

199. W. Manchot: Ueber die Constitution der Chromsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingeg. am 15. März 1906; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. A. Roth.)

In zwei früheren Arbeiten habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. O. Wilhelms¹⁾ und P. Richter²⁾ gefunden, dass bei der Oxydation von Eisen- und Titan-Oxydul durch Chromsäure in Gegenwart von Jodwasserstoff von je einem Atom der Oxydulverbindung drei Aequivalente Sauerstoff umgesetzt werden, da zwei Aequivalente Jod auftreten, während das Oxydul zur Bildung des normalen Oxyds nur ein Aequivalent benötigt. Qualitativ analoge Erscheinungen erhält man mit Chromoxydul³⁾, ferner mit reducirter Vanadin-, Molybdän-, Wolfram-, Uran-Säure.

Beim Eisen und Titan liegt die Oxydationsstufe des Oxyduls um ein Aequivalent tiefer als diejenige, aus welcher sie entsteht. Bei den zuletzt erwähnten Metallen dagegen beträgt diese Differenz mehrere Aequivalente. Es entsteht daher die Frage, welche quantitativen Verhältnisse hier auftreten werden.

Einen experimentell zugänglichen Fall dieser Art bietet das Uran. Nach Zimmermann⁴⁾ geht nämlich die Reduction von Uranyl-sulfat mit Zink und Schwefelsäure nur bis zu der Stufe UO_2 , welche durch Chromsäure glatt in UO_3 zurückverwandelt wird. Führt man diese Oxydation bei Gegenwart von Jodwasserstoff aus, so wird bei einer Verdünnung, wo Chromsäure und Jodwasserstoff nur sehr langsam mit einander reagiren, sofort eine grosse Menge Jod frei.

1. Oxydation von Uranoxydul durch Chromsäure.

Die quantitative Untersuchung dieser Reaction, in analoger Weise wie beim Eisen und Titan ausgeführt, lieferte folgende Resultate:

Versuchstemperatur: 10—11°.

Gehalt der Lösungen: 25 g krystallisiertes Uranylnitrat wurden durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Sulfat verwandelt und die auf 1 L verdünnte Lösung mit Zink unter Zusatz von noch etwas Schwefelsäure reducirt. Sie enthält bei Versuch I—IV ca. $\frac{1}{20}$ U, ist also ca. $\frac{1}{10} \cdot n$. in Bezug auf $\frac{1}{2}$ O. Ihr Gehalt wurde jodometrisch mit $\frac{1}{10}$ -Kaliumbichromat und Thiosulfat genau bestimmt. Die Hälfte des so ermittelten Werthes ist unter »berechnet für $\frac{1}{2}$ O« in die Tabellen eingesetzt.

Den Gehalt der reducirten Lösung an freier Säure erhält man aus der zugesetzten Säure, sowie durch Titration in genügender Annäherung. 20 ccm Uran (I—IV) entsprechen 40 ccm n -Schwefelsäure (49 in 1000), 22 ccm Uran (V—VI) = 16 ccm n -Schwefelsäure.

¹⁾ Ann. d. Chém. 325, 105 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 39, 488 [1906].

³⁾ Manchot und Wilhelms, Ann. d. Chém. 325, 127 [1902].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 213, 285.

Reihe	Wasser	<i>n</i> -Schwefel-säure	1/10-Bichromat	2/10-Jodkalium	Uranösung	Thiosulfat	
						gefunden	ber. für $\frac{1}{2}$ O
I.	2500	80	75	50	25	8.9	12.1
	2500	80	75	75	25	10.2	
	2500	80	75	100	25	11.2	
	2500	80	75	150	25	12.0	
	2500	80	75	200	25	12.1	
	2500	80	75	200	25	11.9	
	2500	80	75	300	25	13.0	
II.	2500	80	60	50	20	8.2	10.0
	2500	80	60	75	20	8.5	
	2500	80	60	150	20	9.7	
	2500	80	60	150	20	9.7	
	2500	80	60	200	20	10.1	
III.	2500	80	75	75	25	9.4	12.1
	2500	80	75	100	25	11.3	
	2500	80	75	150	25	12.4	
	2500	80	75	200	25	13.1	
IV.	2500	80	60	25	20	7.5	9.0
	2500	80	60	50	20	8.9	
	2500	80	60	75	20	9.3	
	2500	80	60	100	20	10.5	
	2500	80	60	125	20	10.1	
	2500	80	60	150	20	10.1	
	2500	80	60	175	20	10.4	
	2500	80	60	200	20	10.7	
V.	2500	70	30	24	22	6.1	7.5
	2500	70	30	45	22	6.6	
	2500	75	30	75	22	7.1	
	2500	80	30	100	22	6.8	
VI.	3000	110	50	75	44	15.4	15.4
	3000	120	60	100	44	15.4	
	3000	120	60	130	44	15.3	

Man erkennt, dass der Jodwerth mit steigender Jodwasserstoff-concentration rasch ein Maximum erreicht, welches ein Aequivalent beträgt. Denn es tritt für eine erhebliche Vermehrung der Jodwasserstoff-Concentration nur eine relativ geringe Erhöhung der Jodausscheidung ein. Die Jodwasserstoff-Concentration ist hierbei soweit gesteigert, als es sich mit der zunehmenden directen Reaction zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff noch vereinigen lässt. Von 300 ccm $\frac{2}{10}$ -Jodkalium an beginnt das System, unübersichtlich zu werden, denn es macht hier bereits einen erheblichen Unterschied, ob man z. B. 80 oder 120 ccm *n*-Säure zusetzt. Deshalb muss dann auch die mit der Uralösung hinzukommende Säure eine Wirkung ausüben, die allerdings durch die gleichzeitige Abnahme der Chromsäure-Concentration grösstentheils compensirt wird. Indessen kann man sich leicht überzeugen, dass diese Nebenreaction die Versuche nicht wesentlich entstellt, wohl aber die zu hohen Werthe bei grösseren Concentrationen völlig erklärt. Die hiernach an den obigen Resultaten anzubringende Correctur beträgt nach vergleichenden Versuchen schätzungsweise für 75 ccm Bichromat bei 75 Jodkalium ca. 0.5 ccm, bei 150 Jodkalium ca. 1 ccm, bei 200 Jodkalium ca. 1.5 ccm, bei 300 Jodkalium ca. 2 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat, während sie bei den niedrigeren Jodkalium-Concentrationen vernachlässigt werden kann. (Versuchsdauer 4—5 Minuten.)

Ferner sei noch erwähnt, dass eine Reaction zwischen Uranverbindung und Jodwasserstoff unter den Versuchsbedingungen nicht auftritt, ebenso wenig eine Absorption von Jod durch Uranoxydul¹⁾.

2. Constitution und Oxydationswirkung der Chromsäure.

Ein Atom Uran setzt nach den vorstehenden Versuchen drei Aequivalente Sauerstoff um, indem es zwei Aequivalente selbst verbraucht und eines auf den Jodwasserstoff überträgt.

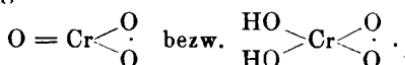
Auch hier werden, wie beim Eisen und Titan, die drei Aequivalente der Chromsäure auf einmal ausgelöst. Wenn also das Metalloxydul ein Aequivalent verbraucht, so folgen zwei Aequivalente von selbst nach (Activirungsverhältniss 1:2), wenn es aber zwei

¹⁾ Die Untersuchung ergab einige Hinweise darauf, dass Zimmermann's Angabe, die Reduction mit Schwefelsäure und Zink gehe nur bis UO_2 , während sie mit Salzsäure bis zu U_2O_3 fortschreitet, nicht ganz richtig zu sein scheint, denn es wurde bei völligem Luftabschluss gelegentlich ein etwas zu grosser Oxydulgehalt beobachtet, der aber sehr gering, meist kaum erkennbar war. Eine Lösung, die vor der Titration an der Luft gestanden hatte, zeigte diese Erscheinung überhaupt nicht; sie ist deshalb sowohl für die vorstehenden Versuche wie für die Titration des Urans belanglos.

Aequivalente verbraucht, so geht eines von selbst mit (Activirungsverhältniss 2:1).

Dies lässt die Folgerung berechtigt, wenn nicht nothwendig erscheinen, dass in der Chromsäure drei Aequivalente Sauerstoff mit einander in directem Zusammenhang stehen müssen.

Nach unseren Atomvorstellungen ist dies nur dann möglich, wenn in der Chromsäure zwei Sauerstoffatome direct mit einander verkettet sind. Man gelangt somit zu der Constitutionsformel



Die in didaktischer Hinsicht bequemere und zur Zeit wohl allgemein acceptirte Formel: $\text{Cr} \begin{cases} \text{O} \\ \text{O} \end{cases}$ ist demnach unhaltbar. In der O

That hat sie keine experimentelle Grundlage, sondern stützt sich allein auf die Analogiebeziehungen des periodischen Systems¹⁾.

Die Verkettung muss innerhalb eines Chromsäurecomplexes statt haben, weil die aus der Dampfdichte hergeleitete Molekulargrösse des Chromylchlorides, welches zur Chromsäure offenbar in sehr naher Beziehung steht, CrO_2Cl_2 ist.

Mit der Dichromsäure, welche ja auch allgemein als ein Anhydrid aufgefassst wird, hat diese Sauerstoffverkettung nichts zu thun.

Von Interesse ist in diesem Zusammenhang eine alte, von Weltzien herrührende Beobachtung, nach der beim Erhitzen von Kaliumbichromat mit concentrirter Schwefelsäure Ozon auftritt. Dies ist von Marignac bestritten worden²⁾.

Ich habe den Versuch wiederholt und glaube, nach dem Geruch und dem Verhalten des entwickelten Sauerstoffes gegen Jodkalium und blankes Silber schliessen zu dürfen, dass dabei thatsächlich ein wenig Ozon entsteht. Man kann diese Ozonbildung auf Grund der oben aufgestellten Chromsäureformel in verschiedener Weise deuten, jedenfalls aber weist sie auf eine Verkettung der Sauerstoffatome in der Chromsäure hin.

Ferner scheint mir in diesen Versuchen der experimentelle Beweis zu liegen, dass die erste Phase der Oxydation die Anlagerung der Chromsäure an die oxydable Substanz ist³⁾.

¹⁾ Es liegt nabe, die Versuche mit Uebermangansäure (Manchot und Wilhelms, Manchot und Richter, a. a. O.) zur Aufstellung einer ähnlichen Constitutionsformel mit direct an einander gebundenen Sauerstoffatomen zu benutzen, doch sollen hierüber noch weitere Versuche angestellt werden.

²⁾ Vergl. Gmelin-Kraut I (2), 24 (6. Aufl. 1872).

³⁾ Manchot, Ann. d. Chem. 325, 102 [1902] und ebenda S. 96.

Für den weiteren Verlauf des Oxydationsprocesses möchte ich auf das früher Gesagte verweisen, nur sei noch bemerkt, dass das eigenthümliche Ueberspringen der nächsten stabilen Stufe bei der Bildung eines »Primäroxydes« sich durch Sauerstoffverkettung glatt erklärt, und dass eben deshalb ein solches Primäroxyd nicht ohne weiteres identisch zu sein braucht mit einem etwa bereits bekannten Oxyd der gleichen empirischen Formel.

Als charakteristisch für diese Peroxydbildung sei noch das Verhalten von Chromsäure gegen Ameisensäure erwähnt. Erhitzt man eine wässrige Chromsäurelösung bis zur eben beginnenden Sauerstoffentwickelung und leitet das entwickelte Gas durch ange-säuertes Jodkalium, so bekommt man in der Vorlage zunächst keine Bläbung. Setzt man aber jetzt der Chromsäure etwas Ameisensäure zu, so tritt fast unmittelbar darauf starke Bläbung ein, Peroxydbildung anzeigen.

Die Eigenthümlichkeiten, welche man bei der Oxydation mit Chromsäure beobachtet, sind somit in mehreren wichtigen Punkten analog wie die der Autoxydation zu erklären.

Diese Analogie besteht in der Anlagerung des Oxydationsmittels, in der Anwesenheit einer Sauerstoffkette in der Chromsäure und in der Bildung eines Primäroxydes, welches diese Kette noch enthält, dessen Zerfall aber meist nachfolgend bis gleichzeitig eintritt.

Die vorstehenden Versuche sind zum Theil von Hrn. R. Kraus auf meine Veranlassung ausgeführt.

200. Ludwig Ramberg: Ueber die Antimonverbindung der Thioglykolsäure.

(Eingegangen am 2. April 1906.)

Vor einiger Zeit begann ich eine Untersuchung über die Antimonverbindungen der Thioglykolsäure, wobei ich namentlich ihre Verwendbarkeit für die elektrolytische Bestimmung des Antimons zu prüfen beabsichtigte. Indessen stellte es sich heraus, dass es zwar unter gewissen Bedingungen gelingt, das Metall aus der Lösung der unten erwähnten Verbindung $C_4H_5O_4S_2Sb$ anfangs silberglänzend und festhaftend abzuscheiden, dass es aber immer schwarz und schwammig wird, sobald die grösste Menge des Antimons ausgeschieden ist. Da inzwischen Klason und Carlson¹⁾ die betreffende Verbindung beschrieben, habe ich die Untersuchung eingestellt und will nur in den

¹⁾ Diese Berichte 39, 737 [1906].