

Variaz A  
T 3

M. H. de Bose

**Separat-Abdruck**

aus

**Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik**

**für das Jahr 1905.**

Herausgegeben

von

**Hofrat Dr. Josef Maria Eder.**

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

---

M. H. de Bosc

## Ueber die Konstitution der Bichromate.

Von Prof. Dr. R. Abegg in Breslau.

Einer freundlichen Aufforderung des verehrten Herausgebers dieses Jahrbuches folgend, berichte ich nachstehend über die Ergebnisse einer Untersuchung, die ich mit Herrn Cox über die Konstitution der Chromatlösungen ausgeführt habe und die ausführlich in der „Zeitschr. f. phys. Chemie“ 48, S. 725 ff., 1904, erschien.

Wie bekannt, bildet sich aus neutralen Chromaten durch Zusatz von Chromsäure oder starken anderen Säuren Bichromat. Dieses Bichromat wird durch die gleichzeitig erfolgende Farbänderung von Gelb in Rot charakterisiert, und außerdem sind eine große Reihe von Bichromaten in kristallisierter Form als wohldefinierte Verbindungen von Chromat und  $CrO_3$  bekannt.

Die Lösungen dieser Bichromate, z. B. das bekannte Kaliumbichromat, sind jedoch nicht frei von ihren Komponenten, sondern enthalten nachweisbare Mengen derselben, wie sich daraus ersehen läßt, daß eine solche Lösung im stande ist, schwer lösliche Monochromate wie die des Baryums, Silbers u. s. w. niederzuschlagen. Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß bestimmte Mengen der Ionen  $CrO_4^{--}$ , den Bestandteilen des Niederschlages, vorhanden sind.

Es besteht also in den Lösungen offenbar ein Gleichgewicht zwischen den Konzentrationen Bichromat, Chromat und freier Chromsäure, und die Kenntnis der zahlenmäßigen Beziehung zwischen diesen Konzentrationen ist notwendig, um den Zustand aller Lösungen zu beschreiben, die Chromsäure und ihre Ionen enthält. Insbesondere läßt sich aus einer solchen Untersuchung eine Auskunft darüber gewinnen, ob die Chromsäure eine starke oder schwache Säure ist. Das letztere ist deshalb zu vermuten, weil die sogen. neutralen Monochromate basisch reagieren, wie es die Eigentümlichkeit hydrolytisch gespaltener Salze von schwachen Säuren ist. Die basische Reaktion könnte jedoch, wie von Ostwald hervorgehoben wurde, auch darauf beruhen, daß die Tendenz der freien Chromsäure, sich mit Monochromat zu Bichromat zu verbinden, so groß ist, daß selbst diejenigen minimalen Spuren freier Chromsäure dazu genügen würden, die aus ihren neutralen Salzen hydrolytisch abgespalten werden würde, selbst wenn sie eine starke Säure wäre.

Aus der Stellung des Chroms in der Reihe der Elemente erschien mir die letztere Auffassung weniger plausibel, denn die nächsten Verwandten des Chroms im periodischen System bilden sämtlich recht schwache Säuren.

Um das genannte Problem zu lösen, kam es darauf an, in der Lösung eines Bichromates von gegebener Konzentration eine der Molekelgattungen, entweder die Ionenmonochromat- oder Bichromat- oder die freie Chromsäure, quantitativ festzustellen. Dann war es unter Benutzung der Reaktionsgleichung

1 Monochromat + 1 Chromsäure = 1 Bichromat  
einfach, die mit dieser Menge im Gleichgewicht stehenden Quantitäten der beiden anderen Komponenten des Gleichgewichts zu berechnen.

Wie in allen solchen Fällen eines beweglichen Gleichgewichts war es natürlich nicht angängig, chemische Eingriffe in das System zu machen, wodurch sofort Verschiebungen in denjenigen Konzentrationen eintreten mußten, deren unveränderte Größen gesucht werden; sondern man war auf die Anwendung physikalischer, resp. physiko-chemischer Methoden angewiesen, von denen mehrere zur Lösung der Frage gangbar sind.

Der in unserer Untersuchung beschrittene Weg war folgender:

Es war von Cox festgestellt worden, daß Mercurichromat  $HgCrO_4$ , ein schwerlösliches rotes Salz, durch hydrolytische Spaltung in ein ebenfalls schwerlösliches basisches Salz von der Formel  $HgCrO_4 \cdot 2HgO$  übergeht, und die dabei abgespaltene freie Chromsäure in Lösung schiebt, bis sie eine bestimmte Konzentration (bei 25 Grad 0,456-, bei 50 Grad 0,706-molar) erreicht.

Das neutrale und basische Salz können nebeneinander nur in einer solchen Lösung unverändert bestehen bleiben, die die genannte Konzentration an freier Chromsäure besitzt. Bringt man ein Gemisch dieser beiden festen Salze in irgend eine Lösung, die ärmer an Chromsäure ist, so spaltet sich neutrales Salz so lange unter gleichzeitiger Abscheidung von basischem, bis die erforderliche Chromsäurekonzentration erreicht wird.

Ist andererseits die Lösung zu reich an Chromsäure, so verschluckt das vorhandene basische Salz den Ueberschuß und erzeugt neutrales, bis wiederum die Gleichgewichtskonzentration der freien Chromsäure erreicht ist. Ein solches Salzgemisch ist daher ein vorzügliches Mittel, um in einer Bichromatlösung zu erkennen, ob diese kritische Konzen-

tration an freier Chromsäure vorhanden ist, da sie dann gegen das hineingebrachte Quecksilberchromatgemisch indifferent sein würde und ihre Zusammensetzung nicht änderte. Wenn aber die Bichromatlösung weniger freie Chromsäure enthält, was in den meisten Fällen zutrifft, so wirkt sie in dem Sinne auf das Quecksilberchromatgemisch, daß sie ihm so viel Chromsäure entzieht, bis deren Gesamtkonzentration, d. h. die Summe der aus dem Bichromat und aus dem Quecksilbergemisch stammenden Säure den von letzterem geforderten Gleichgewichtswert ergibt. Die in einer solchen Lösung vorhandene (durch oxydimetrische Titration feststellbare) Chromsäure liefert nun alle gesuchten Daten, denn die freie Chromsäure ist gleich der mehrfach besprochenen Gleichgewichtskonzentration gegenüber dem Quecksilberchromatgemisch, und die Summe von Monochromat und Bichromat ist äquivalent dem angewandten Alkalisalz.

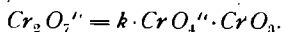
Die erforderlichen Versuche, bei denen Kaliumbichromat als Versuchsobjekt gewählt wurde, bestanden also einfach im Schütteln verschieden konzentrierter Lösung von Kaliumbichromat mit dem Gemisch von neutralem und basischem Quecksilberchromat und in der Feststellung der Chromat-Titeränderung, die durch Einbringen des Quecksilbersalzes bewirkt wurde.

Ich übergehe die Mitteilung der Zahlen, die a. a. O. nachgesehen werden können. Aus diesen findet sich, daß Bichromat zu einem sehr erheblichen Betrage in Monochromat und freie Chromsäure gespalten ist. Der Betrag dieser Spaltung hängt, wie nach dem Massenwirkungsgesetz notwendig, von der Konzentration des Bichromates ab und beträgt bereits in 1-mol. Lösung über 60 Prozent, in 0,1-mol. über 90 Prozent.

Die folgende kleine Tabelle enthält die für die Konzentration  $c$  gültigen Spaltungsgrade  $x$  in Prozenten:

$c = 1$	0,25	0,1	0,01	0,001
$x = 62$	83	91	99	100 Prozent.

Von der Temperatur zwischen 25 und 50 Grad ergab sich der Spaltungsgrad ziemlich wenig abhängig. Das Massenwirkungsgesetz erfordert, daß die Bichromatkonzentration dem Produkt der Konzentrationen von Monochromat und freier Chromsäure proportional ist oder in Gestalt einer mathematischen Formel, daß



Für die Größe dieser Konstanten  $k$  wurde aus den angestellten Versuchen der sehr einfache Betrag von fast genau 1

gefunden, mit dessen Hilfe die obige kleine Tabelle gefunden ist.

Aus diesen Ergebnissen und der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf den vorliegenden Fall ergibt sich auch für die Bildung der festen Bichromate ein wichtiger Anhaltspunkt. Da es nämlich notwendig ist, daß zur Abscheidung eines beliebigen festen Salzes das Produkt der Konzentrationen seiner Ionenbestandteile einen bestimmten Betrag, das Löslichkeitsprodukt, überschreitet, so muß man zur Abscheidung von Bichromat darauf halten, möglichst hohe Konzentrationen an Bichromationen  $Cr_2O_7$  zu erzielen, und dafür wiederum ist erforderlich, die freie Chromsäure auf möglichst hohe Konzentrationen zu bringen. Wenn man dies durch Zusatz einer fremden Säure zu einem Monochromat bewirkt, so verringert man jedoch gleichzeitig die Chromationen, deren Konzentration ebenfalls für die  $Cr_2O_7$ -Bildung wichtig ist, daher ist es am rationellsten, zu gesättigten Monochromatlösungen freie  $CrO_3$  zuzufügen.

Die Erfahrung gibt dieser Ueberlegung recht, wie auch neuerdings noch Versuche von Autenrieth gezeigt haben.

Auch für die Verwendung der Chromate zu photochemischen Zwecken können diese Betrachtungen möglicherweise brauchbar sein, z. B. dürfte es für die Gerbwirkung von Chromat auf Gelatine wahrscheinlich darauf ankommen, daß und wie viel freie Chromsäure in der Lösung vorhanden ist, da vermutlich deren Reduktion das gerbende Agens sein wird.

