

Die Geschichte des Carotins, des Lactoflavins und des *Bifidus*-Faktors spiegelt Entwicklungen der experimentellen Methoden auf dem Gebiete der Vitaminforschung wider. Vor 25 Jahren gab es nur den Test am lebenden Tier. Für Carotine und Carotinoide ist dieser Test bis heute im wesentlichen der einzige geblieben. Man brauchte Versuchstiere und hochgereinigte Nahrungsmittel, die von dem zu bestimmenden Vitamin praktisch frei waren. Auch die Isolierung des Lactoflavins war noch ganz an einen solchen Tiertest gebunden, der 3–4 Wochen erforderte. Es zeigte sich aber bald, daß man dieses Vitamin genauer und sehr viel schneller bestimmen kann, wenn man seine Wuchsstoffwirkung für geeignete Mikroorganismen mißt. Damit haben Methoden der Bakteriologie und Mikrobiologie das Gesicht der Laboratorien gewandelt und weite Verbreitung als Hilfsmittel der Vitaminforschung gefunden. Methoden der Genetik kamen hinzu. Die geschilderten Untersuchungen über Frauenmilch

haben von der Isolierung einer Mutante ihren Ausgang genommen. Zum bakteriologischen Test sind hier die laboratoriumstechnischen Verfahren der Serologie und Immunologie hinzugekommen und Wünsche nach Versuchen mit keimfreien Versuchstieren, die vorerst noch außerordentlich kostspielig sind, wach geworden. Die gleichzeitige Beherrschung all dieser Methoden kann für den weiteren Fortschritt bestimmt werden.

Untersuchungen über Kuhmilch, aus der das Lactoflavin isoliert wurde, haben vor 20 Jahren zwei Gebiete der Forschung, die bis dahin völlig getrennt waren, miteinander verbunden: Das Gebiet der Vitamine und dasjenige der Fermente.

Aus der Beschäftigung mit der Frauenmilch erlebt jetzt eine weitere Brücke. Diese führt von den Wuchsstoffen der Mikroorganismen zu den blutgruppenspezifischen Substanzen unseres Körpers und damit in das große Gebiet der Immunchemie.

Eingeg. am 8. Juli 1952 [A 444]

Konstitutionsermittlung von Sulfato-Chrom-(III)-Komplexen mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen

Von Dr.-Ing. HANS ERDMANN, Darmstadt*

Aus dem Institut für Gerbereichemie an der Technischen Hochschule Darmstadt

Chromsulfat-Lösungen verschiedener thermischer Vorbehandlung und Alterung wurden konduktometrisch mit Natronlauge titriert. Das erhaltene Kurvenmaterial wurde im Hinblick auf die Konstitution der vorliegenden Chromkomplex-Typen ausgewertet.

Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen anorganischer Komplexverbindungen mit dem Ziel einer Konstitutionsaufklärung unternahm erstmalig A. Werner¹⁾. Aus der Größe der absoluten Leitfähigkeit äquimolarer Lösungen konnte er Aussagen über die Ladungszahl (Wertigkeit) der Komplexe machen. Eine Voraussetzung sind einheitliche und wohldefinierte Komplexverbindungen in Form gut ausgebildeter Kristalle. Hier soll gezeigt werden, daß auch Komplexverbindungen, die nur in Lösung existenzfähig sind, und zwar zusammen mit anderen Komplexverbindungen, zwischen denen Gleichgewichts- und Umwandlungsbeziehungen bestehen, untersucht werden können.

Diese Situation ist bei den wässrigen Lösungen von Chrom(III)-Salzen gegeben, in denen durch Hydrolyse ein Zerfall in basische Salze und freie Säuren auftritt. Bei Chromsulfat-Lösungen kommt als weitere Komplikation die Gegenwart des komplexaktiven Sulfat-Ions hinzu, das abhängig von Temperatur und Konzentration mehr oder weniger weitgehend in die basischen Chrom-Komplexe eintreten kann. Die Bildung von Sulfato-Komplexen zeigt sich z. B. darin, daß kalt hergestellte Hexaquochromsulfat-Lösungen beim Erhitzen einen Farbwechsel von Violett nach Grün zeigen und – im Gegensatz zu gleichartig behandeltem Chromchlorid- oder Chromnitrat-Lösungen – die Farbe beim Abkühlen beibehalten.

Es hat bereits in der älteren Literatur nicht an Bemühungen gefehlt, die Zusammensetzung der in Chromsulfat-Lösungen vorliegenden Chrom-Komplexe aus analytischen und chemisch-physikalischen Messungen näher zu charakterisieren (Recoura²⁾, Whitney³⁾,

Colson⁴⁾, Denham⁵⁾, Siewert⁶⁾, Graham⁷⁾, Richardts und Bonne⁸⁾, Bjerrum⁹⁾). Aber erst durch die grundlegenden Untersuchungen von E. Stiasny¹⁰⁾ über die Hydrolyse und Aggregation (Verolung) von basischen Chromsalzen wurde eine theoretische Grundlage geschaffen, welche die wesentlichen Merkmale (Mehrkerigkeit, Vernetzung über OH-Brücken, Einbau von komplex gebundenen Sulfatresten) der Chrom-Komplexe in Chromsulfat-Lösungen durch Formeln in der Wernerschen Schreibweise schematisch wiedergibt. Diese experimentellen Unterlagen reichten jedoch nicht aus, um ein eindeutiges Bild der Konfiguration der tatsächlich existierenden Chromkomplex-Typen und der in Chromsulfat-Lösungen vorliegenden Gleichgewichtsverhältnisse zu geben. Das gilt auch für weitere Untersuchungen mit Hilfe physikalischer Methoden, wie potentiometrische und konduktometrische Titration (Theis^{11,12)}, S.G. Shuttleworth¹³⁾). Bestimmung der Diffusions- und Dialysengeschwindigkeit (Riess und Barth¹⁴⁾) und die Messung der Lichtabsorption (Theis¹⁵⁾).

Während die aus den zuletzt genannten Untersuchungen entwickelten Formelbilder mehr oder weniger deutlich an die Stiasnyschen Verolungsformeln anknüpfen, für die der Aufbau mehrkerniger Chromsalze über je zwei OH-Brücken zwischen je zwei benachbarten Chrom-Atomen cha-

- ³⁾ W. R. Whitney, Z. physik. Chem. 20, 40 [1896].
- ⁴⁾ A. Colson, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 140, 42, 1451 [1905]; 141, 119 [1905]; 145, 250 [1907]; Ann. Chim. Phys. (8) 12, 464 [1907].
- ⁵⁾ H. G. Denham, Z. physik. Chem. 57, 361 [1909].
- ⁶⁾ R. Siewert, Ann. Chem. Pharmaz. 125, 86 [1862].
- ⁷⁾ Th. Graham, Liebigs Ann. Chem. 121, 1 [1862].
- ⁸⁾ Th. W. Richards u. I. Bonnet, Z. physik. Chem. 47, 29 [1904].
- ⁹⁾ N. Bjerrum, Z. physik. Chem. 59, 336, 581 [1907]; Z. anorg. Chem. 119, 192 [1921].
- ¹⁰⁾ E. Stiasny: Gerbereichemie, Dresden u. Leipzig 1931.
- ¹¹⁾ E. R. Theis, A. W. Goetz u. R. G. Snyder, J. Amer. Leather Chemists Assoc. 28, 260 [1933].
- ¹²⁾ E. R. Theis u. E. J. Serfass, J. Amer. Leather Chemists Assoc. 29, 543 [1934]; 30, 341 [1935].
- ¹³⁾ S. G. Shuttleworth, J. int. Soc. Leather Trades Chemists 23, 324 [1939]; 24, 115, 166 [1940]; 27, 104, 111 [1943]; 30, 264 [1946]; 31, 334 [1947]; 33, 92 [1949]; 34, 186 [1950]; ref. in Fortschrittsber. in „Das Leder“ I, 162, 185, 228, 239, 291 [1950] (dort ausführliche Literaturzusammenstellung).
- ¹⁴⁾ C. Riess u. K. Barth, Collegium [Darmstadt], 1935, 62.
- ¹⁵⁾ E. J. Serfass, C. D. Wilson u. E. R. Theis, J. Amer. Leather Chemists Assoc. 44, 647 [1949].

*) Habilitationsschrift Technische Hochschule Darmstadt.

¹⁾ A. Werner u. P. Pfeiffer: Neuere Anschauungen auf dem Gebiet d. anorg. Chemie, Braunschweig [1923].

²⁾ A. Recoura, Ann. Chim. Phys. (7) 4, 494 [1895]; C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 169, 1163 [1919]; 170, 1494 [1920].

rakteristisch ist, schließt sich die vorliegende Arbeit in ihrer Formulierung an die von A. Künzel¹⁶⁾ entwickelte Theorie der Entstehung verolter basischer Chromsalze an. Das Kennzeichen dieser Verolungstheorie besteht darin, daß für verolte oder nach Bjerrum¹⁷⁾ versteckt basische Salze eine Vernetzung zwischen zwei Chrom-Atomen über drei OH-Brücken charakteristisch ist. In Gegenwart komplexaktiver Säurereste, wie z. B. die zweiwertigen Sulfat-Reste, können diese an die Stelle der OH-Brücken in den verolten Komplex eintreten, jedoch immer nur in der Weise, daß drei Brückenglieder zwei Chrom-Atome miteinander verbinden. Diese Auffassung wird auch von K. H. Gustavson¹⁷⁾ auf Grund von Untersuchungen über das Verhalten von Chromsulfat-Lösungen gegenüber Kationen- und Anionenaustauschern vertreten.

Es wurde versucht, die bisher hypothetisch entwickelten Vorstellungen mit Hilfe von Leitfähigkeitstitrationen experimentell nachzuprüfen.

Prinzip der Methode

Neutral-salzfreie Chromsulfat-Lösungen werden in hoher Verdünnung [n/3460; z. B. 2 ml einer Chromsulfat-Lösung (0,1% Cr) auf 400 ml Wasser = n/3460] mit n/200 Natronlauge konduktometrisch titriert (Meßgerät Ruhstrat, Göttingen) und der erhaltene Kurvenverlauf im Hinblick auf die Konfiguration der vorliegenden Chromkomplexe-Ionen ausgewertet.

Zur Herstellung neutral-salz-freier Chromsulfat-Lösungen wurde eine Chromsäure-Lösung mit H_2O_2 in Gegenwart von Schwefelsäure reduziert. Die Konzentration betrug 7,6% an Chrom (= 28,7% $Cr_2(SO_4)_3$). Zwei Proben wurden auf 1% Chrom und 0,1% Chrom verdünnt. Sämtliche Lösungen wurden 6 Monate auf Zimmertemperatur gehalten. Konduktometrisch wurde festgestellt, daß die Lösungen nach diesem Zeitpunkt keine Veränderung ihres Ionengleichgewichtes mehr zeigen.

Die Verwendung von Leitfähigkeits-Titrationskurven für eine derartige strukturelle Auswertung setzt voraus, daß in dem Verdünnungsbereich titriert wird, in dem keine Einflüsse gegenseitiger Ionenbehinderung im Sinne der Debye-Hückel-Onsagerschen Theorie zu erwarten sind. Dann sind die gemessenen Leitfähigkeiten gleich der Summe der Einzelleitfähigkeiten aller in Lösung vorhandener Ionen und deren Äquivalentleitfähigkeiten nahezu identisch mit den als Grenzwerte in unendlicher Verdünnung bekannten Ionenbeweglichkeiten.

Wird eine Chromsalz-Lösung mit Natronlauge konduktometrisch titriert, so sind in der Titrationskurve drei charakteristische Punkte zu erkennen (Bild 1 und 2):

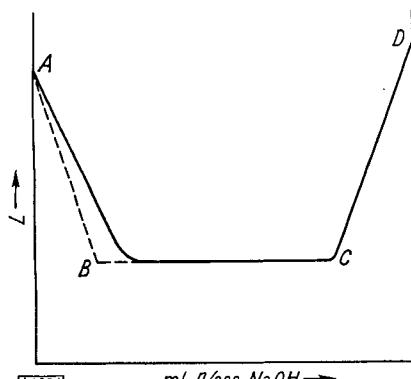


Bild 1
Chromchlorid

¹⁶⁾ A. Künzel, Colloquiumsber. [Darmstadt] 2, 31 [1948].
¹⁷⁾ K. H. Gustavson, ebenda 4, 5 [1949]; J. Int. Soc. Leather Trades Chemists 30, 264 [1946]; 35, 270 [1951].

A = Anfangsleitfähigkeit. B = Leitfähigkeit nach beendeter Neutralisation freier Säure. C = Leitfähigkeit nach beendeter Fällung des Chromsalzes als $Cr(OH)_3$. (Der B-Punkt liegt nicht auf den experimentell ermittelten Kurven, sondern wird durch eine später zu erläuternde graphische Konstruktion erhalten).

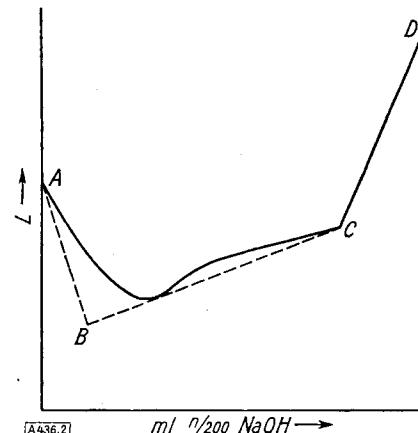


Bild 2
Chromsulfat

Durch die Punkte A, B und C werden die Kurvenzüge in Bild 1 und 2 in drei Titrationsabschnitte unterteilt:

- A-B Titration der freien durch Hydrolyse gebildeten Säure. (Neutralisationsabschnitt freier Säure).
- B-C Titration des Chromsalzes, das z.T. als basisches Salz vorliegt, unter Bildung von Salzen höherer Basizität bis zur Ausfällung als $Cr(OH)_3$. (Fällungsabschnitt des Chromsalzes).
- C-D Alkali-Überschußlinie.

Zur Konstitutionsaufklärung von Chrom-Komplexen müssen herangezogen werden:

- I. Der Neigungsgrad des Fällungsabschnittes. (Verhältnis von koordinativ zu ionogen an Chrom gebundenem Sulfat).
- II. Das Auftreten einer Kurvenkrümmung innerhalb des Fällungsabschnittes. (Anwesenheit von einfach neben zweifach koordinativ an Chrom gebundenen Sulfato-Gruppen).
- III. Die Lage des B-Punktes im Achsenkreuz. (Konstitution der vorliegenden Chromkomplex-Typen und die Gleichgewichtslagen in Chromsulfat-Lösungen).

Zur Konstitutionsermittlung von komplexen Chrom(III)-Ionen können I und II nur dann als experimentelle Unterlage herangezogen werden, wenn diese so instabil sind, daß sie bei der Titration mit Natronlauge zerfallen und in C quantitativ in Chromhydroxyd übergegangen sind. Das ist, wie später gezeigt werden wird, bei den in Chromsulfat-Lösungen vorliegenden Chrom-Komplexen unter den angegebenen Versuchsbedingungen der Fall.

Eine strukturelle Auswertung nach I wurde bereits in den Arbeiten von S. G. Shuttleworth¹³⁾ versucht, die Auswertungsmöglichkeiten II und III wurden auf Grund eigener Untersuchungen entwickelt.

I. Auswertung des Neigungsgrades von Fällungsabschnitten

Shuttleworths¹³⁾ Methode, aus konduktometrischen Alkali-Titrationskurven von Chromsulfat-Lösungen einen Anhaltspunkt über die Bindungsart der an Chrom gebundenen Sulfat-Gruppen zu gewinnen, beruht auf der Beobachtung, daß der Fällungsabschnitt (B-C) umso steiler verläuft, je mehr von dem in der Lösung vorhandenen Sulfat koordinativ

gebunden war. Diese Steigerung des Neigungsgrades ist dadurch bedingt, daß während der Titration koordinativ gebundenes Sulfat in die ionogene Sphäre übergeht und dadurch die Leitfähigkeit der Lösung erhöht. Durch Vergleich des in einem speziellen Falle gemessenen Neigungsgrades mit den für 2 Extremfälle der Komplexbeladung berechneten Neigungsgraden kann der Anteil an koordinativ bzw. ionogen an Chrom gebundenem Sulfat in der untersuchten Chromsulfat-Lösung abgeschätzt werden. Extremfälle liegen vor, wenn sämtliche Sulfat-Gruppen ionogen bzw. koordinativ an Chrom gebunden sind.

Shuttleworth versuchte, die Auswertungsergebnisse dadurch zu ergänzen, daß er die Sulfat-Gruppen verschiedener Bindungsart auf bestimmte hypothetische Chromkomplex-Typen verteilte. Jedoch beschränkte er sich auf zwei Chromkomplex-Typen, von denen der eine kationisch, der andere ungeladen angenommen wurde, was, wie später gezeigt wird, mit experimentellen Befunden anderer Art nicht vereinbar bzw. theoretisch unwahrscheinlich ist (z. B. vierfache Vernetzung zwischen zwei Chrom-Atomen).

Für eine qualitative Abschätzung des Anteils der koordinativ an Chrom gebundenen Säurereste ist diese Methode jedoch gut geeignet. So läßt sich aus einem Vergleich des Neigungsgrades der Fällungsabschnitte von Chromchlorid (Bild 1) mit Chromsulfat (Bild 2) ableiten, daß ausgeruhte Chromchlorid-Lösungen keine koordinativ gebundenen Säurereste enthalten, während in Chromsulfat-Lösungen fast immer größere Anteile koordinativ an Chrom gebundenen Sulfats anzutreffen sind.

II. Über Ursache von Kurvenkrümmungen innerhalb des Fällungsabschnittes bei Chromsulfaten

Im Gegensatz zu konduktometrischen Titrationskurven von Chromchlorid treten bei Chromsulfat im sog. Fällungsabschnitt (B-C) zuweilen knickpunktartige Kurvenkrümmungen auf. Diese Erscheinung wurde schon von *S. G. Shuttleworth*¹⁸⁾ beobachtet und diskutiert. Er brachte sie mit einem temperaturabhängigen Komplexzerfall (Austritt koordinativ an Chrom gebundener Sulfatgruppen) in Zusammenhang, der an diesem Knickpunkt zum Abschluß gekommen sei. Wurden nämlich Titrationen bei 5° statt bei 25° ausgeführt, dann konnten knickpunktfreie Fällungsabschnitte erhalten werden.

Im Anschluß an die Untersuchungen von *Shuttleworth*¹⁸⁾ über die Ursache der Kurvenkrümmungen innerhalb des Fällungsabschnittes bei Chromsulfaten wurde eine Chromsulfat-Lösung (7,6% Cr) konduktometrisch titriert, die thermisch bei 60° C vorbehandelt war. Bild 3 zeigt Titrationen (5° und 25° C), bei denen zwischen den einzelnen Laugezugaben (2 ml n/200 NaOH) 0,5, 1, 2 und 5 min bis zur Ablesung der sich einstellenden Leitfähigkeit gewartet wurde.

Es bestätigte sich, daß die Kurvenkrümmung umso stärker ausgeprägt ist, je langsamer titriert wird, d. h. je länger die Intervalle zwischen den Laugezugaben gewählt werden. Umgekehrt bedeutet eine Erhöhung der Titrationsgeschwindigkeit eine Abschwächung der Kurvenkrümmung, sodaß im Grenzfall eine Kurvenkrümmung überhaupt nicht mehr auftreten sollte. Experimentell ist aber bei 25° C-Titrationen nur eine maximale Titrationsgeschwindigkeit von 0,5 min zwischen je 2 Ablesungen erreichbar, die für eine Auslöschung der Kurvenkrümmung nicht ausreicht.

Abweichend von der *Shuttleworthschen* Darstellung wurde festgestellt, daß die durch langsame Titration verstärkte Kurvenkrümmung in der Weise zustande kommt, daß nur der Anfangsteil des Fällungsabschnittes steiler wird. Beim Einmünden des Anfangsabschnittes in den gemeinsamen zweiten Neigungsabschnitt liegt demnach bei allen Kurven der gleiche Neigungsgrad vor. Er ist identisch mit demjenigen, der sich bei allen Chromsulfat-Lösungen gleicher thermischer Vorbehandlung bei längerem Altern in

der Titrationsverdünnung ($n/3460$) einstellt, wobei die Fällungsabschnitte mehr und mehr an Krümmung verlieren, so daß sie nach beendeter Alterung knickpunktfrei sind (Bild 4). Man kann daher dieses Alterungsstadium als Endzustand einer Gleichgewichtseinstellung in hoher Verdünnung bezeichnen. Er ist dadurch gekennzeichnet, daß der Fällungsabschnitt unabhängig von der Titrationsgeschwindigkeit als Gerade verläuft.

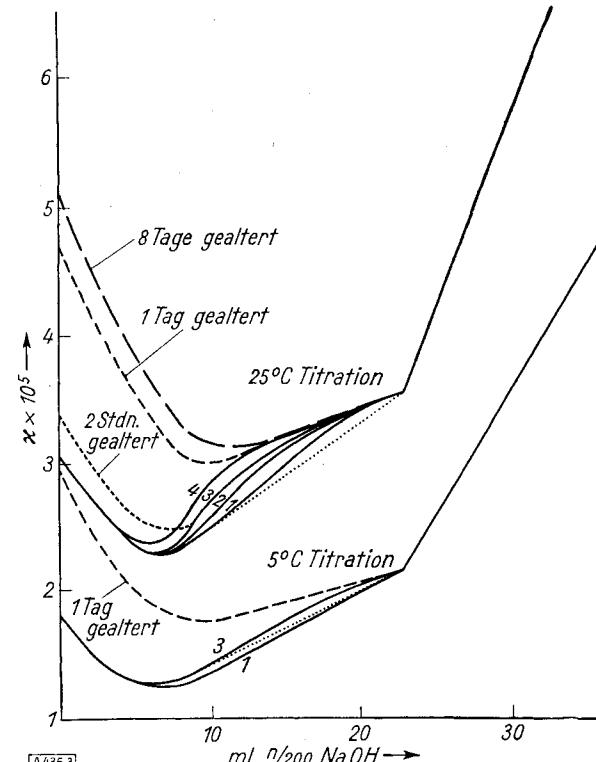


Bild 3
Leitfähigkeitstitrationen von Chromsulfat-Lösungen (7,6% Chrom). Gleichgewichtstemperaturen 60° C. Abstände zwischen Laugenzugabe und Leitfähigkeitsablesung 1) 0,5 min; 2) 1 min; 3) 2 min; 4) 5 min.

Durch Auswertung des Neigungsgrades dieser Fällungsabschnitte nach *Shuttleworth* (I) ergibt sich, daß in den Lösungen dieser Endzustände nicht das gesamte koordinativ gebundene Sulfat aus den Komplexen ausgetreten ist, sondern ein größerer Anteil von stabilerer Bindungsart erhalten bleibt. Aus einem Vergleich der Neigungen des Fällungsabschnittes von Lösungen verschiedener thermischer Vorbehandlung geht hervor, daß um so mehr koordinativ gebundenes Sulfat in den Endzuständen vorliegt, je höher die Vorbehandlungstemperatur gewählt wurde (Bild 4).

Die Alterungsversuche und die Erscheinung der Kurvenkrümmung zeigen also, daß komplexgebundene Sulfato-Reste von zwei verschiedenen Haftfestigkeiten existieren. Diese Unterschiede in der Haftfestigkeit lassen sich auf zwei Arten koordinativer Bindung der Sulfato-Gruppe zurückführen.

Die eine Art, die eine stärkere Bindungsfestigkeit aufweist, wird als koordinativ doppelt gebundenes Brückenglied zwischen zwei Chrom-Atomen angesehen, während die lockeren gebundene Art als koordinativ einfach an Chrom gebundener Ligand von der Formel OSO_3H betrachtet wird. Das bedeutet aber, daß die Chromkomplex-Ionen, welche diese einfach gebundenen Bisulfat-Ionen als Liganden enthalten, anionisch sein müssen.

Daß in Chromsulfat-Lösungen anionische Chrom-Komplexe vorkommen können, geht auch aus Arbeiten von *K. H. Gustavson*¹⁹⁾ hervor, der durch Wofatit-Analysen an Chromsulfat-Lösungen ähnlicher Konzentration und Vorbehandlung anionische Chromkomplexe in einer Menge von etwa 10% (bezogen auf die Gesamtchrommenge) fand.

¹⁸⁾ *S. G. Shuttleworth*, J. Int. Soc. Leather Trades Chemists 33, 92 [1949].

¹⁹⁾ *K. H. Gustavson*, loc. cit.

Die Kurvenkrümmungen innerhalb eines Fällungsabschnittes sind dann so zu deuten, daß während der Titration eine Komplexumwandlung von anionischen Chromsulfato-Komplexen in kationische unter Abgabe von Natriumsulfat bzw. NaHSO_4 stattfindet. Dagegen sind Chromsulfat-Lösungen, die keine Krümmungen innerhalb eines Fällungsabschnittes aufweisen, bezüglich ihrer Chrom-Komplexe einheitlich kationisch. Diese Chrom-Kationen liegen dabei z. T. als Hexaquochromsalze und z. T. als basische Salze vor, welche Sulfato-Reste in stabilerer Komplexbindung enthalten.

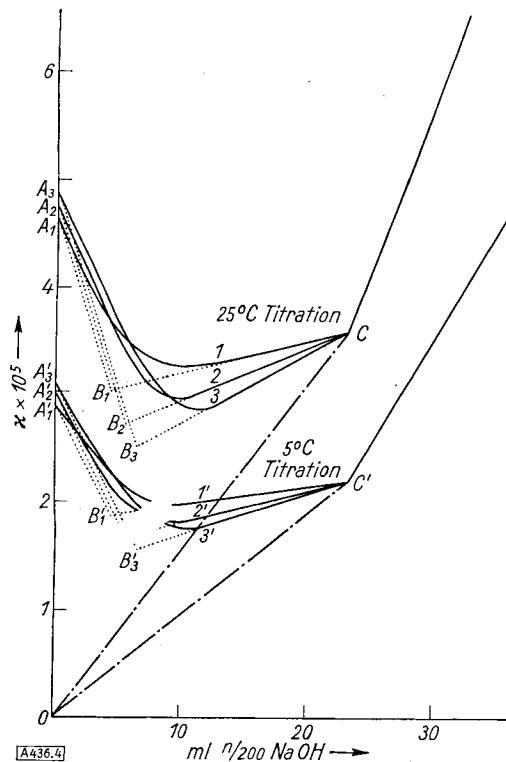


Bild 4

Endgleichgewichte bei hoher Verdünnung. Gleichgewichtstemperaturen: Kurve 1,1' 25°C, 40°C; Kurve 2,2' 60°C; Kurve 3,3' 100°C

III. Konstitutionsermittlung aus der B-Punktlage

Die Auswertungsmethode der B-Punktlage im Achsenkreuz (Abszisse: ml NaOH; Ordinate: Leitfähigkeit in Werten) ermöglicht eine quantitative Konstitutionsermittlung der Chromkomplex-Ionen. Sie geht davon aus, daß zu jedem Chromkomplex-Typ bzw. zu jedem Gemisch verschiedener Typen ein ganz bestimmter Kurvenverlauf der konduktometrischen Alkalititration gehört. Es liegt nahe, die konduktometrischen Titrationskurven für alle theoretisch möglichen Ionenkonfigurationen und deren Gemische zu berechnen und dann die gemessenen Titrationskurven damit zu vergleichen. Bei Übereinstimmung wird dann geschlossen, daß die theoretisch angenommenen Chrom-Komplexe in der untersuchten Lösung vorhanden sind.

Die Berechnung eines derartigen Auswertungsdiagramms wird dadurch sehr vereinfacht, daß jede dieser konduktometrischen Titrationskurven durch die Punkte A, B und C vollständig festgelegt ist. Von diesen zeigt der Punkt B (Leitfähigkeit nach beendeter Neutralisation freier Säure) die Abhängigkeit des Kurvenverlaufs von der Konstitution der vorliegenden Chromkomplex-Ionen am deutlichsten, weil seine Lage abhängig von der Vorbehandlung der Chromsulfat-Lösung, d. h. von der Komplexzusammensetzung, sowohl in Richtung der x- als auch der y-Achse

variiert. A variiert hingegen nur in Richtung der y-Achse und C liegt unabhängig von der Komplexkonfiguration stets an der gleichen Stelle. Es genügt daher, für die Auswertung einer gemessenen Titrationskurve statt eines theoretisch errechneten Kurvenmaterials lediglich die berechneten B-Punktlagen heranzuziehen.

Die Abhängigkeit der B-Punktlagen von der Konstitution der vorliegenden Chromkomplex-Typen kommt wie folgt zustande: Geht man einheitlich vom Hexaquochromsulfat aus, das einerseits durch Hydrolyse und andererseits durch den Eintritt von Sulfat-Resten in den Komplex verschiedene Chromkomplex-Typen bilden kann und nimmt zunächst vereinfachend an, daß das gesamte Hexaquochromsalz in einen einzigen neuen Komplextyp umgewandelt wird, dann müssen die der Basizität (Verhältnis von basischen zu sauren Gruppen am Chrom-Komplex) dieses Typs entsprechenden Mengen freier Säure mit NaOH titrierbar sein:



Damit ist der Abszissenwert des zugehörigen B-Punktes festgelegt. — Ist der angenommene Chromkomplex-Typ eine Sulfatsäure, dann bestimmt deren Titrationswert mit NaOH den Abszissenwert des B-Punktes.

Ein Chromkomplex-Typ ist aber dadurch allein noch nicht hinreichend gekennzeichnet, da die Sulfato- und Hydroxo-Gruppen sehr verschieden in den Chrom-Komplex eingebaut sein können. Zur Charakterisierung eines Chromkomplex-Typs von diesem strukturellen Gesichtspunkt aus kann nun weiterhin der Ordinatenwert des B-Punktes herangezogen werden. Er wird durch die Summe der Ionenbeweglichkeiten aller in der Chromsulfat-Lösung beim Punkte B vorliegenden Ionen bestimmt. Im Falle komplexer Chrom-Ionen ist die Ionenbeweglichkeit abhängig von Teilchengröße und Ladung, d. h. der Anzahl der komplexbundenen Gruppen und ihrem Einbau. Insofern gehört zu jedem Chromkomplex-Typ auch ein ganz bestimmter Ordinatenwert des B-Punktes.

Falls komplexe Chromsulfatosäuren vorliegen, über deren Dissoziationsgrad nichts bekannt ist, muß dabei allerdings berücksichtigt werden, daß die gemessene Leitfähigkeit nur der Summe der tatsächlich dissozierten Ionen in der Chromsulfat-Lösung entspricht.

Nach solchen Überlegungen läßt sich ein Auswertungsdiagramm aufstellen, in dem man für jeden theoretisch möglichen Chromkomplex-Typ den zugehörigen B-Punkt in das Achsenkreuz einträgt unter der Annahme, daß das gesamte Hexaquochromsulfat jeweils vollständig in diesen einen Chromkomplex-Typ umgewandelt worden ist.

Die angenommenen Chromkomplex-Typen beschränken sich auf einkernige und zweikernige Chromkomplex-Ionen. Nach Dialysemessungen von Riess und Barth¹⁴⁾ und nach Angaben von Denham⁵⁾ kommen nur zweikernige Chromkomplex-Ionen neben einkernigen unter den hier gewählten Konzentrationsbedingungen vor. Die Existenz von Chromsulfatosäuren mit mehr als 3 Sulfato-Gruppen pro 2 Chrom-Atome ist in Lösungen, die nicht zusätzliches Sulfat enthalten, unwahrscheinlich.

Die zur Konstruktion der Ordinatenstrecke erforderlichen Ionenbeweglichkeitswerte für H^+ , Na^+ , SO_4^{2-} können aus der Literatur entnommen werden. Da sie für komplexe Chrom-Ionen mit Ausnahme des einfachen Chromhexaquioins ($\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+} = 67$ (25°C)) unbekannt sind, werden sie unter Berücksichtigung von Ladung und Teilchengröße abgeschätzt. Die Größe ermittelt man aus dem Verhältnis der mittleren Komplexradien in Bezug auf den Radius des einkernigen Hexaquochrom-Ions unter der Annahme, daß die Dicke der Solvatschicht in allen Fällen annähernd von der gleichen Größenordnung ist.

Die Ordinatenstrecke wird weiterhin durch die durch Aggregationsvorgänge verminderte Anzahl der Ladungsträger bestimmt. Es ist zweckmäßig mit Zahlenwerten (Leitfähigkeitsanteilzahlen) zu arbeiten, die dies mit berücksichtigen. Ausgehend von der Leitfähigkeitsanteilzahl 402 des Hexaquochrom - Ions

$(6 \times \frac{1}{3} \text{Cr(OH}_2\text{)}_6^{3+} = 6 \times 67 = 402)$ errechnet sich die Leitfähigkeitsanteilzahl der verschiedenen Chrom-Komplexe nach folgenden Gesichtspunkten:

- Zweikernige Chromkomplex-Ionen haben auf Grund ihrer Teilchengröße eine geringere Leitfähigkeitsanteilzahl gegenüber einkernigen Chrom-Ionen von gleicher Ladung. Als Umrechnungsfaktoren wurden folgende Werte eingesetzt: Für zweikernige Komplexe mit OH-Brücken 1/1,25, mit 1 SO₄ – 3 SO₄-Gruppen 1/1,5 – 1/2,0.
- Zweikernige Chrom-Ionen können verschieden geladen sein. Sind sie dreiwertig geladen (wie einkernige Chromhexaquationen), dann ändert sich die Leitfähigkeitsanteilzahl nach Berücksichtigung von a) nicht. Tragen sie Ladungen, die von der Dreiwertigkeit abweichen, so ist Leitfähigkeitsanteilzahl entsprechend umzurechnen. (Z. B. im Falle der Zweiwertigkeit Reduzierung der Leitfähigkeitsanteilzahl auf 2/3 ihres Wertes.)
- Verringerung der Ionenzahl durch Bildung von zweikernigen Ionen aus einkernigen. (Nach Berücksichtigung von a) und b) Halbierung der errechneten Leitfähigkeitsanteilzahl.)

Chrom-Kationen	1 Brückenglied	2 Brückenglieder	3 Brückenglieder
0 SO ₄ 2 Cr(OH) ₂ ³⁺ 402	(Cr ₂ (OH)) ⁵⁺ 271	(Cr ₂ (OH) ₂) ⁴⁺ 218	(Cr ₂ (OH)) ³⁺ 163
1 SO ₄ —	(Cr ₂ (SO ₄)) ⁴⁺ 180	(Cr ₂ (OH)(SO ₄)) ³⁺ 134	(Cr ₂ (OH) ₂ (SO ₄)) ²⁺ 90
2 SO ₄ —	—	(Cr ₂ (SO ₄)) ²⁺ 83	(Cr ₂ (OH)) ₂ (SO ₄) ⁺ 42
3 SO ₄ —	—	—	(Cr ₂ (SO ₄)) ⁰ 0
(als Brückenglied)	—	—	—
Chrom-Anionen	—	—	(Cr ₂ (OH) ₃ (SO ₄))/OSO ₃ / ₂) ²⁻ 67
	—	—	(Cr ₂ (OH)(SO ₄) ₂ /OSO ₃ / ₂) ⁻ 33,5

Tabelle 1. Theoretische Leitfähigkeitsanteilzahlen

Tab. 1 zeigt die theoretisch erwogenen Chromkomplex-Typen. Um die nach den obengenannten Gesichtspunkten errechneten Leitfähigkeitsanteilzahlen dem in den Kurvenbildern angewandten Maßstab anzupassen (d. h. als Ordinatenstrecke ausdrücken zu können) wurde durch Ausmessen der Ordinatenstrecken für bekannte Ionen (z. B. Na⁺, SO₄²⁻) ein Umrechnungsfaktor ermittelt. Die errechneten Ordinatenstrecken, bezogen auf Cr₂(SO₄)₃, zeigt Bild 5.

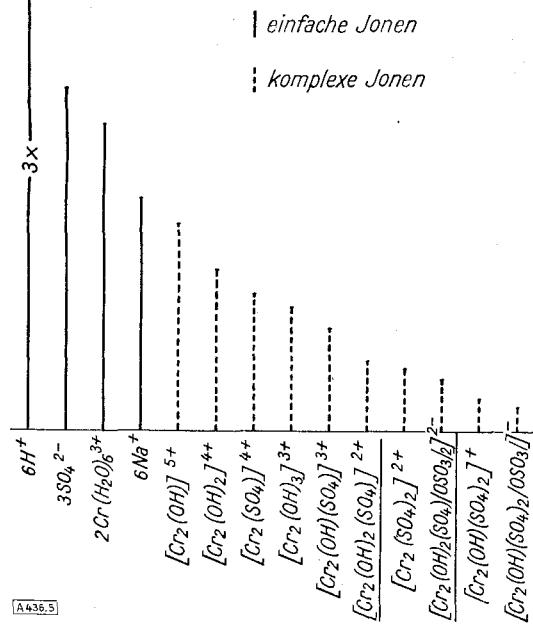


Bild 5

Leitfähigkeitsanteilzahlen als Ordinatenstrecken im Maßstab der experimentell erhaltenen Kurvenbilder bezogen auf die Gesamtmenge an Cr₂(SO₄)₃

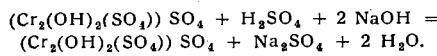
Zur Konstruktion der theoretischen B-Punkte sind die für die Titration des jeweiligen Chromkomplex-Typs bis zum Punkte B aufzuwendenden Mengen an NaOH längs der Abszisse und die entsprechenden Leitfähigkeitsanteilzahl-Werte längs der Ordinate, anteilig bezogen auf die Gesamtmenge an Cr₂(SO₄)₃, in das Achsenkreuz einzutragen.

Beispiel:

Angenommener Chromkomplex-Typ: (Cr₂(OH)₂(SO₄))SO₄
Vollständige Umwandlung von Hexaquochromsulfat in den angenommenen Chromkomplex:



Titration der dem angenommenen Chromkomplex-Typ zugehörigen freien Säure mit NaOH bis zum B-Punkt:



Abszissenwert: 2 NaOH = 1 H₂SO₄ = 1/3 der Abszissenstrecke, die bei vollständiger Neutralisation bis zum Punkte C benötigt würde. Ordinatenwert: Summierung der Ordinatenstrecken aus Bild 5 für die Ionen (Cr₂(OH)₂(SO₄))²⁺, SO₄²⁻ und 1/3 der theoretisch möglichen Gesamtsumme an Na₂²⁺ SO₄²⁻.

Analog lässt sich der Punkt A (Anfangsleitfähigkeit) berechnen, indem man die Leitfähigkeitsanteilzahl für H⁺ an Stelle von Na⁺ einsetzt. Der Abszissenwert für A ist = 0.

Man erhält auf diese Weise für alle theoretisch in Erwägung gezogenen Chromkomplextypen die Lage der B-Punkte im Achsenkreuz. Aus ihnen konstruiert sich das Auswertungsdiagramm. Diese B-Punkte werden durch „Grenzlinien“ verbunden, welche die Lagen der B-Punkte aller Chromkomplextypen mit 1, 2 und 3

Brückengliedern, bzw. mit 0, 1, 2 und 3 SO₄-Resten als Brückengliedern voneinander abgrenzen.

Die Bilder 6 und 7 zeigen die Auswertungsdiagramme für kationische und anionische Chrom-Komplexe.

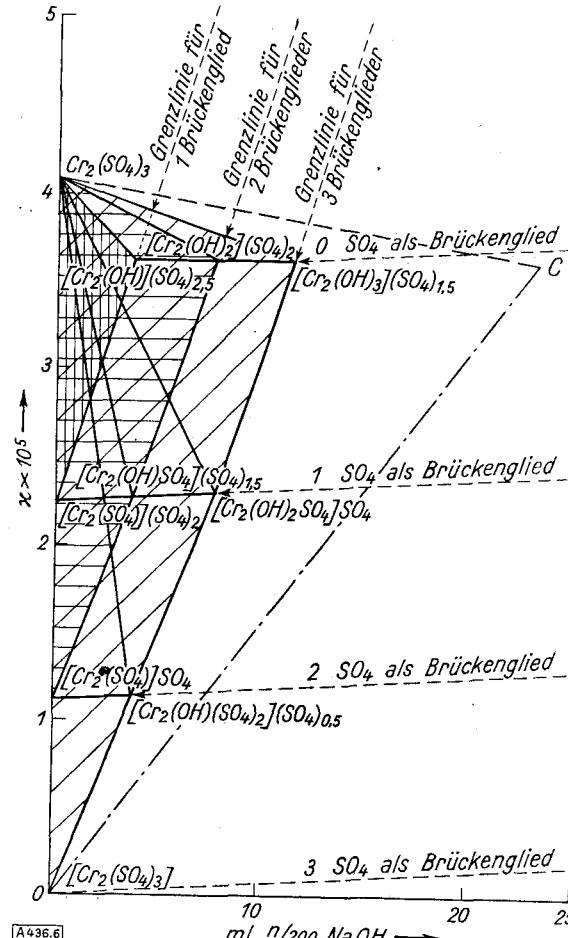


Bild 6. Grenzlinien für die Lage der B-Punkte bei der Titration kationischer Chromsulfato-Komplexe

Trägt man den B-Punkt einer experimentell erhaltenen Titrationskurve in ein derartiges Auswertungsdiagramm ein, dann läßt sich aus der Lage dieses B-Punktes im Achsenkreuz ablesen, welche der theoretisch angenommenen Chromkomplex-Typen vorliegen. Tritt nur ein einziger Chromkomplex-Typ in der untersuchten Lösung auf, so sollte der experimentell gefundene B-Punkt mit dem errechneten B-Punkt eines bestimmten Chromkomplex-Typs zusammenfallen. Bei Gleichgewichten zwischen zwei Chromkomplex-Typen müßte der experimentell gefundene B-Punkt auf der Verbindungslinie zwischen zwei, die Gleichgewichtspartner kennzeichnenden B-Punkten liegen. Dabei ergibt sich die Gleichgewichtslage aus dem

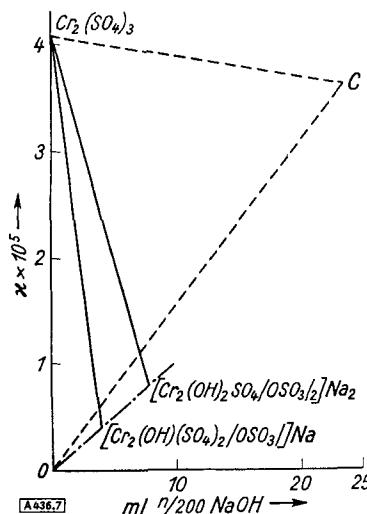


Bild 7. Grenzlinien für die Lage der B-Punkte bei der Titration anionischer Chromsulfato-Komplexe

Streckenverhältnis zwischen experimentell gefundenem B-Punkt und den Endpunkten dieser Verbindungslinie. Die B-Punkte von Gleichgewichten zwischen drei Chromkomplex-Typen liegen innerhalb von Dreiecksflächen, deren Eckpunkte im einfachsten Falle die B-Punkte der Gleichgewichtspartner darstellen. In diesem Falle kann die Gleichgewichtslage nach dem Prinzip der Auswertung von Dreistoffsystemen ermittelt werden.

Wie aus Bild 6 hervorgeht, gibt ein derartiges Auswertungsdiagramm bei zweikernigen Chrom-Komplexen über die Art der Verknüpfung zwischen den Chrom-Atomen Aufschluß, nämlich ob dabei 1, 2 oder 3 Brückenglieder auftreten und welche von diesen Hydroxo- oder Sulfato-Brücken sind.

Die Lage eines experimentell gefundenen B-Punktes in einem derartigen Auswertungsdiagramm kann u. U. mehrdeutig sein. In diesem Fall kann erst durch Kombination der unter I, II und III genannten Auswertungsmethoden Eindeutigkeit erreicht werden.

IV. Konstitution von Sulfato-chrom(III)-Komplexen und die Gleichgewichtslagen in Chromsulfat-Lösungen

Die geschilderte Methode der Konstitutionsermittlung wurde auf neutralsalzfreie Chromsulfat-Lösungen verschiedener Gleichgewichtseinstellung (Konzentration, Temperatur, Alterung) angewandt.

Die auf S. 501 beschriebenen Chromsulfat-Lösungen verschiedener Konzentration wurden bei verschiedenen Thermostaten-Temperaturen zwischen 25 und 100° C zu einer neuen Gleichgewichtseinstellung gebracht. Die Beendigung der Gleichgewichtseinstellung wurde durch Leitfähigkeitskonstanz festgestellt.

Unmittelbar vor der konduktometrischen Titration wurden die Lösungen verdünnt ($n/3460$), schnell auf die jeweilige Titrations-

temperatur (5° , 25° C) gebracht und anschließend mit $n/200$ Natriumlauge konduktometrisch titriert. Die durch Temperaturerhöhung herbeigeführten Gleichgewichtsänderungen wurden durch das schnelle Verdünnen und Abkühlen nicht so sehr verändert, daß eine Ermittlung der ursprünglichen Gleichgewichtslage dadurch unmöglich gemacht würde.

Die Bilder 8 und 9 zeigen den Verlauf der Titrationskurven von Chromsulfat-Lösungen verschiedener thermischer

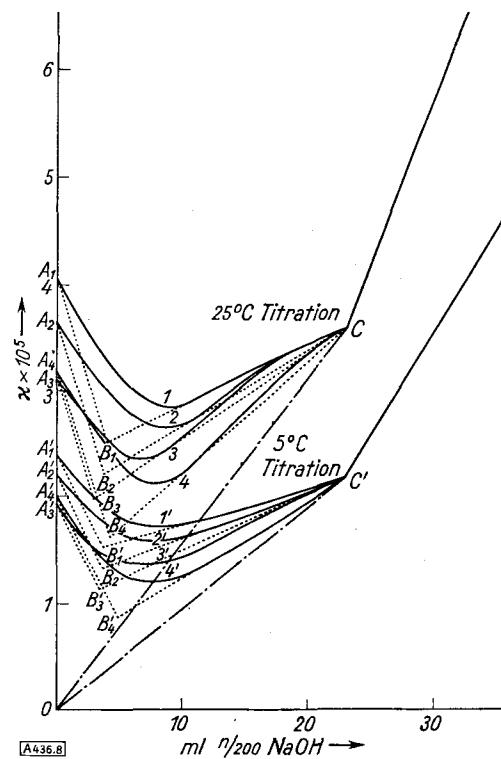


Bild 8
Leitfähigkeitstitrationen von Chromsulfat-Lösungen höherer Konzentration (7,6% Chrom). Vorbehandlungstemperaturen: Kurve 1, 1' 25° C; Kurve 2, 2' 40° C; Kurve 3, 3' 60° C; Kurve 4, 4' 100° C

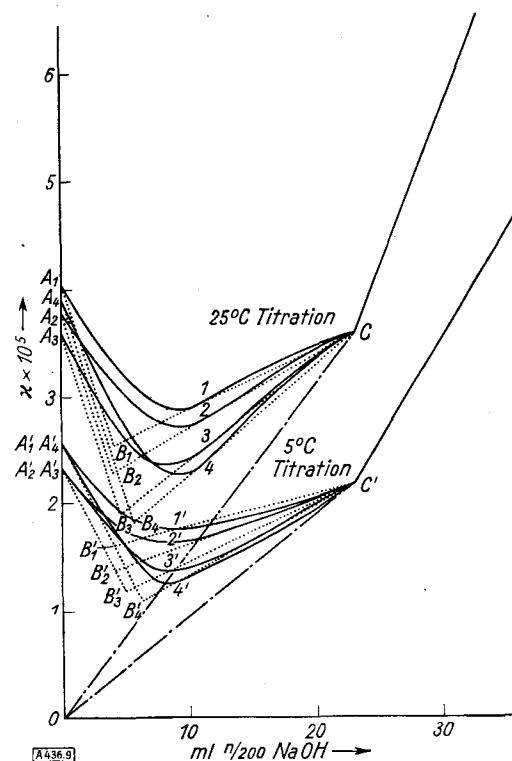


Bild 9
Leitfähigkeitstitrationen von Chromsulfat-Lösungen (0,1% Chrom) niedriger Konzentration. Vorbehandlungstemperaturen: Kurve 1, 1' 25° C; Kurve 2, 2' 40° C; Kurve 3, 3' 60° C; Kurve 4, 4' 100° C

Vorbehandlung (25° , 40° , 60° , 80° , 100° C) und verschiedener Konzentration (7,6% und 0,1% Cr), wobei die jeweils obere Kurvenschar die Titration bei 25° C und die untere die bei 5° C wiedergibt.

Die bei 5° C erhaltenen Titrationskurven liegen – bei einem prinzipiell ähnlichen Verlauf – in einem niedrigeren Leitfähigkeitsbereich (geringere Ionenbeweglichkeit) als die von 25° C.

Ein Vergleich der Kurvenscharen der beiden Konzentrationsstufen zeigt, daß die verschiedenen Ausgangskonzentrationen der Chromsulfat-Lösungen nur relativ geringe Änderungen des Kurvenverlaufs bedingen. Von starkem Einfluß sind dagegen die Vorbehandlungstemperaturen der ursprünglichen Chromsulfat-Lösungen.

Den verschiedenen Kurvenscharen ist gemeinsam, daß die Anfangsleitfähigkeit (A) mit steigender Vorbehandlungs temperatur zunächst geringer wird, bei 60° ein Minimum durchläuft und dann bis 100° wieder ansteigt (Bild 10). Dieser Anstieg tritt bei den

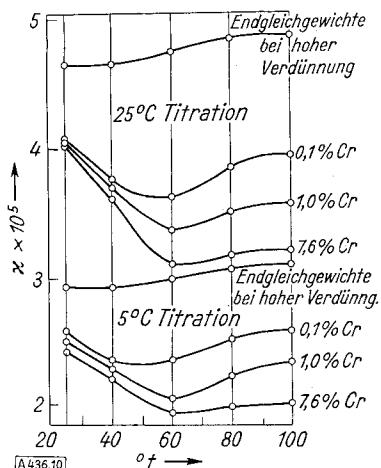


Bild 10
Anfangsleitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Vorbehandlungs temperatur (A-Punkte)

verdünnteren Lösungen sehr viel stärker in Erscheinung als bei den konzentrierten. Die Leitfähigkeit in den entspr. B-Punkten nimmt dagegen mit steigender Temperatur ständig ab (Bild 11).

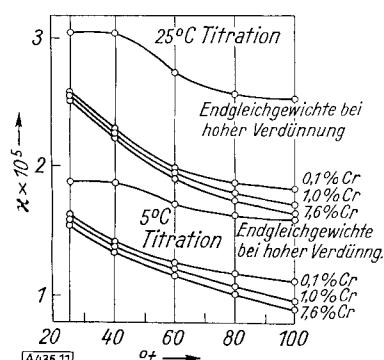


Bild 11
Leitfähigkeiten nach vollendeter Neutralisation freier Säuren in Abhängigkeit von der Vorbehandlungs temperatur (B-Punkte)

Da der Punkt C (Leitfähigkeit nach beendeter Titration des Chromsalzes) bei gleicher Einwaage, bezogen auf $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ für alle untersuchten Lösungen an der gleichen Stelle liegt, so ist die Aussage, daß der Punkt B mit steigender Vorbehandlungs temperatur absinkt, gleichbedeutend mit einer Zunahme des Neigungsgrades des Fällungsabschnittes. Qualitativ bedeutet dieser Anstieg, daß mit zunehmender Vorbehandlungs temperatur der Gehalt von koordinativ an Chrom gebundenem Sulfat größer wird.

Die Linien O-C (Bilder 8 und 9) geben diejenigen Leitfähigkeits werte an, die dem Natriumsulfat-Gehalt in jedem Punkte der Titrationskurven entsprechen. Man erhält diese Linie auch experimentell, wenn man eine n/200 Natriumsulfat-Lösung in 400 ml

reines Wasser einlaufen läßt und die dabei auftretenden Leitfähigkeitsänderungen verfolgt.

Wie aus den Titrationskurven von Chromsulfat-Lösungen (Bilder 8 und 9) zu ersehen, ergibt sich die Lage des B-Punktes nicht unmittelbar aus dem gemessenen Kurvenverlauf, sondern erst aus dem Schnitt, der als Geraden (gepunktete Hilfslinien) eingetragenen Titrationsabschnitte für die Neutralisation freier Säure (A-B) und für die Fällung des Chromsalzes (B-C).

Daß im experimentell gefundenen Kurvenverlauf kein scharfer Knickpunkt bei B erhalten wird, ist durch eine beim Zusatz von Alkali weiter fortschreitende Nachhydrolyse der Chromsulfat-Lösungen im ersten Kurvenabschnitt (A-B) bedingt, d. h. im Laufe der Titration wird mehr Säure frei, als in der Ausgangslösung vorhanden war.

Nach einer von Shuttleworth²⁰⁾ vorgeschlagenen Methode kann man den durch Nachhydrolyse unbeeinflußten Verlauf des Neutralisationsabschnittes (A-B) dadurch festlegen, daß man eine der hydrolytisch gebildeten Säure etwa gleiche Menge freier Schwefelsäure unter den gleichen Versuchsbedingungen für sich allein titriert. Die derart ermittelte Gerade wird mit der gleichen Neigung, wie sie bei der Alleintitration erhalten wurde, so in das Kurvenbild der Chromsulfat-Titrationen eingezeichnet, daß sie jeweils durch den Anfangspunkt A der Titration hindurchläuft.

Die Neigung des Neutralisationsabschnittes freier Säure hängt von dem Dissoziationsgrad der vorliegenden Säure ab, und zwar ist diese um so geringer, je schwächer die Säure dissoziiert ist. Es müßte daher im Falle des Vorliegens schwächer dissoziierter komplexer Chromsulfatsäuren mit Neigungsgraden gearbeitet werden, die dem Neigungsgrad der Chromsulfatsäure bzw. deren Gemische mit Schwefelsäure entsprechen.

Der zweite Kurvenabschnitt, der für die Konstruktion des Punktes B benötigt wird (Fällungsabschnitt (B-C)), zeigt die bereits erwähnte Kurvenkrümmung, die durch den Austritt einfach koordinativ an Chrom gebundenen Sulfats aus dem Komplex bedingt ist. Zur Korrektur legt man von C aus eine Tangente an die untere Kurvenkrümmung bei B an. Eine derartige Kurvenvereinfachung ist erlaubt, weil man nämlich auch experimentell eine derartige Gerade erhalten würde, wenn es gelingt, die Titrationsgeschwindigkeit an die Austrittsgeschwindigkeit koordinativ gebundenen Sulfats aus dem Chromkomplex anzugelichen (vgl. S. 502).

Bei der 25° C-Titration ist es experimentell nicht möglich, so schnell zu titrieren, daß eine Angleichung der beiden Geschwindigkeiten erreicht werden kann. Bei 5° C-Titrationen ist sie dagegen leicht möglich, da hier der Austritt koordinativ gebundenen Sulfats wesentlich langsamer abläuft und u. U. hinter der Titration anfänglich zurückbleibt (Bilder 3, 8, 9).

Zur Auswertung des experimentellen Kurvenmaterials wurden die B-Punkte der gemessenen Titrationskurven in das Auswertungsdiagramm eingetragen (Bilder 12 und 13). Die vollen Punkte bedeuten die B-Punkte der 25° C-Titration, Kreise die der 5° C-Titration. Letztere wurden auf die Koordinaten der 25° C-Titration umgerechnet.

Da die Gleichgewichtseinstellungen der Chromsulfat-Lösungen beim Verdünnen auf die Titrationskonzentration (n/3460) und bei anschließendem Altern sich ändern, wird die B-Punktlage in drei Stufen ausgewertet:

- Bestimmung der Endgleichgewichte in hoher Verdünnung, d. h. Auswertung der Leitfähigkeitskurven, die sich ergeben, wenn die bei den verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen ins Gleichgewicht gebrachten Lösungen, auf die Titrationskonzentration von n/3460 verdünnt, bis zur Einstellung eines neuen Gleichgewichtszustandes gealtert und anschließend titriert werden.

²⁰⁾ W. F. Barker, E. H. Rohwer u. S. G. Shuttleworth, ebenda 22, 17 [1938].

- 2) Bestimmung der Anfangsgleichgewichte bei hoher Verdünnung, d. h. Auswertung der Leitfähigkeitskurven, die sich ergeben, wenn die verschiedenen auf die Titrationskonzentration von $n/3460$ gebrachten Lösungen unmittelbar nach ihrer Verdünnung titriert werden.
- 3) Bestimmung der Ursprungsgleichgewichte bei höherer Konzentration. D. h. aus der Lage der Gleichgewichte von 1) und 2) werden Rückschlüsse auf die Gleichgewichtslagen der unverdünnten Ursprungslösungen gezogen und durch weiteres Versuchsmaterial erhärtet.

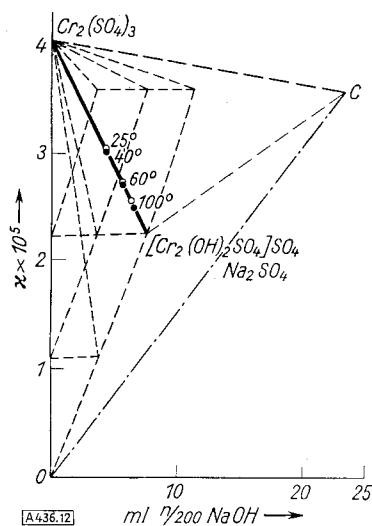


Bild 12

Lage der experimentell gefundenen B-Punkte im theoretisch aufgestellten Grenzlinien-System (Endgleichgewichte bei hoher Verdünnung)

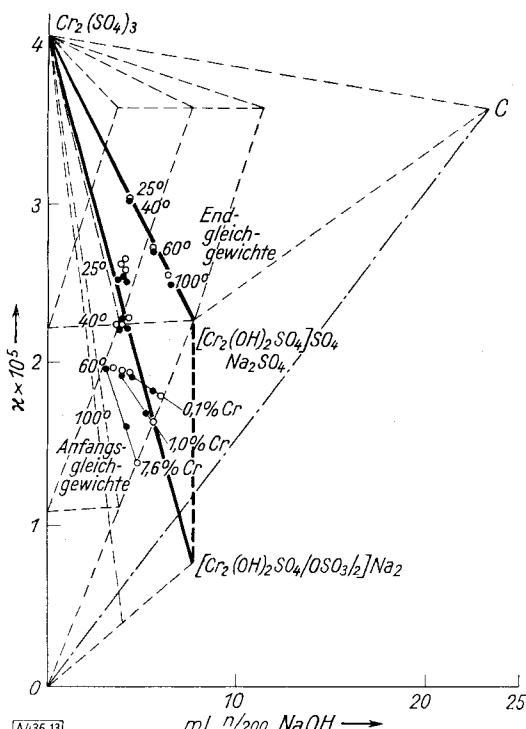


Bild 13

Lage der experimentell gefundenen B-Punkte im theoretisch aufgestellten Grenzlinien-System (End- und Anfangsgleichgewichte bei hoher Verdünnung)

1. Die Endgleichgewichte bei hoher Verdünnung

Die B-Punkte der Titrationskurven der Endgleichgewichte (Bild 4) liegen auf der Verbindungsgeraden zwischen den Chromkomplex-Typen $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ und $(\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4))\text{SO}_4$ (Bild 12). Dieses Gleichgewicht kann daher wiedergegeben werden durch (s. Bild 14):

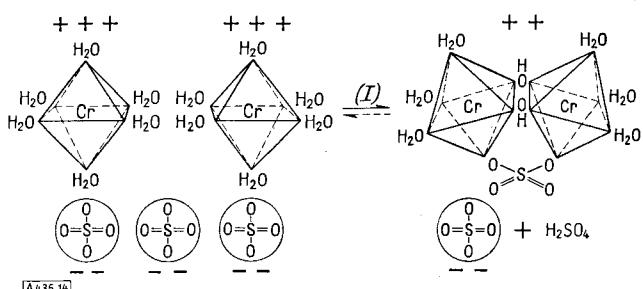
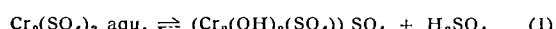


Bild 14



In diesen hochverdünnten Chromsulfat-Lösungen tritt also neben Hexaquochrom-Ionen nur ein einziger basischer Chromkomplextyp als Hydrolysenprodukt auf, der drei Brückenglieder (1 Sulfato- und 2 Hydroxo-Brücken) zwischen 2 Chrom-Atomen enthält.

Andere Konfigurationen mit weniger Brückengliedern oder solchen, die ausschließlich Hydroxo-Brücken enthalten, können als ausgeschlossen gelten, da in diesen Fällen die gemessenen B-Punkte an anderen Stellen des Auswertungsdiagrammes hätten liegen müssen.

Das Gleichgewicht (I) verschiebt sich mit steigender Temperatur nach rechts. Eine rückläufige Gleichgewichtseinstellung beim Abkühlen tritt infolge der relativ stabilen Verknüpfung der beiden Chrom-Atome nur sehr langsam und unvollständig ein. Jedoch ist die Stabilität dieser zweikernigen Chromkomplexe nicht so groß, daß eine Reversibilität ganz in Abrede zu stellen wäre. So zeigen z. B. gekochte grüne Chromsulfat-Lösungen nach sehr langen Alterungszeiten eine Verschiebung des Farbtöns von Grün nach Blau.

Wie weit das Gleichgewicht (I) mit steigender Vorbehandlungstemperatur nach rechts verschoben wird, kann aus der Lage der B-Punkte auf der bezeichneten Geraden abgeschätzt werden (Tab. 2).

Temperatur °C	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ %	$(\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4))\text{SO}_4$ %
25	45	55
60	28	72
100	18	82

Tabelle 2

Da die B-Punkte aus den Gleichgewichten von Lösungen verschiedener Konzentration so eng beieinanderliegen, daß sie nicht mehr zu trennen sind, bedeuten diese Prozentzahlen für die hier angegebenen Vorbehandlungstemperaturen jeweils die Mittelwerte aus drei Chrom-Konzentrationen (0,1%, 1,0%, 7,6% Cr).

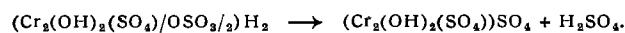
2. Anfangsgleichgewichte bei hoher Verdünnung

Die B-Punkte der Anfangsgleichgewichte bei hoher Verdünnung liegen im Auswertungsdiagramm nicht auf einer der verschiedenen Verbindungsgeraden. Daraus ergibt sich, daß in den Anfangsgleichgewichten mindestens drei Chromkomplex-Typen miteinander im Gleichgewicht stehen, von denen zwei bereits aus dem Gleichgewicht (I) bekannt sind. Aus dem Verhalten frisch verdünnter Chrom-

sulfat-Lösungen beim Altern geht weiterhin hervor, daß die dritte Gleichgewichtskomponente anionischer Natur sein muß (s. S. 502).

Im Auswertungsdiagramm stehen zwei anionische Chromkomplextypen zur Auswahl ($\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2/\text{OSO}_{3/2}\text{H}$ und $(\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)/\text{OSO}_{3/2})\text{H}_2$), von denen derjenige Typ als wahrscheinlichster angenommen wird, der sich mit dem Verhalten der Lösungen beim Altern in hoher Verdünnung am besten in Einklang bringen läßt: Die zweikernige Chromsulfatosäure von der Formel $(\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)/\text{OSO}_{3/2})\text{H}_2$.

Diese Chromsulfatosäure enthält die gleichen Brückenglieder, wie sie in dem zweikernigen basischen Salz des Gleichgewichtes (I) vorliegen. Der Übergang vom Anfangsgleichgewicht zum Endgleichgewicht beim Altern in hoher Verdünnung verläuft nach folgender Formel:



Dabei bleibt die Brückenanordnung erhalten, lediglich das koordinativ einfach gebundene Sulfat tritt aus dem Komplex heraus.

Betrachtet man diese Chromsulfatosäure als die dritte Komponente, welche neben den bereits geschilderten Chromkomplextypen in den Anfangsgleichgewichten auftritt, dann müßten alle B-Punkte dieser Gleichgewichte innerhalb eines Dreiecks mit den Eckpunkten: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4))\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, $(\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)/\text{OSO}_{3/2})\text{Na}_2$ liegen.

Tatsächlich liegen die B-Punkte zum großen Teil außerhalb dieses Dreiecks. Man kann dafür verschiedene Ursachen in Erwägung ziehen, nämlich 1. daß noch weitere Komponenten an diesen Gleichgewichten beteiligt sind, oder 2. daß die hier als starke Säure angenommene Chromsulfatosäure in Wirklichkeit als schwache Säure vorliegt. Wenn nämlich die zweite Ursache zutrifft, dann hätten die B-Punkte in den Titrationskurven unter Anwendung schwächerer Neigungsgrade des Neutralisationsabschnittes (A-B) konstruiert werden müssen, wodurch sich die Lage der B-Punkte längs der Fällungsabschnitte nach rechts verschiebt.

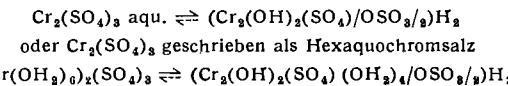
Von den beiden Ursachen, die für die Lage der B-Punkte außerhalb des Auswertungs dreiecks in Frage kommen, wird die zweite, welche die Chromsulfatosäure als schwache Säure ansieht, als gegeben angesehen. Infolgedessen wurden sämtliche B-Punkte der Anfangsgleichgewichte derart korrigiert, daß sie durch Verschiebung längs der ihnen zugehörigen Fällungsabschnitte nach rechts in das Auswertungs dreieck zu liegen kommen.

Die einzelnen B-Punkte werden so weit verschoben, bis die neue Ordinatenstrecke für B einen Wert erreicht, der aus dem Ordinatenwert des zugehörigen, experimentell festliegenden A-Punktes abgeleitet werden kann. Der Ordinatenwert für A setzt sich aus den Äquivalentleitfähigkeiten für Hexaquochromsulfat (zu entnehmen aus dem Gleichgewicht (I)) und für verschiedene Gemische von $(\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4))\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ und Chromsulfatosäure (zu entnehmen aus einer graphischen Zusammenstellung der Ordinatenstrecken für alle Gemische beider Komponenten) zusammen.

Der neue Ordinatenwert für B wird dann durch Austausch der Ionenbeweglichkeiten für H^+ (einschl. der undissozierten H-Atome) durch Na^+ in den Ordinatenstrecken für A erhalten. Der Anteil an undissozierten H-Atomen kommt jedoch in der Länge der Ordinatenstrecke für A nicht zum Ausdruck. Vielmehr erscheint diese um einen Betrag verkürzt, der durch den geringeren Dissoziationsgrad der Chromsulfatosäure bedingt ist. Um den Austausch von H^+ durch Na^+ -Ionen an der vollen Länge der Ordinatenstrecken für A durchführen zu können, muß daher der Dissoziationsgrad der Chromsulfatosäure bekannt sein.

Der Dissoziationsgrad der Chromsulfatosäure kann auf folgende Weise abgeschätzt werden: Denkt man sich die B-Punkte der Anfangsgleichgewichte so in das Innere des Auswertungs dreiecks

verschoben, daß der am weitesten nach links gelegene B-Punkt (7,6 % Cr, 60° C) gerade noch auf der linken Dreieckssseite liegt, dann beobachtet man, daß die B-Punkte für 60 und 100° C innerhalb der drei gewählten Konzentrationsbereiche jeweils eine Gerade bilden (Bild 13 und 15), welche sich mit steigender Konzentration mehr und mehr der Neigung der linken Dreieckssseite anpaßt, welche folgendem Gleichgewicht entspricht:



Die B-Punkte dieses Temperaturbereiches werden im Grenzfall hoher Konzentration auf dieser Dreieckssseite liegen. In diesem Grenzfall werden auch die entsprechenden A-Punkte den niedrigsten Wert annehmen. Verbindet man den niedrigsten experimentell gefundenen A-Punkt (A_3 in Bild 8 bzw. Bild 9) durch eine Gerade statt mit B_3 mit dem neuen jetzt auf der Dreieckssseite liegenden B-Punkt, dann erhält man den Neigungsgrad des Neutralisationsabschnittes, welcher der vorliegenden schwachen Chromsulfatosäure entspricht. Mit Hilfe dieses durch seine Neigung festgelegten Neutralisationsabschnittes (A-B) läßt sich im Auswertungsdiagramm für den Punkt $(\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)/\text{OSO}_{3/2})\text{Na}_2$ (100 % Chromsulfatosäure) die Ordinate des zugehörigen A-Punktes ermitteln. Verwendet man andererseits den Neigungsgrad für starke Säure, so erhält man einen wesentlich größeren Ordinatenwert für A. Die Differenz zwischen diesen beiden A-Punkten ergibt dann die durch die geringere Dissoziation der Chromsulfatosäure bedingte Streckenverkürzung. Aus der Größe dieser Streckenverkürzung ist zu entnehmen, daß der Dissoziationsgrad der Chromsulfatosäure etwa dem der Oxalsäure entspricht.

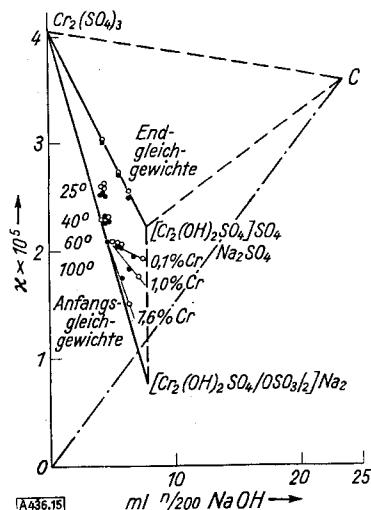


Bild 15
Lage der experimentell gefundenen B-Punkte unter Berücksichtigung des schwachen Säurecharakters der Chromsulfatosäure

Nach vollzogener Verschiebung der B-Punkte der Anfangsgleichgewichte — was einer Neukonstruktion unter Berücksichtigung des angenommenen schwachen Säurecharakters der Chromsulfatosäure gleichkommt — läßt sich aus deren Lage innerhalb des Auswertungs dreiecks (Bild 15) nach dem Prinzip der Auswertung von graphisch aufgetragenen Dreistoff-Systemen der ungefähre Anteil der beteiligten Chromkomplex-Ionen in den einzelnen B-Punkten abschätzen (Tab. 3). Man erhält auf diese Weise ein annäherndes Bild über die Gleichgewichtslage in Chromsulfat-Lösungen bei verschiedenen äußeren Bedingungen.

3. Die Ursprungsgleichgewichte bei höherer Konzentration

Eine den geschilderten Titrations- und Auswertungsmethoden analoge Behandlung von konzentrierteren Chromsulfat-Lösungen (0,1%, 1,0%, 7,6% Cr) ohne vorhergehende Verdünnung auf n/3460 ist wegen der Behinderung der freien Ionenbeweglichkeit nicht anwendbar.

Man kann daher zur Beurteilung der Gleichgewichte konzentrierterer Lösungen nur die Anfangsgleichgewichte in hoher Verdünnung heranziehen, bei denen man jedoch mit merklichen Veränderungen durch Abkühlungs- und Verdünnungsvorgänge gegenüber den Ursprungsgleichgewichten zu rechnen hat. Über die Gleichgewichtslagen bei höherer Konzentration können somit nur Vermutungen geäußert werden, die man durch ergänzende Messungen zu erhärten sucht.

So besteht im Bereich der Vorbehandlungstemperaturen zwischen 25 und 40° C z. B. die Eigentümlichkeit, daß unabhängig von der Vorbehandlungstemperatur und von der Konzentration der Ursprungslösungen sämtliche Gleichgewichte bei verschiedenen Leitfähigkeitswerten sich etwa auf den gleichen Säuregehalt einstellen. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß mit steigender Vorbehandlungstemperatur der Gehalt an Chromsulfatosäure kontinuierlich zunimmt und der an Hexaquochromsalz entsprechend geringer wird, wobei diese Anteile an Hexaquochromsalz im Augenblick des Verdünnens der Ursprungslösungen auf $n/3460$ bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes in $(Cr_2(OH)_2(SO_4))SO_4$ und Schwefelsäure hydrolysiert. Je geringer der Anteil an Hexaquochromsulfat ist, um so schwächer wird diese Verdünnungshydrolyse ausfallen.

Diese Vermutungen werden durch Leitfähigkeitsmessungen an 0,1 proz. Chromsulfat-Lösungen verschiedener thermischer Vorbehandlung bestätigt, da hier im Gegensatz zu den Anfangsgleichgewichten in hoher Verdünnung im Bereich von 25–40° C kein Abfall der Anfangsleitfähigkeiten zu beobachten ist (Bild 16), sondern die A-Punkte liegen von Anfang an niedrig und beginnen erst bei 60° C

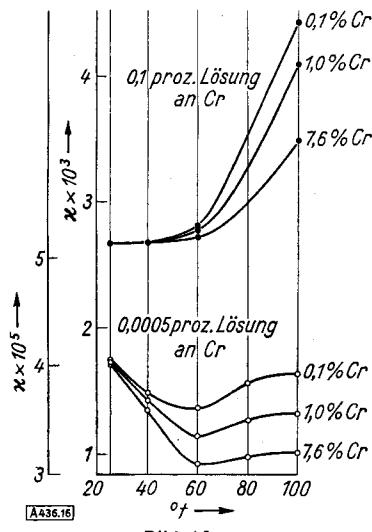


Bild 16
Anfangsleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur bei verschiedenen Konzentrationen der Meßlösung

allmählich zu steigen. Die anfänglich relativ hohe Leitfähigkeit der Anfangsgleichgewichte in hoher Verdünnung beruht also darauf, daß im Moment des Verdünnens der Ursprungslösung eine momentan verlaufende Hydrolyse von $Cr_2(SO_4)_3$ zu $(Cr_2(OH)_2(SO_4))SO_4$ und freie Schwefelsäure stattfindet.

Nicht eindeutig zu entscheiden ist, wieweit man in den Anfangsgleichgewichten bei hoher Verdünnung die Gleichgewichtslagen der Ursprungslösungen erfaßt für den Fall, daß Vorbehandlungstemperatur und Titrationstemperatur stark voneinander abweichen. Da man beim Abschrecken

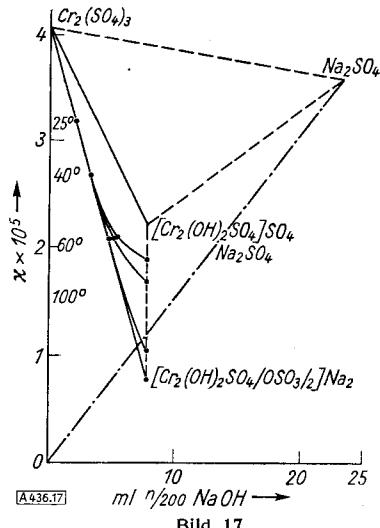


Bild 17
Lage der B-Punkte der Ursprungsgleichgewichte bei höherer Konzentration (0,1 % Cr)

der bei 100° ins Gleichgewicht gebrachten Chromsulfatlösungen verschiedene B-Punkte erhält, je nachdem, ob man auf 25° oder auf 5° C abkühlt, ist sehr wahrscheinlich, daß man auch bei der 5° C-Titration noch nicht das wirkliche Ursprungsgleichgewicht erfaßt. Wo es vermutlich liegen wird, läßt sich aus den Verbindungslinien der B-Punkte gleicher Ursprungskonzentration (Bild 15) abschätzen, auf denen man die B-Punkte in Richtung auf eine noch niedrigere Abschreckungstemperatur als 5° C verschieben kann. Das Ausmaß einer derartigen Verschiebung bleibt natürlich reine Hypothese. Ihr ist durch die Dreiecksseiten des Dreistoffsystems eine äußerste Grenze gesetzt.

Bild 17 zeigt die hypothetischen Gleichgewichtslagen in den ursprünglichen Chromsulfat-Lösungen unter Eliminierung der Veränderungen, die durch Verdünnung und Abkühlung der Lösungen bedingt sind. In den konzentrierten Lösungen nimmt mit steigender Temperatur die Bildung von Chromsulfatosäure kontinuierlich zu, während in den verdünnteren Lösungen Hydrolysen- bzw. Zerfallsvorgänge im Vordergrund stehen.

Gleichgew. Temp. °C	Titr. Temp. °C	Konz. % Cr	$Cr_2(SO_4)_3$ %	$(Cr_2(OH)_2(SO_4))SO_4$ %	$(Cr_2(OH)_2(SO_4)/OSO_3/2)H_2$ %
25	25	(0,1; 1,0; 7,6)	45	30	25
40	25	(0,1; 1,0; 7,6)	45	11	44
60	25	7,6	40	0	60
60	25	1,0	33	17	50
60	25	0,1	28	27	45
100	25	7,6	27	6	67
100	25	1,0	20	27	53
100	25	0,1	16	46	38
100	5	7,6	20	7	73
100	5	1,0	12	40	48
100	5	0,1	5	68	27

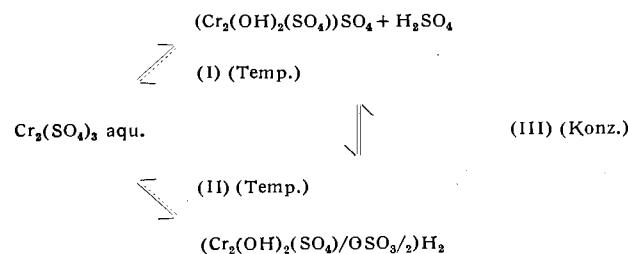
Tabelle 3. Anteile der verschiedenen Chromkomplex-Typen in den Anfangsgleichgewichten bei verschiedenen Vorbehandlungstemperaturen

Ergebnisse

Die Konstitutionsermittlung mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen an Chromkomplex-Ionen in ausgeruhten Chromsulfat-Lösungen ergab, daß folgende Chromkomplextypen miteinander im Gleichgewicht stehen können:

- a) $(Cr(OH_2)_6)_2(SO_4)_3$, einkerniges Hexaquochromsulfat
 - b) $(Cr_2(OH)_2(SO_4))SO_4$, zweikerniges basisches Chromsulfat
 - c) $(Cr_2(OH)_2(SO_4)/OSO_3/2)H_2$, zweikernige Chromsulfato-säure

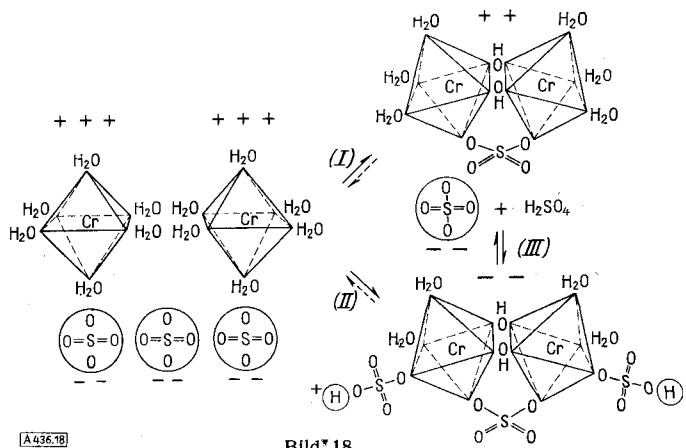
Zwischen ihnen bestehen folgende Gleichgewichtsverhältnisse (s. auch Bild 18):



In Chromsulfat-Lösungen können demnach die beiden Gleichgewichte (I) und (II) nebeneinander existieren, d. h. ein Gleichgewicht zwischen Hexaquochromsulfat und einem $\frac{1}{3}$ basischen zweikernigen Salz und ein Gleichgewicht zwischen Hexaquochromsulfat und einer zweikernigen Chromsulfatosäure.

Beide Gleichgewichte werden mit steigender Temperatur nach rechts verschoben. Beide Gleichgewichte sind einseitig, da die auf der rechten Seite der Gleichung vorliegenden zweikernigen Verbindungen so stabil sind, daß eine rückläufige Gleichgewichtseinstellung beim Abkühlen stark gehemmt ist. Welches der Gleichgewichte vorherrschend ist, hängt von der Konzentration der Chromsulfat-Lösung ab.

In konzentrierteren Chromsulfat-Lösungen (oberhalb 0,1% Cr) liegt überwiegend das Gleichgewicht (II) vor. Verdünnt man eine Chromsulfat-Lösung dieses Konzentrationsbereiches, dann hydrolysiert von den beiden Gleichgewichtskomponenten das $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ nach Gleichung (I),



während das $(Cr_2(OH)_2(SO_4)/OSO_3/2)H_2$ nach Gleichung (III) zerfällt. Dabei verläuft die Hydrolyse des Hexaquochromsalzes momentan, der Zerfall der Chromsulfatösäure dagegen langsam und erst bei hoher Verdünnung oder in konzentrierteren Lösungen oberhalb 40° C (III). In hoch verdünnten Lösungen (0,0005% Cr) liegt lediglich das Gleichgewicht (I) vor.

Das Gleichgewicht (III) ist ein echtes Gleichgewicht, das bei Konzentrationsänderungen nach beiden Seiten hin gleich schnell anspricht.

Herrn Prof. Dr. A. Küntzel danke ich für seine fördernde Unterstüzung und anregenden Diskussionen, desgleichen Fr. Hildegard John für ihre wertvolle Hilfe bei den konduktometrischen Messungen. Einigen am 18. April 1852. [A 426]

Eingeg. am 10. April 1952

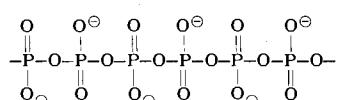
[A 436]

Die Konstitution der hochkondensierten Anionen des Kurrolschen und Grahamschen Salzes¹⁾

Von Prof. Dr. ERICH THILO, Berlin
Aus dem Chemischen I. Institut der Humboldt-Universität

Anschließend an unsere hier vor kurzem²⁾ zusammengestellten Kenntnisse über die Konstitution der kondensierten Phosphate wird über neue Ergebnisse von Thilo, Schulz und Wichmann³⁾ zur Konstitutionsermittlung des Kurrolschen und Grahamschen Salzes berichtet. Sie ergaben, daß auch die Anionen dieser Salze, genau wie die des Maddrellschen Salzes, unverzweigte lange (PO_4)-Tetraederketten sind. Die Unterschiede zwischen ihnen beruhen auf Verschiedenheit ihrer Anionengewichte und ihrer Struktur im festen Zustand.

Nachdem von *Thilo* und *Plaetschke* durch die Hydrolyse der Arsenatophosphate bewiesen war, daß das *Maddrell*-sche Salz lange, unverzweigte Ketten aus PO_4 -Tetraedern



als Anionen enthält und Bell⁴⁾ gefunden hatte, daß aus dem Grahamschen Salz beim Kochen mit Wasser bis zu

etwa 40% eines mit mehrwertigen Kationen nicht fällbaren Phosphates entsteht, das er für Trimetaphosphat hielt, lag zunächst die Annahme nahe, daß das *Grahamsche* prinzipiell anders gebaut sein müßte als das *Maddrellsche* Salz. Wir haben die Versuche von *Bell* wiederholt und nachgewiesen, daß man aus *Grahamschem* Salz, wenn man für dauernde neutrale Reaktion der Lösung sorgt, bis zu 60% als Trimetaphosphat mit dem ringförmigen Anion $(P_3O_9)^{3-}$ erhalten kann. Dasselbe gilt für das *Kurrolsche* Salz. Auch dies liefert beim Kochen mit Wasser bis zu 60% Trimetaphosphat. Da diese Maximalausbeuten bei 5-stündigem Kochen erhalten werden und Trimetaphosphat in derselben Zeit zu etwa, 10% aufgespalten wird,

¹⁾ Aus einem Vortrag anlässlich der 500. Jubiläumsitzung der Heidelberger Chemischen Gesellschaft am 17. 5. 1952.

²⁾ E. Thilo, diese Ztschr. 63, 508 [1951].

³⁾ Z. anorg. allg. Chem. zum Druck.

⁴⁾ Ind. Engng. Chem. 39, 136 [1947].