reaktion zwischen Chromsäure und Hydrazin, die in letzter Linie zur Bildung von Chromisalz unter Freiwerden des gesamten Stickstoffs des Hydrazins führt, gemäß der einfachsten Reaktionsgleichung:

ist in ihrem meßbaren Bereiche nur zweiter Ordnung, d. h. es beteiligen sich nur je ein Molekel Chromat und Hydrazin an ihr. Damit ist vorstehende Formulierung nicht im Einklang, und es fragt sich, in welcher Weise man in einer Umsetzungsgleichung der Forderung einer bimolekularen Reaktion gerecht werden kann.

¹ Zeitschr. phys. Chem. 2 (1889), 127.

Wir nahmen in unserer ersten Mitteilung¹ u. a. eine stufenweise Reduktion der Chromsäure an, die zunächst zum Chromdioxyd, CrO_2 , führt; R. LUTHER und TH. F. RUTTER² halten jedoch als nächste intermediäre Oxydationsstufe Cr_2O_5 , bzw. das entsprechende Hydroxyd für wahrscheinlich, so daß sich dann folgendes Schema einer stufenweisen Chromsäurereduktion ergibt:

Diese Auffassung läßt sich jedoch mit dem Ergebnis unserer Untersuchung nicht wohl in Einklang bringen. Am einfachsten wird vielmehr der Forderung einer bimolekularen Reaktion genügt, wenn man in der Chromsäurelösung freie Dichromsäure, bzw. deren Ion $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ und als erste Reduktionsstufe derselben das Chromdioxyd CrO_2 annimmt, und ferner die Voraussetzung macht, daß die Oxydation des Hydrazins schon in dem ersten meßbaren Abschnitt der Reaktion zu den Endprodukten: freier Stickstoff und Wasser führt. Die Gleichung lautet dann in älterer Form:

womit der Forderung einer bimolekularen Reaktion genügt ist.

Wählt man die modernere Form der Ionenschreibweise, so stößt man auch hier auf die Schwierigkeit, daß über den Zustand der Chromsäure in ihren Lösungen, bzw. die Art der bei der Reduktion zunächst in Betracht kommenden Ionen sich zurzeit noch nichts Bestimmtes sagen läßt;³ nimmt man das Dichromation $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ und in der Hydrazinlösung mit OSTWALD⁴ das einwertige Ion $\text{N}_2\text{H}_5'$ an, so lautet die Ionengleichung in einfachster Form:

ist also ebenfalls die einer bimolekularen Reaktion.

Zugunsten der Annahme einer direkten Reduktion des sechswertigen Chroms zu dem vierwertigen in CrO_2 spricht die Existenz dieser Verbindung, sowie der zahlreichen anderen Dioxyde in der VI Familie des natürlichen Systems.

¹ Z. anorg. Chem. 50 (1906), 66.

² Z. anorg. Chem. 54 (1907), 29.

³ Vergl. Z. anorg. Chem. 50 (1906), 64 und J. LUNDBERG, Z. anorg. Chem. 55 (1907), 426.

⁴ Grundlinien d. anorg. Chem., S. 354.

Hannover, Anorg. chem. Laboratorium d. kgl. Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. November 1907.