

abgeschieden und nur Spuren von Teer, in den gekühlten Vorlagen waren nur geringe Mengen kondensiert, ca. 3 g. Aus der Brom-Vorlage, die während des Versuchs vorgeschaltet war, wurden 43.7 g Bromide erhalten, die bei der Destillation zwischen 125–140° siedeten (42 g), also ein Gemisch von Äthylen- und Propylen-bromid darstellten. Nach Abdestillieren der öligen Bromide im Vakuum wurde aus dem Rückstand 1.3 g Butadien-tetrabromid erhalten, ferner wurden aus dem in den gekühlten Vorlagen enthaltenen Kondensat noch weitere 1.2 g Butadien-tetrabromid gewonnen. Es war also hier hauptsächlich ein Zerfall in Äthylen und Propylen eingetreten, in geringem Maßstabe in Butadien; Isopren konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

2. 70 g Butylalkohol wurden bei 750° unter Atmosphärendruck während 4 Stunden zersetzt. In der ersten Vorlage hatte sich nur Wasser, aber kein Teer abgeschieden, in den gekühlten Vorlagen nur geringe Mengen, im ganzen 5 g kondensiert. Aus der Brom-Vorlage wurden wieder hauptsächlich flüssige Bromide gewonnen, von denen 47.5 g bei 130–138° destillierten. Aus dem Rückstand wurden 1.2 g Butadien-tetrabromid erhalten. Das Kondensat lieferte ferner noch 0.8 g Butadien-tetrabromid.

319. Jean Piccard: Über Autoxydation von Chromo-Salzen.

[Aus dem Chem. Labor. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. Juli 1913.)

Bei der Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf oxydable Elemente oder Verbindungen (»Autoxydatoren«) läßt sich häufig die Bildung eines höheren unbeständigen Oxydes nachweisen. In einigen Fällen wurde ein solches »Primäroxid« isoliert. In den meisten Fällen aber wird ein Teil der noch unveränderten Substanz durch dieses Primäroxid oxydiert, so daß aus beiden Körpern ein beständiges Oxyd mittlerer Stufe entsteht. Diese sekundäre Reaktion kann man durch Zugabe einer andren reduzierenden Substanz (»Acceptor«) verhindern, bzw. durch eine andre Reaktion ersetzen. Das Primäroxid wirkt unter geeigneten Bedingungen vorzugsweise auf den zugesetzten Acceptor ein. Wird als Acceptor ein Körper verwendet, der selber durch freien Sauerstoff nicht oder nur in unbedeutendem Maße oxydiert wird, so kann man nach W. Manchot und O. Wilhelms¹⁾ durch Bestimmung der verbrauchten Sauerstoffmenge berechnen, in welches Oxyd der Autoxydator primär übergegangen ist.

¹⁾ A. 325, 125 [1902].

Manchot und Wilhelms fanden unter anderem, daß in alkalischer Suspension zweiwertiges Chrom ein ganzes Atom Sauerstoff absorbiert, wenn ein großer Überschuß von arseniger Säure zugegen ist. Damit ist nachgewiesen, daß das Chrom zunächst in ein Primäroxid von der Oxydationsstufe CrO_2 übergegangen ist. Dieses wurde in statu nascendi durch die arsenige Säure zu Chromhydroxyd reduziert. An eine Isolierung der neuen Verbindung war natürlich nicht zu denken, da sie auch in Lösung überhaupt keine meßbare Zeit beständig war.

Ich habe nun zufällig bei der Verwendung von Chromchlorür und Chromosulfat als Titrierflüssigkeit beobachtet, daß Chromo-Verbindungen bei ihrer Oxydation durch Luftsauerstoff — wenn sich dieser von Anfang an im Überschuß befindet — nicht nur Chromisalze liefern, sondern daß auch eine sehr kleine Menge einer stark oxydierenden Chrom-Verbindung entsteht, welche unbeschränkte Zeit beständig ist, lösliche Alkalisalze bildet, mit Silber-salzen einen braunen, mit Bleisalzen einen gelben Niederschlag liefert: Chromsäure¹⁾.

Es mußte nun die Frage beantwortet werden, ob Chromsäure das zuerst gebildete Oxyd ist, oder erst sekundär aus einem andren Oxyd entstanden ist. Die letztere Vermutung hat sich bestätigt.

Das zuerst gebildete Primäroxid besitzt andre Reaktionen als Chromsäure und wandelt sich im Verlaufe meßbarer Zeit in Chromsäure um. Diese Umwandlung erfolgt sofort, wenn man die Lösung aufkocht oder sie vorübergehend alkalisch macht.

Die neue Chromverbindung unterscheidet sich von der Chromsäure vor allem durch ihre überraschenden Oxydationswirkungen: Anilin wird in verdünntester Lösung zu Emeraldin oxydiert, Helianthin wird fast sofort gänzlich entfärbt. Aus Jodkalium wird in verdünnter, nahezu neutraler Lösung momentan Jod frei gemacht, während Chromsäure unter gleichen Umständen auf Jodkalium nicht einwirkt.

Gibt man 4 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Chromsäure in 250 ccm Wasser und fügt 1 ccm konzentrierter Jodkaliumlösung und etwas Stärke zu, so beobachtet man keine Oxydation von Jodkalium. Auch wenn man 2—3 ccm 4-n. Schwefelsäure zufügt, so tritt bei 0° eine sichtbare Blaufärbung erst nach ca. 15 Minuten ein. Damit die Chromsäure zur Wirkung gelangt, muß man ca. 50 ccm 4-n. Schwefelsäure zufügen²⁾.

¹⁾ Bildungsweisen von Chromsäure in alkalischer Lösung sind häufig, in saurer Lösung aber höchst selten.

²⁾ »Stark sauer« soll in vorliegender Arbeit eine Lösung heißen, wenn zu 250 ccm Wasser 50 ccm 4-n. Schwefelsäure, »schwach sauer«, wenn 2.5 ccm 4-n. Schwefelsäure zugesetzt wurden; »viel Säure« heiße dementsprechend

Das neue Oxyd wirkt aber sogar in nahezu neutraler Lösung sofort auf Jodkalium ein. (Natriumbicarbonat verhindert die Reaktion.)

Läßt man zu 250 ccm sauerstoffhaltigem Wasser 1 ccm der $8.5/100-n.$ $CrSO_4$ -Lösung zufließen und gibt man daraufhin 1 ccm KJ-Lösung zu, so wird sofort Jod in Freiheit gesetzt. Dieses läßt sich mit Thiosulfat genau titrieren. Die Reaktion erfordert nur wenige Minuten. Eine Zugabe von H_2O_2 zum sauerstoffhaltigen Wasser hindert die Bildung des Primäroxydes.

Neben dem Primäroxyd hat sich stets auch Chromsäure gebildet. Diese läßt sich bestimmen, wenn man nach der ersten Titration viel Schwefelsäure zugibt und das nun freigewordene Jod seinerseits mit Thiosulfat titriert. Während die Menge des Primäroxydes im Verlaufe einiger Stunden abnimmt, steigt die Menge der Chromsäure. Diese ist also erst nachträglich aus dem Primäroxyd entstanden. Wenn man schon vor dem Chromosulfat in das schwach angesäuerte sauerstoffhaltige Wasser Jodkalium gibt und das durch das Primäroxyd gebildete Jod titriert, wird, wenn man nun viel Schwefelsäure zufügt, keine Spur Jod in Freiheit gesetzt. Es hatte sich also keine Chromsäure gebildet.

In nahezu neutraler Lösung entsteht aber Chromsäure auch bei vorangegangener Zugabe von Jodkalium, offenbar weil dann einerseits das Primäroxyd noch unbeständiger (vergl. spätere Versuche) ist, andererseits aber Jodkalium langsamer oxydiert wird.

Um das Primäroxyd näher kennen zu lernen, habe ich seine Zersetzungskurve bei 0° in schwach saurer Lösung aufgenommen.

Die Ordinate des ersten Punktes (0.35) entspricht derjenigen Jodmenge, in Atomen ausgedrückt, welche das aus 1 Mol. $CrSO_4$ entstandene Primäroxyd freimacht.

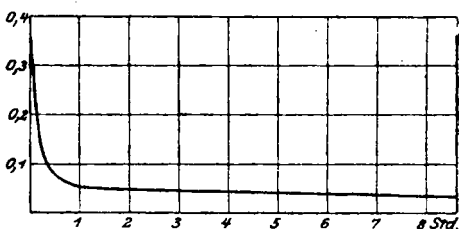
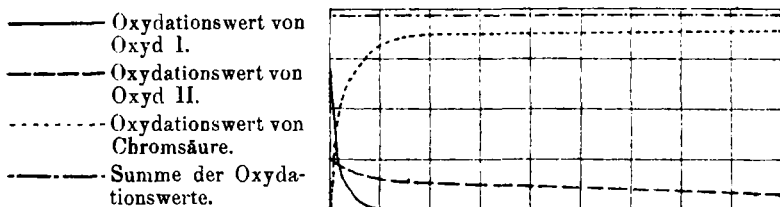


Fig. 1.

Wie man in Fig. 1 sieht, ist die Zersetzungsgeschwindigkeit in den ersten Minuten sehr groß. Nach 15 Minuten bleibt die Menge des Primäroxydes fast konstant und ist erst nach 3 Tagen ganz auf Null gegangen.

eine Zugabe von 50 ccm $4-n. H_2SO_4$, »wenig Säure« eine Zugabe von 2.5 ccm $4-n. H_2SO_4$ zu 250 ccm Wasser; »nahezu neutral« heiße die Lösung von 250 ccm Wasser + 1 ccm der bei sämtlichen Versuchen verwendeten $8.3/100-n.$ Chromosulfatlösung, bereitet aus Chromoacetat, das in Wasser suspendiert und mit der zum Lösen nötigen Menge verdünnter H_2SO_4 versetzt wurde. Die Chromosulfat-Lösung, unter CO_2 aufbewahrt, war monatelang unverändert haltbar.

sunken. Die Kurve ist also offenbar nicht die Zersetzungskurve einer einheitlichen Verbindung, sondern die analytisch-geometrische Addition von zwei Zersetzungskurven, welche zwei verschiedenen Verbindungen angehören. Siehe Fig. 2 (schematische Darstellung).



Es ist mir in über Erwarten einfacher Weise gelungen, jede dieser Verbindungen für sich zu titrieren. Die Methode beruht darauf, daß die eine Verbindung, die leichter zersetzliche, bereits in nahezu neutraler Lösung auf Jodkalium wirkt, während die zweite erst in schwach saurer Lösung Jod in Freiheit setzt. Die leichter zersetzliche Verbindung nenne ich Oxyd I, die andre Oxyd II.

Will man also in einer Lösung den Gehalt an den verschiedenen oxydierenden Chromverbindungen feststellen, so setzt man zu der nahezu neutralen Lösung sofort 1 cem Kaliumjodid und etwas Stärkelösung zu. Nun wird mit $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat das freigewordene Jod titriert (Oxyd I). Die Lösung bleibt dann längere Zeit ganz farblos, sobald man aber wenig Säure zusetzt, färbt sich die Lösung wieder blau, und man titriert jetzt das durch Oxyd II entbundene Jod. Daraufhin bleibt die Lösung wieder ganz farblos. Darauf wird viel Säure zugegeben und das durch die Chromsäure entbundene Jod titriert. Die nun zum dritten Male entfärbte Lösung bleibt wieder längere Zeit farblos, eine Luftoxydation des Kaliumjodids ist unter den angegebenen Bedingungen nicht zu befürchten. Eine darauf zurückzuführende neue Blaufärbung läßt sich erst nach längerer Zeit beobachten.

Die angegebenen Säuremengen haben sich als die geeignetsten erwiesen; man erhält aber die gleichen Resultate, wenn man Oxyd II in bedeutend saurer oder bedeutend schwächer saurer Lösung titriert. Erst wenn man das Mehrfache der vorgeschriebenen Säuremenge verwendet, so läuft man Gefahr, einen Teil der Chromsäure als Oxyd II zu titrieren. Wird allzuwenig Säure verwendet, so erfordert die Titration von Oxyd II zuviel Zeit. Ähnlich verhält es sich mit der für die Titration der Chromsäure angegebenen Säuremenge.

Jedenfalls sind die gewonnenen Resultate nicht etwa bloß Funktionen der angewandten Säurekonzentrationen, sondern die 4 Reaktionen (Wirkung von Oxyd I, von Oxyd II, von Chromsäure und von Luft-sauerstoff) lassen sich scharf von einander trennen.

Kontrollversuche haben auch ergeben, daß man für Oxyd I und Oxyd II die gleichen Zahlen erhält, wenn man vor deren Titration

noch freie Chromsäure zufügt. Man findet den Wert dieser zugefügten Chromsäure dann erst bei der dritten Titration, addiert mit dem Werte der durch die Autoxydation gebildeten Chromsäure. Ähnliche Kontrollversuche wurden unter andrem ausgeführt, um die Wirkungslosigkeit von freiem Sauerstoff auf den Gang der Analyse festzustellen.

Wenn man gleich nach der Autoxydation des CrSO_4 die eine Hälfte der Lösung in sauerstoff-haltiges Wasser, die andre in luft-freies, kohlensäure-haltiges Wasser gießt und nun Oxyd I, Oxyd II und Chromsäure titriert, so erhält man in beiden Fällen die gleichen Resultate.

Die Summe der Oxydations-Werte

von Oxyd I, Oxyd II und Chromsäure ist meistens recht gering im Verhältnis zur angewandten Chromosulfat-Menge. Die aus einem Mol. CrSO_4 entstandenen Oxyde setzen stets weniger als ein Gramm-atom Jod in Freiheit. Das Verhältnis $\frac{J}{\text{CrSO}_4}$ wird günstiger, je tiefer die Temperatur und je mehr überschüssiger Sauerstoff bei der Oxydation des CrSO_4 zugegen ist.

Sehr kräftiges Rühren während des Zutropfens der Chromosulfatlösung ist ebenfalls zur Erzielung einer guten Ausbeute von Wichtigkeit. Die höchsten Werte konnte ich erreichen, als ich in ca. 250 ccm Wasser viel Natriumchlorid löste und viel Schwefelsäure zufügte. Diese Lösung wurde erst luftfrei gemacht und dann mit Sauerstoff bei -10° gesättigt. Während der Zugabe des Chromosulfates waren recht viele Eiskrystalle in der Lösung. So erreichte das Verhältnis $\frac{J}{\text{CrSO}_4}$ Werte, welche sich der Einheit näherten.

Oxydiert wurde 1 ccm der $\frac{8.3}{100}$ -n. CrSO_4 -Lösung. Verbraucht zur Reduktion des durch Oxyd I, Oxyd II und Chromsäure freigemachten Jodes: 6.8 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat.

$$\text{Für CrO}_2. \text{ Ber. } \frac{J}{\text{CrSO}_4} = 1.00. \text{ Gef. } 0.82.$$

Daraus kann wohl — da ja Oxyd II und Chromsäure aus Oxyd I entstanden sind — der Schluß gezogen werden, Oxyd I habe die Oxydationsstufe CrO_2 ¹⁾. Meine Titration ergibt also für das Primäroxyd die gleiche Oxydationsstufe, welche Manchot und Wilhelms in alkalischer Suspension auf indirektem Wege ermittelt haben. Jodkalium vorher als Acceptor zuzusetzen, verbessert bei meinen Versuchen das Verhältnis $\frac{J}{\text{CrSO}_4}$ kaum, da ja die Reaktion mit Jodkalium nicht momentan ist.

¹⁾ Damit ist die Frage der Wertigkeit des Cr im CrO_2 noch offen gelassen.

Die Zersetzung von Oxyd I.

Die Geschwindigkeit, mit welcher Oxyd I in Oxyd II und Chromsäure übergeht, wurde bei 0° in nahezu neutraler Lösung bestimmt.

Es wurden unter gleichen Umständen 8-mal je 250 ccm Wasser mit je 1 ccm 8.3/100-n. CrSO_4 -Lösung versetzt und nach t Sekunden 1 ccm Kaliumjodid zugefügt und sofort das dem Oxyd I entsprechende Jod titriert.

Dazu wurde die in Klammern angegebene Menge $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat verbraucht. Das 10-fache vom Verhältnis $\frac{J}{\text{CrSO}_4}$ ist neben der ccm-Zahl angegeben:

$t = 1''$ (0.8 ccm; 0.96); $60''$ (0.15 ccm; 0.18); $30''$ (0.25; 0.3); $10'$ (0.4; 0.48); $300'$ (0.05; 0.06); $5''$ (0.5; 0.6); $120''$ (0.1; 0.12); $20'$ (0.35; 0.42).

Die Bestimmungen liefern die in Fig. 3 angegebene Zersetzungskurve.

Zersetzungskurve
von Oxyd I bei 0°
in nahezu neutraler
Lösung.

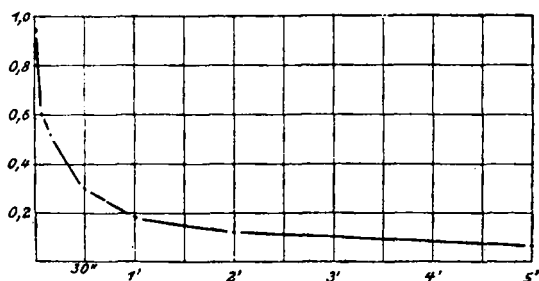


Fig. 3.

Werden auch die zwar stark schwankenden Werte von Oxyd II und von Chromsäure bestimmt, so erkennt man, daß diese steigen, so lange der Wert von Oxyd I sinkt. Wie wir schon gesehen haben, ist die Zersetzungsgeschwindigkeit in schwach saurer Lösung bedeutend geringer.

Wenn uns die Kurve auch ein ziemlich zuverlässiges Bild der Zersetzung von Oxyd I liefert, so ist sie doch nicht genau genug, um uns darüber aufzuklären, ob eine monomolekulare Reaktion vorliegt oder eine polymolekulare.

Um diese für die Konstitution des Oxyds wichtige Frage zu entscheiden, wurde eine frische Lösung des Primäroxyds sofort nach ihrer Herstellung in Hälften geteilt, die eine Hälfte sofort, die andere nach 20 Sekunden in ein gleiches Volumen Wasser gegossen. Nun wurden beide Lösungen gleichzeitig mit Jodkalium versetzt und gleichzeitig aus 2 Büretten titriert. In beiden Fällen war dazu 0.1 ccm Thiosulfat nötig. Nun wurde wenig Säure zugefügt und Oxyd II bestimmt (1.5 und 1.6 ccm Thiosulfat); schließlich wurde viel Säure zugefügt und die Chromsäure titriert. (Gef. 2.8 und 2.7 ccm Thio-

sulfat.) Bei den Titrationen waren jeweils nicht nur die verbrauchten Mengen Thiosulfat gleich groß, sondern auch die Geschwindigkeit, mit der die Blaufärbung jeweils eintrat, genau die gleiche.

Das hypothetische Oxyd Ib.

Die in den ersten 20 Sekunden verlaufene Reaktion ist also unabhängig von der Verdünnung, folglich monomolekular. Da aber bei dieser Reaktion Chromsäure entsteht, so scheint ein Widerspruch vorzuliegen, da doch Oxyd I nur von der Stufe CrO_2 ist und also Chromsäure nicht in monomolekularer Reaktion liefern kann.

Man könnte zur Erklärung dieser Anomalie annehmen, Oxyd I sei nicht das erste Oxyd. Zu allererst sei ein hypothetisches Oxyd A von der Stufe CrO_2 entstanden und dieses liefere mit unmeßbarer Geschwindigkeit in polymolekularer Reaktion (neben Chromverbindungen) Oxyd I, welches bereits auf der Stufe CrO_3 steht.

Eine zweite Erklärungsmöglichkeit, welcher wir, wie später gezeigt werden soll, den Vorzug geben wollen, liegt darin, daß das Oxyd I wohl das erste Oxyd ist, aber in monomolekularer Reaktion in ein hypothetisches ganz labiles Oxyd zerfällt, welches ich Oxyd Ib nennen möchte. Dieses ist entweder isomer mit Oxyd I oder es besteht aus einem Bruchteil des Moleküls (Hydrolyse könnte dabei auch eine Rolle spielen). Oxyd Ib setzt sich in polymolekularer Reaktion aber mit unmeßbar großer Geschwindigkeit weiter um und liefert Chromsalze und Chromsäure neben Oxyd II.

Wie sorgfältige Versuche gezeigt haben, ist die Reaktion von Oxyd I mit Jodkalium keine momentane, sie braucht nahezu eine Minute, um vollständig zu sein. Wird nun Jodkalium vor dem Chromosulfat zum sauerstoffhaltigen, schwach sauren Wasser gegeben, so sollte man erwarten, daß Oxyd I, während es innerhalb einer Minute auf das Jodkalium wirkt, sich doch teilweise für sich zersetzt¹⁾ und so doch einen Teil derjenigen Menge Chromsäure bilden werde, die es ohne Gegenwart von Jodkalium gebildet hätte. Es tritt aber unter diesen Umständen keine Spur von Chromsäure auf, während, wenn man das Jodkalium erst sofort nach dem Chromosulfat zufügt, bereits bedeutende Mengen Chromsäure entstanden sind.

Man könnte nun, um diesen Widerspruch zu erklären, die Annahme machen, Oxyd I sei nicht das erste Oxyd, sondern es bilde sich vorher ein hypothetisches, ganz unbeständiges Oxyd A, welches durch Jodkalium so rasch reduziert wird, daß es nicht in Oxyd I übergehen kann. Wenn man Jodkalium erst nach dem CrSO_4 zufügt, so hätte sich Oxyd A bereits in Oxyd I umgewandelt, und dieses hätte teilweise Chromsäure gebildet, da es ja nicht viel schneller mit Jodkalium reagiert, als es sich selbst zersetzt. Dieser Annahme steht folgende Tatsache entgegen. Das allererste Oxyd

¹⁾ Wie besondere Versuche gezeigt haben, erhält man bedeutend weniger Chromsäure, wenn man die schwach saure Lösung von Oxyd I sofort mit KJ versetzt, als wenn man auch nur 20 Sekunden wartet.

wirkt ja auf Jodkalium nicht momentan ein, hat also nicht die Eigenschaften, die dem Oxyd A zukommen sollten.

Eine zweite Erklärung ist viel wahrscheinlicher. Oxyd I ist tatsächlich das erste nachweisbare Oxyd. Es bildet selbst keine Chromsäure und reagiert nicht mit Jodkalium, wohl aber zerfällt es innerhalb weniger Minuten in ein höchst labiles Oxyd, das bei Abwesenheit von Jodkalium sofort Chromsäure bildet, bei Gegenwart von Jodkalium aber noch viel rascher reduziert wird, als es Chromsäure bildet. Dieses labile Oxyd hat also genau die Eigenschaften, welche wir dem hypothetischen Oxyd Ib zugesprochen haben.

Oxyd I zersetzt sich nach monomolekularer Gleichung in Oxyd Ib. Dieses ist isomer mit Oxyd I, oder es besteht aus einem Bruchteil des Moleküls. Es gibt sich daran zu erkennen, daß es sich momentan zersetzt und dabei unter andrem Chromsäure liefert, wenn kein Jodkalium zugegen ist (Reaktion natürlich polymolekular). Bei Gegenwart von viel überschüssigem Jodkalium wird es durch dieses noch rascher reduziert. Es ist also die Lebensdauer von Oxyd I von der gleichen Größenordnung wie seine scheinbare Reaktionsdauer mit Jodkalium¹⁾.

Oxyd II.

Diese Verbindung wird in schwach saurer Lösung durch Jodkalium bei 0° innerhalb zwei Minuten reduziert. Wird Jodkalium vor dem Chromosulfat zum schwachsauren sauerstoffhaltigen Wasser gegeben, so bildet sich keine Spur Chromsäure; es bildet sich auch kein oder nur ganz wenig Oxyd II dabei, was man daran erkennt, daß das entstandene Reaktionsprodukt durch KJ sehr rasch reduziert wird. Wenn man nämlich sofort das Jod durch die gerade nötige Menge Thiosulfat entfernt, so tritt nur geringe Nachbläuung ein. Wird das Jodkalium wenige Minuten nach dem Chromosulfat in das schwach angesäuerte sauerstoffhaltige Wasser gegeben, so findet man die Menge von Oxyd II um so größer, je später diese Zugabe erfolgt war. (Nach sofortiger Reduktion des Jods tritt wieder bedeutende Nachbläuung ein.) (In nahezu neutraler Lösung bildet sich unter allen Umständen neben Oxyd I sowohl Oxyd II als Chromsäure.)

Es ist also ersichtlich, daß Oxyd II neben Chromsäure aus Oxyd I entsteht. Die Zersetzungskurve von Oxyd II kann nicht aufgenommen werden, ohne daß deren Anfang durch die Anwesenheit von Oxyd I gestört wird. Die völlige Zersetzung beansprucht bei 0° mehrere Tage.

¹⁾ Auffällig ist (s. Fig. 1 und 3 und Fußnote 1 zu S. 2483) die anfangs relativ hohe Zersetzungsgeschwindigkeit, welche auch Oxyd I aufweist, was den Anschein erweckt, Oxyd I sei seinerseits auch nicht einheitlich.

Siehe Figur 4. (Durch Natriumcarbonat wird Oxyd II nicht sofort zersetzt, wohl aber durch Natronlauge.)

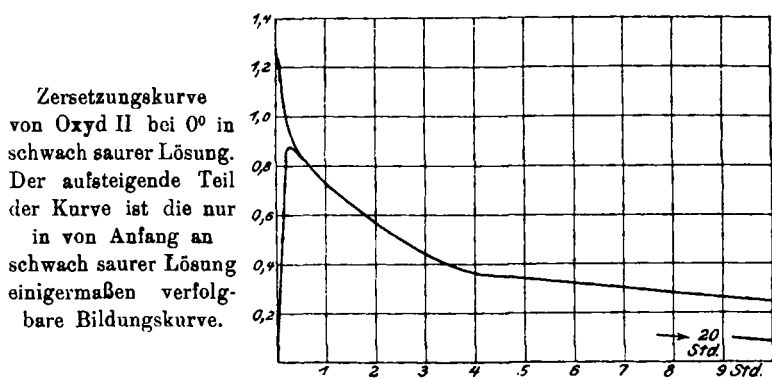


Fig. 4.

Gleichzeitig wurde auch die Menge der Chromsäure bestimmt. Im ersten Moment ist sie, wie bereits mitgeteilt, vollkommen Null und steigt dann rasch an. Während der tagelang dauernden Zersetzung von Oxyd II ist meist keine Zunahme an Chromsäure zu konstatieren. Der Gesamtoxydationswert nimmt also ab. Man könnte also annehmen, daß Oxyd II ähnlich wie Überchromsäure elementaren Sauerstoff abgibt. Hierbei können aber die geringsten Verunreinigungen des Wassers eine störende Rolle spielen. Wurde die Reaktion verfolgt in einem auf besondere Weise gereinigten Wasser, so war diese Abnahme geringer.

Es wurde sogar in den ersten Stunden eine kleine Zunahme des Gesamtoxydationswertes beobachtet, wie wenn noch eine nachträgliche Luftoxydation stattgefunden hätte. Erst nach gänzlichem Verschwinden von Oxyd II blieb der Oxydationswert vollkommen konstant — auch tagelang.

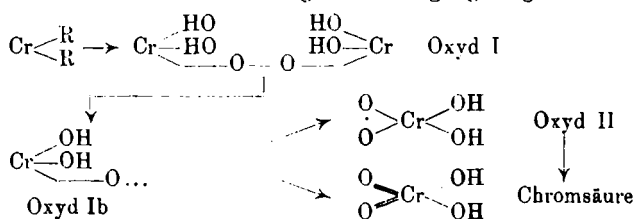
Die Verhältnisse der Bildung und Zersetzung von Oxyd II scheinen also recht komplex zu sein, so daß ich mir kein Urteil über diese Reaktionen zu bilden vermag.

Die Zersetzung von Oxyd II folgt streng einer monomolekularen Gleichung.

500 ccm Wasser wurden mit 2 ccm Chromosulfat versetzt und nach 1½ Minuten — während welcher Zeit sich Oxyd I ganz zersetzt hatte — mit wenig Schwefelsäure versetzt und in Hälften geteilt; die eine Hälfte sofort, die andre erst nach 90 Minuten in je 250 ccm Wasser von gleichem Säuregehalt gegossen. Hierauf wurden beide Portionen gleichzeitig mit Jodkalium versetzt und Oxyd II titriert. Gef. 0.8 und 0.8 ccm Thiosulfat. Darauf wurde in stark saurer Lösung die Chromsäure titriert. Gef. 2.3 und 2.3 ccm Thiosulfat.

Die Farbe von Oxyd II kann leider ebensowenig angegeben werden wie die Farbe von Oxyd I, da sie durch die Mischfarbe von Chromsäure und Chromsalzen verdeckt wird. Auch geht keines der beiden Oxyde mit intensiver Farbe in Äther.

Nun können wir auch mit aller Vorsicht an die Formulierung der beiden neuen Chromverbindungen und des hypothetischen Oxydes Ib herantreten: Oxyd I ist wahrscheinlich $\text{O}:\text{Cr}:\text{O}:\text{O}:\text{Cr}:\text{O}$; das Oxyd Ib könnte sein: $\text{O}:\text{Cr}:\text{O} \dots$, welche Annahme mit den Theorien von Wieland¹⁾ übereinstimmen würde. Eine freie Valenz bei einer Verbindung anzunehmen, die nur unendlich kurze Zeit beständig ist, bereitet keine Schwierigkeiten. Oxyd II schließlich könnte ein Isomeres der Chromsäure sein, da es in monomolekularer Reaktion in diese übergeht. Wir hätten dann für den ganzen Vorgang folgendes Bild:



Zusammenfassung.

1. In neutraler oder saurer Lösung liefern Chromosalze bei ihrer Autoxydation nicht nur Chromisalze, sondern auch Chromsäure.
2. Bei dieser Autoxydation treten sehr stark oxydierende Zwischenprodukte auf, welche entgegen der herrschenden Ansicht meßbare Zeit beständig sind.
3. Diese Verbindungen ließen sich getrennt titrieren. Sie wurden — ein recht unbeständiges Oxyd I und ein etwas beständigeres Oxyd II — in Lösung beschrieben. Außerdem mußte die Existenz eines nur unmeßbare Zeit beständigen hypothetischen Oxydes Ib angenommen werden.
4. Für keine dieser neuen Verbindungen konnten Formeln mit Sicherheit aufgestellt werden. Das erste Oxyd, welches bei der Autoxydation entsteht — wahrscheinlich das beschriebene Oxyd I —, ist von der Oxydationsstufe CrO_2 .

¹⁾ B. 44, 2550 [1911].