

Eine neue Ansicht über die Konstitution der Chromsäure¹⁾.

Von N. R. DHAR.

Dies strittige Gebiet der Forschung hat die Aufmerksamkeit zahlreicher Chemiker auf sich gezogen, trotzdem ist aber auch noch jetzt dies Problem von seiner Lösung weit entfernt. WALDENS²⁾ Leitfähigkeitsmessungen zeigen, daß die Chromsäure, wenn wir ihre Formel in Lösung zu H_2CrO_4 annehmen, sich genau wie eine starke einbasische Säure verhält; dies scheint sehr eigenartig zu sein. So deutet OSTWALD³⁾ WALDENS Ergebnisse in einer anderen Weise und nimmt an, daß in Lösung die Säure $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ vorhanden sei; diese Annahme wird gestützt durch Gefrierpunktmessungen an Chromsäurelösungen. Aber ABEGG und COX⁴⁾ vertraten die entgegengesetzte Ansicht und nahmen an, daß in Lösung H_2CrO_4 vorhanden sei. COSTA⁵⁾ hat durch Siedepunktsbestimmungen gezeigt, daß nicht zu konzentrierte Lösungen die Säure $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ enthalten. SAND und KAESTLE⁶⁾ fanden Gründe, welche zeigten, daß die bei der Hydratation von CrO_3 entstehende Säure wenigstens von mittlerer Stärke sei, und legten den Gedanken nahe, daß in Bichromatlösungen ein hydrolytisches Gleichgewicht



bestehe. SPITALSKY⁷⁾ war der Meinung, daß verdünnte Lösungen von Chromsäure ganz überwiegend die zweibasische Säure $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ enthielten, die bei einer Verdünnung von 500 l fast völlig in H^+ - und $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ -Ionen zerfallen wäre.

¹⁾ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

²⁾ Z. f. phys. Chem. 2 (1888), 70.

³⁾ Z. f. phys. Chem. 2 (1888), 78.

⁴⁾ Z. f. phys. Chem. 48 (1904), 725.

⁵⁾ Gazz. chim. ital. 36 (1906), 1535.

⁶⁾ Z. anorg. Chem. 52 (1906), 101.

⁷⁾ Z. anorg. Chem. 54 (1907), 265.

In einer früheren Mitteilung haben wir¹⁾ gezeigt, daß Chromsäure und Bichromat in Lösung die Ionen $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ liefern, was aus Messungen des molaren Brechungsvermögens und der Molarvolumina verdünnter Lösungen hervorging.

In einer späteren Arbeit²⁾ wurde durch kinetische Messungen gezeigt, daß ein Mol Chromsäure mit 3 Molen Oxalsäure in Reaktion tritt ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}_2$). Bei der Oxydation der Ameisensäure durch Chromsäure wirkt ein Mol der letzten auf 3 Mole der ersten ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{H}\cdot\text{COOH} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$). Diese beiden Reaktionen haben sich als quadrimolekular erwiesen. Demnach stützen diese kinetischen Messungen die Ansicht, daß die Formel der Chromsäure $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sei und nicht H_2CrO_4 ; würde sie H_2CrO_4 sein, so würden 2 Mole Chromsäure an den Reaktionen teilnehmen müssen.

In dieser Mitteilung wird eine neue Ansicht über die Konstitution der Chromsäure vorgebracht. WALDENS Messungen des Leitvermögens zeigen, daß sie sich wie eine einbasische Säure verhält; seine Werte sind die folgenden:

$v =$	16	32	64	128	256
$\mu =$	371	379	384	387	387

OSTWALD aber war der Meinung, daß eine Kondensation stattfände und daß die Säure als $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ vorhanden wäre, welches eine starke zweibasische Säure ist; er verdoppelte daher die Werte von μ und erhielt

$v =$	32	64	128	256
$\mu =$	742	758	768	774

Nun sind die Werte für Schwefelsäure und Selenensäure, die starke zweibasische Säuren darstellen, die folgenden:

$\text{H}_2\text{SO}_4 \left\{ \right.$	$v =$	16	32	64	128	256
	$\mu =$	456	494	541	592	640
$\text{H}_2\text{SeO}_4 \left\{ \right.$	$\mu =$	533	575	626	674	720

In ähnlicher Weise unterscheiden sich bei Säuren wie $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ die Werte des molaren Leitvermögens bei einer Verdünnung von 256 l, von denen bei 16 l um etwa 100 Einheiten. Die Werte der angenommenen Bichromsäure unterscheiden sich aber nicht einmal um 20 Einheiten, und daher ist es augenscheinlich, daß die Bichromsäure viel stärker ist, als die stärkste der bekannten zwei-

¹⁾ DATTA und DHAR, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **38** (1916) 1303.

²⁾ DHAR, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **111** (1917) 707.

basischen Säuren. Dies scheint aber mit unserer chemischen Erfahrung im Widerspruch zu stehen.

Nehmen wir an, daß in der wäßrigen Lösung von CrO_3 , H_2CrO_4 vorhanden ist, und daß die erste Dissoziationskonstante sehr groß ist, während die zweite Dissoziationskonstante nur außerordentlich klein ist, so läßt sich das anormale elektrische Leitvermögen sehr leicht erklären. Wir haben ähnliche Beispiele bei der Malein- und der Dipropylmalonsäure. SMITH¹⁾ hat gezeigt, daß die erste Dissoziationskonstante der Maleinsäure 30 000 mal größer ist als die zweite Dissoziationskonstante, während die erste Dissoziationskonstante von Dipropylmalonsäure 220 000 mal größer ist als die zweite. Daher ähnelt das Verhalten dieser Säuren, soweit das elektrische Leitvermögen in Frage kommt, genau dem einer ziemlich starken einbasischen Säure. Wenn die zweite Dissoziationskonstante außerordentlich klein ist, so sollten neutrale Chromate (z. B. K_2CrO_4), hydrolysiert werden und alkalisch reagieren; dies stimmt mit unserer tatsächlichen Kenntnis überein. Wenn CrO_3 in Wasser gelöst wird, so sind die Ionen H^+ und HCrO_4' ; das letzte wird nur zu einem sehr geringen Grade in H^+ und CrO_4'' dissoziiert.

Wenn ein Bichromat (z. B. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) in Wasser gelöst wird, so wird es sogleich in ein saures Chromat verwandelt ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{KHCrO}_4$). Bei den Sulfaten haben wir in fester Form sehr stabile Pyrosulfate (z. B. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ usw.), die sich aber beim Auflösen in Wasser in saure Sulfate verwandeln ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaHSO}_4$). Dieser Vorgang geht scheinbar so schnell vor sich, daß es bisher noch nicht möglich gewesen ist, zwischen der Lösung eines Pyrosulfates und der gleich starken Lösung eines sauren Sulfates zu unterscheiden. Da Sulfate und Chromate große Ähnlichkeit miteinander zeigen, so ist es verständlich, daß Bichromate beim Auflösen in Wasser saure Chromate bilden, und diese Lösung wird fast neutral sein, weil keine merkliche Dissoziation des Ions HCrO_4' stattfindet. Da die zweite Dissoziationskonstante außerordentlich gering ist, so kann jede Säure, selbst die schwache Kohlensäure, deren erste Dissoziationskonstante nur $3,04 \times 10^{-7}$ ist, die normalen Chromate in die sauren Chromate verwandeln.

Die rote Farbe der Chromsäure und der Bichromate mag auf das Ion HCrO_4' zurückzuführen sein; wenn wir aber eine sehr ver-

¹⁾ *Z. f. phys. Chem.* 25 (1898), 144.

dünnte Lösung dieser Stoffe herstellen, so wird die Farbe fast gelb, d. h. der Farbe der normalen Chromate ähnlich, weil bei den äußersten Verdünnungen die Ionen HCrO_4' in H' und CrO_4'' -Ionen zu dissoziieren beginnen.

Von diesem Standpunkt sind die Fällungsreaktionen der Chromate und Bichromate leicht zu erklären.

Allahabad, Indien. Muir Central College, Chemical Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. September 1921.
