

HANS-LUDWIG KRAUSS und GERHARD GNATZ

## Über die Reaktion zwischen Chrom(III) und Chrom(VI) in wäßrigem Medium — Zur Existenz der Chromichromate

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 23. April 1959)

*Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt, zum  
70. Geburtstag gewidmet (H.-L.K.)*

Die Umsetzung von Chrom(III)-Ionen mit Chromat in wäßriger Lösung ergibt unter geeigneten Bedingungen Fällungen, in denen das Metall scheinbar die Oxydationszahl 4.5 bzw. 4 besitzt. Die analytische und magnetochemische Untersuchung zeigt, daß es sich dabei nicht, wie bisher angenommen, um Verbindendes Chrom(IV), sondern um Chromichromate der Zusammensetzung  $[\text{Cr}(\text{OH})_2][\text{HCrO}_4]$  bzw.  $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2[\text{CrO}_4]$  handelt.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen, die sich mit dem Auftreten 4-wertigen Chroms befaßten<sup>1)</sup>, wurde die Reaktion zwischen Chrom(III)- und Chrom(VI)-Verbindungen erneut bearbeitet.

$\text{Cr}^{3+}$ -Ionen reagieren im  $p_{\text{H}}$ -Fällungsbereich des  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  mit Chromationen zu braunen, amorphen Niederschlägen, die in vieler Hinsicht dem Chrom(III)-hydroxyd gleichen; unter anderem weisen sie die typischen Gelmerkmale, wie kontinuierlich wechselnden Wassergehalt und „Alterung“ auf. Diese Substanzen, deren Auftreten auch zum Nachweis von  $\text{CrO}_4^{2-}$  benutzt wird, sind in der Literatur teils als „Chromichromate“, teils als Chrom(IV)-oxydhydrate aufgeführt. Während die erste Formulierung vor allem durch einen Versuch von A. H. W. ATEN<sup>2)</sup> gestützt wird, der mit  $^{51}\text{Cr}$  nachwies, daß bei der Reaktion keine Synproportionierung zu einer gemeinsamen Zwischenwertigkeit eintritt, kam S. S. BHATNAGAR<sup>3)</sup> auf Grund magnetochemischer Untersuchungen zu dem Schluß, daß Chrom in diesen Substanzen 4-wertig sein müsse. Als dritte Möglichkeit wird schließlich verschiedentlich eine reine Adsorption des Chromations an  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -Gel diskutiert. Unsere Untersuchungen, bei denen auch die erwähnten Versuche von BHATNAGAR nachgeprüft wurden, befaßten sich

1. mit der Stöchiometrie der Reaktion  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$  in der Lösung;
2. mit der Stöchiometrie des Niederschlags
  - a) aus der homogenen Reaktion in Lösung,
  - b) aus der heterogenen Reaktion von  $\text{CrO}_4^{2-}$  mit  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ;
3. mit der magnetischen Untersuchung der Niederschläge;
4. mit Löseversuchen mit den Fällungen in wäßrigem oder wasserähnlichem System.

<sup>1)</sup> H. L. KRAUSS, Habilitationsschrift, im Manuskript.

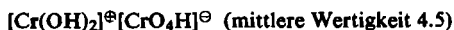
<sup>2)</sup> A. H. W. ATEN JR., H. STEINBERG, D. HEYMANN und FONTIJN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **72**, 94 [1953].

<sup>3)</sup> S. S. BHATNAGAR und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] **1938**, 1428; **1939**, 1433.

Als Vorversuch zur Klärung der stöchiometrischen Verhältnisse in Lösung wurden Chrom(III)-perchlorat- und  $\text{CrO}_3$ -Lösungen unter Messung der Leitfähigkeit gegeneinander „titriert“ (Perchlorat zur Vermeidung von Acido-Komplexen!). Nach rechnerischer Ausschaltung des durch  $p_{\text{H}}$ -Änderung bedingten Leitfähigkeits-Anteils ergab sich ein Leitfähigkeits-Minimum bei  $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+} = 1.08$ , unabhängig von der Wahl Titrator/Titrand sowie von der Konzentration der Lösung. (Die geringe Abweichung vom ganzzahligen Wert ist wohl auf das Vorliegen komplizierter Gleichgewichte der  $\text{Cr}^{6+}$ -Ionen zurückzuführen, die für diesen Vorversuch nicht berücksichtigt wurden.)

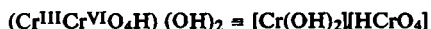
Hierauf wurde die Fällung eines Reaktionsproduktes aus  $\text{Cr}^{3+}$ - und  $\text{Cr}^{6+}$ -enthaltenden Lösungen durch Einstellung eines entsprechenden  $p_{\text{H}}$ -Wertes untersucht. Die Versuche wurden dabei so vorgenommen, daß  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ - und „ $\text{H}_2\text{CrO}_4$ “-Lösungen bekannter Konzentration in verschiedenen Verhältnissen gemischt und die resultierenden sauren Lösungen mit  $0.1\text{ }n$  NaOH titriert wurden. Bei zeitlich konstanter Geschwindigkeit des Laugezusatzes wurde der  $p_{\text{H}}$ -Wert in der Lösung potentiometrisch verfolgt und über einen Punktschreiber gegen die Zeit graphisch festgehalten. Das Wiedergabeverfahren erlaubte, auch kleine Neigungsänderungen der Kurve auf Grund des verschiedenen Abstands der Punkte in einfacher Weise zu erkennen. Mit Hilfe dieser Anordnung wurden die im Versuchsteil beschriebenen Titrations durchgeföhrt. Es ergibt sich, daß unabhängig vom angewandten Mischungsverhältnis  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$  jeweils  $1/3$  der Basizität des  $\text{Cr}^{3+}$ -Ions vom Chromat verbraucht wird.

Dies föhrt in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Leitfähigkeitstitation zunächst zu dem Schluß, daß nicht eine Adsorption von Chromat an  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , sondern eine stöchiometrisch definierte Reaktion stattfindet. Stellt man sich nun das  $\text{Cr}^{3+}$ -Ion zu  $1/3$  mit Chromat, zu  $2/3$  mit  $\text{OH}^-$  neutralisiert vor, so erhält man bei Annahme des einfachst möglichen Baues und ohne Berücksichtigung koordinativ gebundenen Hydratwassers für den in der Lösung vorliegenden Komplex die Formel



mit  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+} = 1$ , in Übereinstimmung mit der Leitfähigkeitstitation.

Die kürzlich erschienene Arbeit von E. L. KING und J. A. NEPTUNE<sup>4)</sup> bestätigt diesen Befund; die Autoren untersuchten optisch die Verhältnisse in wäßrigen Lösungen, die gleichzeitig  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  und  $\text{HClO}_4$  enthalten, und kamen auf Grund thermodynamischer Berechnungen zu dem Schluß, daß Komplexe mit dem Ion „ $(\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4\text{H})^{2+}$ “ vorliegen. „Neutralisiert“ man die von ihnen angegebene Formel, so erhält man den oben formulierten 1:1-Komplex:



Weiterhin wurde der bei der Reaktion entstehende Niederschlag analytisch untersucht. Dabei zeigte sich zunächst, daß das durch Abfiltrieren oder Zentrifugieren erhaltene Rohprodukt kein reproduzierbares Verhältnis  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$  aufweist, vielmehr in Einklang mit seiner gelartigen Beschaffenheit die in der Lösung vorhandenen Ionen in wechselnder Menge adsorptiv festhält. Erst nach gründlichem Auswaschen mit

4) J. Amer. chem. Soc. 77, 3186 [1955].

Wasser, wobei stets Chromat abgegeben wird, bekommt man Produkte mit definierbarem  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ -Verhältnis, das jetzt aber nicht, wie vorher in der Lösung, 1:1, sondern 2:1 beträgt, und zwar unabhängig vom Wassergehalt. Hier hat Cr also eine mittlere Wertigkeit von 4, was eine Formulierung als Chrom(IV)-oxyd,  $\text{CrO}_2 \cdot \text{aq}$ , ebenso zuläßt wie die eines Chromichromats entsprechend  $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2[\text{CrO}_4]$  (wiederum unter der Annahme eines möglichst einfachen Aufbaues und ohne Berücksichtigung koordinativ gebundenen Wassers), das aus dem obigen Primär-Produkt nach



in einfacher Weise entstanden sein könnte.

Die Verbindung ist röntgen-amorph; ein stöchiometrisch definierter Wassergehalt ließ sich bei verschiedenen Trocknungsverfahren nicht erhalten, was mit der Annahme einer Gelstruktur übereinstimmt.

Die Zusammensetzung entspricht den von BHATNAGAR<sup>3)</sup> aus  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -Suspension und  $\text{CrO}_3$ -Lösung erhaltenen Produkten, in denen nach seinen Messungen 4-wertiges Chrom vorliegen soll.

Bei der Nachprüfung dieses „heterogenen“ Verfahrens zeigte sich, daß reproduzierbare Ergebnisse nur dann erhalten werden können, wenn das Chromhydroxyd in äußerst feiner Verteilung zur Reaktion gebracht wird. Erwartungsgemäß zeigten die erhaltenen Produkte ein Verhältnis von  $2 \text{Cr}^{3+}:1 \text{Cr}^{6+}$ , jedoch — entgegen der Literatur-Angabe — keinen stöchiometrisch definierten Wassergehalt. Insbesondere ließ sich beim Verhältnis  $\text{CrO}_2/\text{H}_2\text{O} = 1$  (entspr.  $\text{H}_2\text{CrO}_3$ ) bei den verschiedensten Trocknungsverfahren kein Haltepunkt erkennen. Insgesamt erwiesen sich die Produkte aus der „heterogenen“ Reaktion als völlig identisch mit denen aus der obigen „homogenen“ Reaktion, auch bezüglich ihrer röntgen-amorphen Struktur.

Zur Feststellung der wahren Wertigkeit des Chroms wurden drei dieser Substanzen ausgewählt, deren Wassergehalt in der Nähe der Zusammensetzung  $\text{CrO}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$  lag, und ihre magnetische Suszeptibilität bestimmt<sup>5)</sup>. Im Mittel wurde ein Wert von  $p_{\text{eff}} = 3.15$  B. M. gefunden. Nach der Formel (für Übergangsmetalle mit „spin only“)

$$p_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)}$$

wobei  $n$  = Anzahl der ungepaarten Elektronen, und

$$p_{\text{eff}} = \mu/\mu_B$$

läßt sich für 4-wertiges Cr ( $n = 2$ ) ein Wert von

$$p_{\text{eff}} = 2.83$$

errechnen. Bei einer Fehlergrenze von  $\leq 3\%$  stimmt das experimentelle Ergebnis mit diesem Wert *nicht* überein. Nimmt man jedoch in den Verbindungen ein Gemisch von  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{6+}$  an, so erhält man mit

$$p_{\text{eff}} = \text{prop. } \sqrt{\chi} \quad (\chi \text{ ist additiv})$$

und  $n = 0$  für  $\text{Cr}^{6+}$   $n = 3$  für  $\text{Cr}^{3+}$

<sup>5)</sup> Die magnetischen Messungen wurden dank des Entgegenkommens von Herrn Prof. Dr. G. Joos am Physikalischen Institut der Techn. Hochschule München von Herrn cand. phys. E. RIEGER durchgeführt.

den Wert  $p_{\text{eff}} = 3.16$ , in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Damit ist entschieden, daß in den obigen Verbindungen kein echtes Chrom(IV)-oxyd vorliegt, sondern ein Chromichromat. Dies stimmt auch mit den erwähnten Versuchen mit radioaktiv markiertem Chrom überein. Es dürfte sich nach den obigen Überlegungen also um Substanzen der Formel  $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2[\text{CrO}_4]$  handeln, wobei das Ion  $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^\oplus$ , analog zu  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^\oplus$ , wohl richtiger  $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^\oplus$  zu formulieren wäre.

Die Frage der Existenzfähigkeit 4-wertigen Chroms in wäßrigem oder wasserähnlichem System war damit erneut aufgeworfen. Es wurden daher Versuche unternommen, um zu klären, ob Chromichromate, in denen 4-wertiges Cr stöchiometrisch präformiert ist, bei bestimmten Reaktionen Synproportionierung erleiden, und inwieweit Substanzen, die echtes  $\text{Cr}^{4\oplus}$  enthalten, in diesen Medien beständig sind, oder zum Chromichromat disproportionieren.

Zunächst wurden die oben aufgeführten Substanzen mit  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NaOH}$  in wäßriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen umgesetzt, ferner in der Schmelze mit  $\text{NaOH/KOH}$  und  $\text{HF} \cdot \text{KF}$ , sowie mit wasserfreiem Eisessig.

Die optische Analyse der erhaltenen Lösungen zeigte, daß in keinem Fall Synproportionierung eintritt. Speziell bei der Reaktion mit Eisessig erfolgte bei Raumtemperatur geringfügige Lösung zu  $\text{Cr}^{3\oplus}$ - und  $\text{Cr}^{6\oplus}$ -Ionen, bei längerem Erhitzen jedoch völlige Zersetzung unter Reduktion zum  $\text{Cr}^{3\oplus}$  und  $\text{CO}_2$ -Entwicklung.

Mit nach R. SCHOLDER und G. SPERKA<sup>6)</sup> hergestelltem Barium-orthochromat(IV), das magnetisch 4-wertiges Cr enthält, wurden die gleichen Löseversuche angestellt. Diese hatten mit geringen, wohl durch das Bariumion bedingten Abweichungen das gleiche Ergebnis wie oben für Chromichromat beschrieben; auch die grüne Lösung in Eisessig, in der SCHOLDER ein Chrom(IV)-acetat vermutete, enthält nur unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung zur 3-wertigen Stufe reduziertes Cr.

Es darf hier erwähnt werden, daß auch alle Versuche, polarographisch die Stufe des Chroms(IV) in wäßrigem Medium nachzuweisen, erfolglos waren.

Aus allen beschriebenen Versuchen darf geschlossen werden, daß die Stufe des Chroms(IV) in wäßrigem oder wasserähnlichem Medium nicht auftritt, sondern gegebenenfalls sofort zu Chrom(III) und Chrom(VI) disproportioniert.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. W. HIEBER danken wir für sein Interesse und die Unterstützung mit Institutsmitteln, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für eine Sachbeihilfe.

<sup>6)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 285, 49 [1956].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Darstellung von  $[Cr(OH)_2]_2CrO_4$ 

a) aus  $Cr^{3+}$ -Lösung: Aus einer Lösung von 50 g (0.19 Mol) grünem Chrom(III)-chlorid-hexahydrat in 500 ccm Wasser wird in der üblichen Weise mit  $NH_3$  Chrom(III)-hydroxyd ausgefällt und  $Cl^-$ - und  $NH_4^+$ -frei gewaschen. Zu einer Suspension dieses Produktes in 500 ccm Wasser gibt man 70 g 70-proz. Perchlorsäure ( $= 0.5$  Mol  $HClO_4$ ) und kocht 24 Stdn. unter Rückfluß, wobei eine äquivalente Menge des Hydroxyds in Lösung geht. Nach der Abtrennung des überschüss. Chromhydroxyds wird in der erhaltenen Chromperchlorat-Lösung Chrom gravimetrisch als  $Cr_2O_3$  bestimmt. Der Lösung wird nun in der Kälte langsam eine äquimolekulare Menge  $Na_2CrO_4$  in 300 ccm Wasser zugefügt. Die grüne Farbe des  $Cr^{3+}$  schlägt allmählich nach Braun um, und schließlich scheidet sich eine gelartige, dunkelbraune Masse ab, deren Menge nach 24 Stdn. nicht mehr wesentlich zunimmt. Man trennt den Niederschlag durch Zentrifugieren bei 3000 U/Min. von der – wahrscheinlich kolloidalen – Lösung ab und wäscht solange mit Wasser (jeweils durch Aufschlännen und erneutes Zentrifugieren), bis die überstehende Flüssigkeit farblos bleibt.

Die anschließende Trocknung des Produkts führt, gleichgültig unter welchen Bedingungen sie vorgenommen wird, zu einer praktisch kontinuierlichen Wasserabgabe. Der Wassergehalt muß demnach während des Trocknungsprozesses ständig analytisch geprüft werden, wenn man eine bestimmte Zusammensetzung erhalten will.

b) aus  $Cr(OH)_3 \cdot aq$ : Die ursprüngliche, von BHATNAGAR<sup>3)</sup> angegebene Arbeitsvorschrift mußte verschiedentlich abgeändert werden, um einen reproduzierbaren Reaktionsablauf zu gewährleisten. Folgendes Verfahren erwies sich als geeignet:

50 g  $Cr_2(SO_4)_3$  (0.13 Mol) werden in 500 ccm Wasser bei 50–60° gelöst und filtriert. Der auf Raumtemperatur abgekühlten Lösung werden 10 g Ammoniumchlorid, und weiterhin unter Rühren halbkonzentriertes Ammoniak in geringem Überschuß zugesetzt. Das ausgefallene Chromhydroxyd wird in einer großen Nutsche abgesaugt und mit lauwarmem Wasser  $NH_3$ -frei gewaschen. Zuletzt schlämmt man mit destilliertem Wasser auf und saugt die Suspension durch eine G2-Fritte, wodurch eine gleichmäßig feine Verteilung erreicht und gröbere Bestandteile zurückgehalten werden. Die erhaltene Aufschlammung wird nun unter kräftigem Rühren in eine etwa 5-proz. Chromsäurelösung, bereitet durch Auflösen von 13 g  $CrO_3$  p. a. (0.13 Mol) in 250 ccm Wasser, eingegossen; dabei färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun. Die Suspension wird gelegentlich durchgerührt und 12 Stdn. bei Raumtemperatur stehen gelassen; dann saugt man die klar überstehende, rotbraune Flüssigkeit vorsichtig von oben ab und zentrifugiert die verbleibende Aufschlammung bei 3000 U/Min. Der braune Bodensatz wird solange durch Aufschlännen mit dest. Wasser und erneutes Zentrifugieren gewaschen, bis die überstehende Flüssigkeit farblos bleibt.

Das Rohprodukt ist mit dem unter a) erhaltenen völlig identisch. Aus beiden Verfahren wurden bei Trockentemperaturen von 110–250° Produkte der Zusammensetzung  $CrO_2 \cdot 1.5 (H_2O)$  bis  $CrO_2 \cdot 0.3 (H_2O)$  gewonnen; das Verhältnis  $Cr^{III}/Cr^{VI}$  betrug dabei 2:1. Bei noch höherer Temperatur – ein Versuch wurde bei 300° durchgeführt – erfolgte langsame Reduktion des  $Cr^{6+}$  unter Sauerstoffabgabe.

Magnetische Messung bei 90°, 190°, 292°,  $H = 0-4500$  Gauß:

Chromichromate:  $CrO_2 \cdot 0.88 H_2O \ominus = -83 \pm 5^\circ$ ;  $\rho_{eff} = 3.09$  B. M.

$CrO_2 \cdot 1.00 H_2O \ominus = -76 \pm 2^\circ$ ;  $\rho_{eff} = 3.13$  B. M.

$CrO_2 \cdot 1.22 H_2O \ominus = -69 \pm 2^\circ$ ;  $\rho_{eff} = 3.21$  B. M.

Mittel 3.15 B. M.

### Anmerkung zur Chromanalyse

*Gesamtchrom* wurde gravimetrisch als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bestimmt. Die Einwaage der festen Substanz wurde dabei mit einigen Tropfen reinsten Glycerins zu einer dicken Suspension angeteigt und im Tiegelofen langsam auf  $1000^\circ$  erhitzt. Das Glycerin verhindert durch seine Viskosität das hartnäckige Verstäuben der Substanzen und besorgt bei höherer Temperatur zugleich die Reduktion des  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ -Anteils.

Die *Chrom(VI)-Bestimmung* wurde je nach Löslichkeit der Substanz in verschiedener Weise durchgeführt. Leicht lösliche Substanzen wurden unter  $\text{CO}_2$  in wäßrigem HJ aufgelöst und das ausgeschiedene Jod mit  $0.1\text{ }n$  Thiosulfat titriert. Fand auf diese Weise keine rasche Lösung statt, so wurde mit HJ im Bombenrohr aufgeschlossen.

### 2. Verhalten beim Lösen in wasserähnlichen Lösungsmitteln — Parallelversuche mit Bariumchromat(IV)

Da eine Bevorzugung eines stöchiometrisch definierten Wassergehalts im Verlauf der Trocknung nicht festgestellt werden konnte, wurden für die folgenden Versuche Produkte mit definierter, aber bezüglich des Wassergehalts willkürlicher Zusammensetzung verwendet:

Jeweils etwa 50 mg des Produkts  $\text{CrO}_2 \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O} \equiv [\text{Cr}(\text{OH})_2]_2[\text{CrO}_4] \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$  wurden mit einigen ccm der folgenden Reagenzien bei Raumtemperatur und in der Hitze digeriert:

$2n$  und konz. Salzsäure, konz. Schwefelsäure, 88-proz. Phosphorsäure, 70-proz. Perchlorsäure, konz. Salpetersäure, 30-proz. Fluorwasserstoffsäure, Eisessig, 5-proz. Natronlauge, ferner im Schmelzfluß mit  $\text{KF} \cdot \text{HF}$  und dem Eutektikum  $\text{NaOH/KOH}$ .

Die *Spektren* der erhaltenen Lösungen bzw. gelösten Schmelzen zeigten stets die Banden von  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  oder deren Summe. Im Falle der Lösung in Eisessig wird  $\text{Cr}^{6+}$  in der Hitze unter  $\text{CO}_2$ -Bildung reduziert;  $\text{CO}_2$  konnte in einem besonderen Versuch als  $\text{BaCO}_3$  nachgewiesen werden.

Zum Vergleich mit dem Verhalten einer echten  $\text{Cr}^{\text{IV}}$ -Verbindung wurden die gleichen Löseversuche mit nach SCHOLDER<sup>6)</sup> hergestelltem Bariumorthochromat(IV) angestellt. Dabei erhielten wir mit kleinen Abweichungen dieselben Ergebnisse, insbesondere auch im Falle der Lösung in Eisessig, was auf sofortige Disproportionierung hinweist. Die Spektren im sichtbaren und ultravioletten Gebiet wurden mit dem selbstregistrierenden Gerät Beckman DK 2 aufgenommen.

### 3. Konduktometrie und Potentiometrie im System Chrom(III)/Chrom(VI)

a) *Leitfähigkeitstitation*: Dieser Vorversuch zur Klärung der Stöchiometrie komplexer Chromichromate wurde mit dem Hochfrequenztitrimeter Typ HFT 30 der Fa. WTW, Weilheim/Obb., ausgeführt. Das Gerät arbeitet nach dem Kondensator-Prinzip ohne galvanischen Kontakt der Elektroden mit der Meßlösung; Fehler durch Elektrodenverschmutzung konnten dadurch vermieden werden. Die absolute Leitfähigkeit wurde am Beginn und Ende einer jeden Titration mit dem Leitfähigkeitsmeßgerät LBR (Fa. WTW, Weilheim/Obb.) gemessen. Da ein Teil der während der Titration auftretenden Änderung der Leitfähigkeit auf der  $p_{\text{H}}$ -Änderung, also auf dem Anteil der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen beruht, wurde jeweils in einem Parallelversuch der  $p_{\text{H}}$  während der Titration gemessen, die entsprechende Leitfähigkeit des  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ions aus einer Eichkurve (Verdünnungsreihe mit  $\text{HClO}_4$ ) entnommen und bei der Auswertung berücksichtigt.

Sämtliche Titrationen verliefen ähnlich, gleichgültig ob primär die  $\text{Cr}^{3+}$ - oder die  $\text{Cr}^{6+}$ -Lösung vorgelegt wurde. Es sei deshalb ein charakteristisches Beispiel herausgegriffen:

In die Meßzelle wurden 20 ccm einer  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung (4.438 mg Cr/ccm) eingefüllt und mit 95 ccm Wasser verdünnt, um den gesamten Raum zwischen den Kondensator-Flächen auszufüllen. Unter Rühren wurde eine  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Lösung (5.05 mg Cr/ccm) in Portionen von

1 ccm zugegeben. Die absolute Leitfähigkeit betrug am Anfang des Versuchs  $6.2 \cdot 10^{-3}$  S, am Ende  $5.07 \cdot 10^{-3}$  S. Nach der Ausschaltung des auf der  $p_H$ -Änderung beruhenden Leitfähigkeitsanteils wurde eine Kurve erhalten, die ein Minimum in der Nähe des Punktes 1:1 aufweist.

$$\begin{aligned} 20 \text{ ccm Cr}(\text{ClO}_4)_3 \text{ vorgelegt} &= 88.76 \text{ mg Cr}^{3\oplus} \\ 18.98 \text{ ccm Na}_2\text{CrO}_4 \text{ zugegeben} &= 95.80 \text{ mg Cr}^{6\oplus} \\ \text{Cr}^{6\oplus}/\text{Cr}^{3\oplus} &= 1,08 \end{aligned}$$

b) *Potentiometrische Titration* (s. Tabelle): Durch die Verwendung einer Mariotte'schen Flasche als Vorratsgefäß wird ermöglicht, den Quotienten  $\Delta p_H/\Delta \text{ccm}_{\text{zugelegt}}$  dem Betrag von  $\Delta p_H/\Delta t$  proportional zu setzen, was mit einer entsprechenden Eichung die direkte Verwendung eines mV/t-Schreibers möglich macht. Verwendet wurde das  $p_H$ -Meßgerät  $p_H 39$  der Fa. WTW, Weilheim/Obb., der Punktschreiber Record (Punktfolge 10 Sek., Papiervorschub 120 mm/Stde.) der gleichen Firma, und die Glaselektrode Ingold Typ HA/402. Jede Änderung der Kurvenneigung ließ sich dabei ohne weiteres in einer Abstandsänderung der Punkte erkennen.

Ergebnisse der potentiometrischen Titration

Nr.	ccm Cr <sup>3⊕</sup> -Lösung	ccm Cr <sup>6⊕</sup> -Lösung	ccm HClO <sub>4</sub> -Lösung	mm bis Äquiv.-P.	Verbr. d. HClO <sub>4</sub>	Verbr. f. Cr <sup>3⊕</sup> erw.	Diff.
1	—	—	1	9.5	0.0		
2	10	—	1	39.5	30.0		
3	—	10	1	9.4	0.0		
4	10	10	1	29.5	20.0	30.0	10.0
5	20	10	1	50.3	41.5	60.0	18.5
6	10	20	1	29.5	20.0	30.0	10.0
7	10	10	3	49.5	21.0	30.0	9.0