

## Gleichgewichte im System: $\text{K}_2\text{O}—\text{CrO}_3—\text{H}_2\text{O}$ .

Von

J. KOPPEL und R. BLUMENTHAL.<sup>1</sup>

Mit 15 Figuren im Text.

Mit den gewöhnlichen sauren Salzen, die durch teilweisen Ersatz des ionisierbaren Wasserstoffs mehrbasischer Säuren durch Metalle oder durch Vereinigung einbasischer Säuren mit ihren Salzen entstehen, zeigen die Salze der „kondensierten Säuren“ oder „Polysäuren“ ihrer Zusammensetzung nach eine weitgehende Analogie, da sie entstanden gedacht werden können durch Anlagerung von Säureanhydriden an neutrale oder saure Salze. Wenn trotzdem bis heute zwischen beiden Verbindungsgruppen eine — allerdings in praxi nicht scharfe — Grenze gezogen wird, so ist dies dadurch zu begründen, daß alle sauren Salze in Lösung die Reaktionen des Anions der entsprechenden Neutralsalze zeigen, während die typischen Vertreter der Polysäuren individuelle Reaktionen aufweisen, die von den Reaktionen der an ihrem Aufbau beteiligten Anionen wesentlich abweichen.

Tatsächlich sind jedoch zwischen den beiden Grenzfällen alle möglichen Übergänge vorhanden und man kann deswegen die Ansicht vertreten, daß prinzipielle Unterschiede zwischen „sauren“ und „polysauren“ Salzen überhaupt nicht vorhanden seien, und die erwähnte Verschiedenheit nur durch den Grad der Komplexbildung in Lösung bedingt werde, wobei noch besonders zu berücksichtigen ist, daß der Nachweis der Komplexbildung durch die üblichen chemischen Reaktionen (Niederschläge) auf Schwierigkeiten stößt, weil er immer dann versagen muß, wenn die Spaltung der Komplexe mit verhältnismäßig großer Geschwindigkeit stattfindet, so daß das Eintreten

---

<sup>1</sup> Vergl. auch die Dissertation von R. BLUMENTHAL, Berlin 1906.

der chemischen Reaktionen des einfachen Anions noch durchaus nicht das Fehlen von Komplexen (Polysäureanionen) beweist. Ist nun diese Annahme der lediglich graduellen Verschiedenheit von sauren Salzen und polysauren Salzen richtig, so müssen auch für beide Gruppen die Bildungsverhältnisse analog sein, d. h. ebenso wie es — abgesehen von der Temperatur — lediglich von den Mengenverhältnissen der Komponenten abhängt, ob sich aus einer Lösung neutrales oder mehr oder weniger saures Salz abscheidet, müßten auch die relativen Konzentrationsverhältnisse der Lösungen der Komponenten dafür maßgebend sein, welche von den meist in großer Anzahl vorhandenen polysauren Salzen sich bildet, so zwar, daß mit zunehmendem relativen Säuregehalt der Lösungen immer säurereichere (stärker kondensierte) Produkte auskristallisieren.

In der Literatur über Polysäuren findet man nun zwar manche Andeutungen für ein solches Verhalten, aber die zahlreichen rein empirischen und ganz individuellen Vorschriften für die Darstellung der einzelnen Salze kondensierter Säuren lassen doch erkennen, daß man die angedeutete Analogie zwischen „sauren“ und „polysauren“ Salzen weder annahm noch auch experimentell aufgefunden hatte.

Eine systematische Untersuchung der Bildungsverhältnisse polysaurer Salze schien uns deswegen erwünscht und unsere Wahl fiel auf das System  $K_2O-CrO_3-H_2O$ , bei dem einfachere Verhältnisse als etwa bei den typischen kondensierten Säuren des Molybdäns und Wolframs zu erwarten waren.

Bei Beginn dieser Arbeit (Sommer-Semester 1904) lagen über ähnliche Gegenstände nur die Untersuchungen STORTENBEKERS<sup>1</sup> über das System  $K_2O-SO_3-H_2O$  und GROSCHEFFS<sup>2</sup> über die Formiate des Natriums, Kaliums und Ammoniums vor. Inzwischen ist unsere Kenntnis von den Gleichgewichten saurer Salze erheblich erweitert worden durch MEERBURGS Studien<sup>3</sup> über die Systeme  $K_2O-J_2O_5-H_2O$ ,  $Na_2O-J_2O_5-H_2O$ ,  $(NH_4)_2O-J_2O_5-H_2O$ , GROSCHEFFS<sup>4</sup> Bearbeitung der Gleichgewichte von  $K_2O-HNO_3-H_2O$  und  $(NH_4)_2O-HNO_3-H_2O$ , GUERTLERS<sup>5</sup> Untersuchungen an den Systemen  $BaO-$

---

<sup>1</sup> *Trav. chim. Pays-Bas* 21 (1902), 399.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 1783.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 324.

<sup>4</sup> *Z. anorg. Chem.* 40 (1904), 1.

<sup>5</sup> *Z. anorg. Chem.* 40 (1904), 337. GUERTLER hat binäre Systeme (Schmelzen) untersucht.

$B_2O_3$ ,  $SrO-B_2O_3$ ,  $CaO-B_2O_3$  und DUKELSKIS<sup>1</sup> Feststellung je einer Isotherme von  $K_2O-B_2O_3-H_2O$  und  $Na_2O-B_2O_3-H_2O$ .

Schließlich erschienen noch vor Abschluß dieser Untersuchung die für uns sehr wichtigen Arbeiten von SCHREINEMAKERS<sup>2</sup> über die Systeme  $K_2O-CrO_3-H_2O$ ;  $-Rb_2O-CrO_3-H_2O-$ ;  $Na_2O-CrO_3-H_2O-Li_2O-CrO_3-H_2O$ ;  $(NH_4)_2O-CrO_3-H_2O$ , die uns aber, trotzdem sie einen Teil unseres Arbeitsplanes bereits zur Ausführung gebracht hatten, nicht von dessen Fortsetzung abhielten, weil es unser Ziel hauptsächlich war, die Gleichgewichte eines Systemes für ein möglichst weites Temperaturgebiet zu bestimmen, während SCHREINEMAKERS bei den erwähnten Systemen die Isotherme nur für eine Temperatur (30°) festgestellt hatte, um das Verhalten der verschiedenen Alkalichromate kennen zu lernen.

In dem System  $K_2O-CrO_3-H_2O$  sind vier Verbindungen:  $K_2CrO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $K_2Cr_3O_{10}$  und  $K_2Cr_4O_{13}$  bekannt, von denen die beiden ersten besonders eingehend untersucht sind. Die Darstellungsmethoden und die Eigenschaften der Kaliumchromate, soweit sie hier von Interesse sind, finden sich in der oben erwähnten Dissertation zusammengestellt, sie sind auch ziemlich vollständig in den Handbüchern der anorganischen Chemie angeführt, so daß es sich erübrigt, sie hier nochmals wiederzugeben. In der Literatur fehlen jedoch alle Angaben über die Grenzen der Existenzgebiete der Chromate und es war deswegen die Aufgabe zu lösen, diese Grenzen in Abhängigkeit von der Temperatur festzustellen, d. h. die Zusammensetzung der Lösungen zu ermitteln, die mit den Chromaten im Gleichgewicht sind. Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe von Isothermen, sowie die Eisgrenze und Siedegrenze der Lösungen bestimmt. Da es sich hier um ein System aus 3 Komponenten handelt, so herrscht — bei gegebener Temperatur — vollständig heterogenes Gleichgewicht, wenn 3 Phasen — fest, Lösung, Dampf — vorhanden sind; während das System bei 4 Phasen invariant wird. Diese invarianten Punkte beanspruchten hier besonderes Interesse, weil sie — auf den Isothermen — die Lösungen angeben, neben

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 38.

<sup>2</sup> *Chem. Weekbl.* **1** (1904), 395 u. 837; **2** (1905), 211 u. 633 u. **3**, Nr. 11, zusammengefaßt in *Zeitschr. phys. Chem.* **55** (1906), 71. SCHREINEMAKERS Untersuchungen kamen uns erst sehr verspätet zur Kenntnis, da die erste derselben über Ammoniumchromate vom April 1904 im Chemischen Zentralblatt erst im Oktober 1905 referiert wurde.

denen 2 Chromate bestehen können, also die Grenzlösungen zwischen den verschiedenen Chromaten; sie wurden mit besonderer Sorgfalt festgestellt.

Wie im einzelnen zu erkennen ist, ob eine Lösung sich mit einem oder zwei festen Stoffen im Gleichgewicht befindet, ist aus der Phasenlehre allgemein bekannt, so daß wir auf diesen Punkt später nur in einzelnen Fällen einzugehen brauchen.

### Versuchsmethoden.

Für die Herstellung aller Präparate und Lösungen wurden die reinsten Handelsprodukte von Kaliumhydroxyd, Kaliumchromat, Kaliumbichromat und krystallisierter Chromsäure verwendet. Ein geringer Kohlensäuregehalt des Kaliumhydroxyds bedingte in den alkalischen Lösungen nur geringe Fehler. Ebenso konnte der Gehalt der krystallisierten Chromsäure von 1—3% Schwefelsäure und Sulfat vernachlässigt werden.

#### a) Löslichkeitsbestimmungen.

Es kamen zwei Verfahren zur Anwendung, die als „Einzelversuche“ und „Reihenversuche“ unterschieden werden sollen. Bei den „Einzelversuchen“ wurden die Ausgangsmaterialien in gewogenen Mengen in ein Gläschen mit eingeschliffenem Stopfen gebracht und bis zur Erreichung des Gleichgewichtes im Thermostaten geschüttelt. Bei den „Reihenversuchen“ wurde in einem größeren zylindrischen Glase durch Rühren mit einem mechanisch betriebenen Rührer eine größere Menge einer bestimmten gesättigten Lösung hergestellt und nun durch bestimmte Zusätze ( $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CrO}_3$ ) ihre Zusammensetzung nach der gewünschten Richtung geändert, wobei natürlich nach jedem Zusatz so lange gerührt wurde, bis Gleichgewicht eingetreten war.

Die „Einzelversuche“ haben den Vorzug, daß man die Beschickung genau kennt und deswegen — nach Analyse der Lösung — die Zusammensetzung des Bodenkörpers berechnen kann; sie sind auch zur schnellen Orientierung über den Verlauf der Löslichkeitskurven sehr geeignet. Die — ziemlich zeitraubenden — „Reihenversuche“ dagegen erlauben — wegen der Zusätze und Probenahme während des Versuches — eine dauernde rechnerische Kontrolle des Bodenkörpers nicht; sie sind aber für die systematische Feststellung der Gleichgewichtskurven von Wert, weil sie mit großer Sicherheit die invarianten Punkte erkennen und deren Lage bestimmen

lassen.<sup>1</sup> Außerdem lassen sich bei ihnen Übersättigungserscheinungen leichter vermeiden, weil der Versuch dauernd fortgesetzt wird.

Für die Entnahme der Analysenproben erwies sich ein der bekannten LUNGE-REYSchen Pipette nachgebildeter Apparat als sehr geeignet, der nebenstehend abgebildet ist (Fig. 1). Auf die Pipette

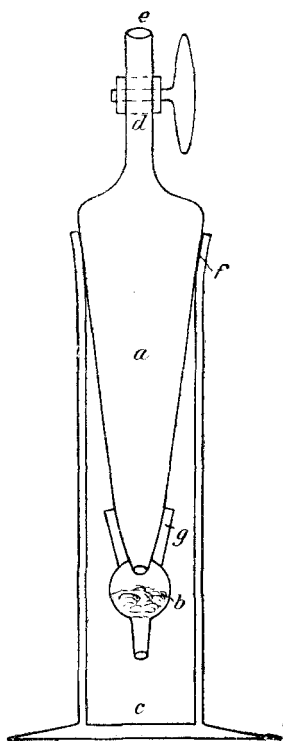


Fig. 1.

*a* ist eine Spitze *b* aufgeschliffen, die mit Glaswolle gefüllt wird. Durch Ansaugen bei *e* filtriert man die Lösung in *a* hinein, schließt sodann den Hahn *d*, entfernt *b* und setzt die Pipette in das gleichfalls aufgeschliffene Gefäß *c*, mit dem zusammen sie gewogen wird. Auf diese Weise wird die bei höheren Temperaturen sehr störende Wasserverdampfung sehr eingeschränkt und das sonst so lästige Auskrystallisieren fester Stoffe in der Pipette ist ohne jeden Nachteil, da ja der ganze Apparat gewogen wird und nicht wie sonst meistens die aus der Pipette auslaufende Flüssigkeit.

Zur Erzeugung eines konstanten Temperaturbades dienten bei 30° und 60° die bewährten OSTWALDSchen Thermoregulatoren mit Toluol. Das Bad wurde mit Paraffinöl bedeckt.

Bei 20° liefs man in den wie üblich betriebenen Thermostaten kaltes Wasser aus der Wasserleitung einfließen; durch einen Überlaufheber wurde das Niveau konstant gehalten. Ein Teil der in dem eintretenden kalten Wasser gelösten Gase scheidet sich bei der Erwärmung im Thermostaten ab und sammelt sich im oberen Teil des Überlaufhebers, so dafs an dieser Stelle oft die Wassersäule unterbrochen wird und der Heber dann nicht mehr arbeitet. Es ist deswegen zweckmäfsig im obersten Teile des Hebers eine gröfsere Kugel als Luftfang anzublasen.

Die Löslichkeitsbestimmungen bei 0° boten verschiedene Schwierigkeiten. Zunächst zeigten die bei gewöhnlicher Temperatur für die Einzelversuche bereiteten Lösungen hartnäckige Übersättigung, die

<sup>1</sup> Vergl. unten S. 241.

in den chromsäurereichen Lösungen — wegen der großen Lösungswärme von Chromtrioxyd — auch bei Anwendung von Eiswasser auftrat; diese Lösungen mußten deswegen aus Eis und Chromtrioxyd hergestellt werden. Sodann war auch ein dauerndes Schütteln der in Eis verpackten Gläser wegen der oft erforderlichen Erneuerung des Eises lästig. Deswegen wurde der größere Teil der Isotherme von  $0^{\circ}$  durch Reihenversuche festgestellt, wobei als Bad ein großes mit Eis gefülltes Dewargefäß diente, in dem nur einmal täglich das Eis erneuert zu werden brauchte.

#### b) Bestimmung der Eis- und Siedegrenze.

Die Bestimmung der Gefrierpunkte der Lösungen erfolgte in der bekannten Weise. Bis gegen  $-30^{\circ}$  wurde ein in  $\frac{1}{10}$  Grad geteiltes Quecksilberthermometer, bei tieferen Temperaturen ein Toluolthermometer verwendet, das durch Vergleich mit dem Quecksilberthermometer und Bestimmung der (bekannten) Temperatur des Gemisches aus fester Kohlensäure und Äther geeicht war.

Als Kältebad dienten bis  $-20^{\circ}$  Eis-Kochsalzgemische, bis  $-30^{\circ}$  Eis-Rhodanammongemische. Für tiefere Temperaturen wurde zur Kühlung feste Kohlensäure und schließlich flüssige Luft verwendet. Besonders in den letzteren Fällen mußte für sehr langsame Kühlung durch einen Luftmantel gesorgt werden. Die Probe zur Analyse wurde entnommen, wenn nur wenig Eis ausgeschieden war, um die Konzentration der unveränderten Lösung zu erhalten.

Für die Bestimmung der Siedepunkte diente der BECKMANNSCHE Apparat mit geeigneten Siedeflüssigkeiten. Die Entnahme der Proben aus den höchstkonzentrierten hochsiedenden Flüssigkeiten bereitete erhebliche Schwierigkeiten, so daß für die Siedekurve chromsäurereicher Lösungen nur angenäherte Werte erhalten werden konnten.

#### c) Analyse, Berechnung und graphische Darstellung.

Bei der großen Anzahl der zu untersuchenden Lösungen war die Gewichtsanalyse zu zeitraubend und es mußte deswegen eine geeignete maßanalytische Methode verwendet werden. Zu bestimmen war der Gesamtchromgehalt, sowie Säure- oder Alkalititer der Lösungen. Der erstere ist leicht und sehr sicher jodometrisch festzustellen; die Bestimmung der freien Chromsäure wurde zuerst auf verschiedenen Umwegen versucht, bis sich schließlich herausstellte,

dafs man freie Chromsäure nach einiger Übung unter Anwendung von Phenolphthalein sehr scharf mit carbonatfreiem Alkalihydroxyd titrieren kann. Auch alkalische chromathaltige Flüssigkeiten lassen sich direkt mit Schwefelsäure titrieren.

Aus den direkten Analysenwerten<sup>1</sup> wurde der Gehalt der Lösungen in Gewichtsprozenten  $K_2O$  und  $CrO_3$  berechnet; hieraus ergaben sich die von 100 g Wasser gelösten Gewichtsmengen  $K_2O$  und  $CrO_3$ , aus denen man schliesslich die von 100 Molen Wasser gelösten Mole  $K_2O$  und  $CrO_3$  fand.

Alle drei Berechnungsarten sind in die folgenden Tabellen aufgenommen; in der letzten Spalte sind die mit der betreffenden Lösung im Gleichgewicht stehenden Bodenkörper angegeben. Die Natur der Bodenkörper ergab sich entweder aus dem Aussehen oder durch direkte Analyse oder rechnerisch aus den angewandten Substanzmengen und der Zusammensetzung der Lösung.<sup>2</sup> Der letztere Weg führte in den sehr dunklen und konzentrierten chromsäurereichen Lösungen allein zum Ziel. Durch fetten Druck sind in den Tabellen diejenigen Lösungen hervorgehoben, die mit zwei Stoffen im Gleichgewicht sind, also — bei gegebener Temperatur — invarianten Punkten entsprechen und ferner diejenigen, in denen das Verhältnis  $K_2O:CrO_3$  ebensogrofs ist wie im Bodenkörper, und die demnach gesättigte Lösungen des letzteren in reinem Wasser darstellen.

Zur graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse sind nur die Werte verwendet, die Gewichtsprozente der Lösung an  $K_2O$  und  $CrO_3$  angeben; als Abszissen sind die  $CrO_3$ -werte, als Ordinaten die  $K_2O$ -werte gewählt; die besonderen Punkte der Isotherme sind mit Buchstaben bezeichnet, die den in Spalte 2 der Tabellen beige-fügten Buchstaben entsprechen.

### Versuchsergebnisse.

#### a) Die Isothermen.

Es wurden im System  $K_2O-CrO_3-H_2O$  die Isothermen von  $0^\circ$ ,  $30^\circ$  und  $60^\circ$  vollständig festgestellt, während von der Isotherme bei  $20^\circ$  nur ein Teil bestimmt ist. Sie sollen in der Reihenfolge besprochen werden, wie sie im Laufe der Untersuchung ermittelt wurden.

---

<sup>1</sup> Vergl. die Dissertation.

<sup>2</sup> Vergl. SCHREINEMAKERS, *Zeitschr. phys. Chem.* 55, 75.

### Die Isotherme von 30°.

Die folgende Tabelle 1 enthält die gefundenen Werte, welche in der Fig. 2 graphisch dargestellt sind.

Isotherme von 30° im System:  $K_2O-CrO_3-H_2O$ .

1 Nr.	2 Punkt der graph. Darst.	3 Zusammensetzung der gesättigten Lösungen 100 g Lösung enthalten		4 100 g Wasser lösen		5 100 Mole Wasser lösen		6 Feste Stoffe, die mit den Lösungen (Spalte 3, 4 u. 5) im Gleich- gewicht sind.
		$K_2O$ g	$CrO_3$ g	$K_2O$ g	$CrO_3$ g	$K_2O$ Mole	$CrO_3$ Mole	
1	<i>P</i>	46.8	—	87.93	—			$KOH.2H_2O$
2		26.89	0.94	37.25	1.30			$K_2CrO_4$
3		22.25	3.06	29.80	4.10			"
4		19.52	6.99	26.57	9.51			"
5		18.65	13.72	27.57	20.28			"
6		18.60	17.00	28.90	26.40			"
7		18.70	17.03	29.09	26.50			"
8	<i>B</i>	19.12	20.30	31.59	33.54	6.03	6.03	"
9	<i>C</i>	19.35	21.00	32.44	35.27	6.18	6.34	$K_2CrO_4 + K_2Cr_2O_7$
10		15.04	16.85	22.06	24.71			$K_2Cr_2O_7$
11		14.77	16.51	21.54	24.02			"
12		12.28	14.57	16.81	19.93			"
13		11.20	13.11	14.78	17.28			"
14	<i>D</i>	4.98	10.48	5.83	12.30	1.11	2.21	"
15		3.07	19.34	3.96	21.55			"
16		2.42	28.21	3.49	40.60			"
17		2.35	33.77	3.68	52.85			"
18		2.30	36.78	3.77	60.37			"
19		2.30	40.41	4.32	70.45			"
20	<i>E</i>	2.50	44.50	4.72	84.90	0.901	15.26	$K_2Cr_2O_7 + K_2Cr_3O_{10}$
21	<i>F</i>	2.25	49.95	4.90	104.71	0.897	18.82	$K_2Cr_3O_{10} + K_2Cr_4O_{13}$
22		1.35	53.39	2.98	117.95			$K_2Cr_4O_{13}$
23	<i>G</i>	0.69	62.81	1.89	171.8	0.361	30.89	$K_2Cr_4O_{13} + CrO_3$
24	<i>H</i>	—	62.52	—	166.8	—	29.99	$CrO_3$

Die Isotherme beginnt auf der Ordinatenachse mit dem Punkt *P*, der die Löslichkeit von Kaliumhydroxyd in Wasser darstellt. Dieser Punkt ist von PICKERING<sup>1</sup> bestimmt worden. In seiner Nähe muß der Punkt (*A*) liegen, der sowohl an  $KOH.2H_2O$  wie an  $K_2CrO_4$  gesättigt ist; auch dieser wurde wegen der experimentellen Schwierigkeiten nicht aufgesucht. Da der von uns bestimmte Punkt (Nr. 2)  $K_2CrO_4$  als Bodenkörper hat und SCHREINEMAKERS<sup>2</sup> bei noch höheren

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc. 63 (1893), 908.

<sup>2</sup> SCHREINEMAKERS, Zeitschr. phys. Chem. 55 (1906), 82.



Kaliumhydroxydgehalten denselben Bodenkörper fand, so ist bei 30° die Existenz eines dem basischen Natriumchromat  $\text{Na}_4\text{CrO}_5 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup> analogen Kaliumsalzes sehr unwahrscheinlich.

Während in sehr kaliumhydroxydreichen Lösungen nur geringe Mengen von Kaliumchromat vorhanden sind, steigt dessen Löslichkeit von etwa 21 ‰  $\text{K}_2\text{O}$  an abwärts sehr beträchtlich, während

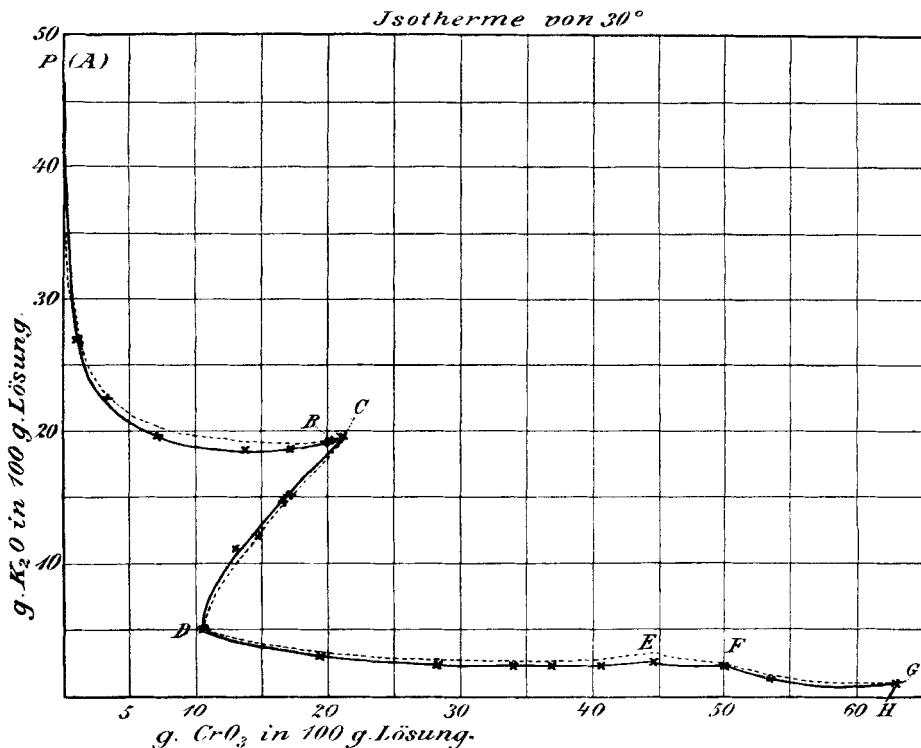


Fig. 2.

dann der Kaliumgehalt der Lösungen nur noch geringen Änderungen unterliegt. — Punkt B stellt die Löslichkeit von Kaliumchromat dar, d. h. die Lösung B enthält  $\text{K}_2\text{O}:\text{CrO}_3$  im Verhältnis 1:1. Bereits bei sehr geringer Steigerung des Chromsäuregehaltes — in Punkt C — beginnt dann Abscheidung von Kaliumbichromat; die Lösung ist hier also an  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  gesättigt und bei weiterem Chromsäurezusatz ändert sich die Zusammensetzung der Lösung so lange nicht, bis alles feste Kaliumchromat in Kalium-

<sup>1</sup> SCHREINEMAKERS, *Zeitschr. phys. Chem.* 55 (1960), 91.

bichromat verwandelt ist. Wird dann der Lösung weiter Chromsäure hinzugefügt, so sinkt — entsprechend dem Ast  $CD$  — nicht nur der Kaliumgehalt, sondern auffälligerweise auch der Chromsäuregehalt der Lösung, bis das Verhältnis  $K_2O:CrO_3=1:2$  erreicht ist, d. h. bis eine Lösung von Kaliumbichromat in reinem Wasser vorliegt. Die „Rückläufigkeit“ des Kurvenzweiges  $CD$ , also die Abnahme des Chromsäuregehaltes, erklärt sich in einfacher Weise aus dem sehr bedeutendem Löslichkeitsunterschied von Kaliumchromat und Kaliumbichromat und der erheblichen Tendenz zur Bildung der Bichromationen. In der Lösung von Kaliumchromat ( $B$ ) sind die Ionen  $2K^+$  und  $CrO_4^{2-}$  vorhanden; letztere verbrauchen fast alle zugesetzte  $CrO_3$  zur Bildung von  $Cr_2O_7^{2-}$ , so daß bei der hohen Konzentration von Kaliumionen das Löslichkeitsprodukt von  $K_2Cr_2O_7$  sehr bald erreicht ist (Punkt  $C$ ). Wird dann weiter  $CrO_3$  zugesetzt, so wird auch diese von den  $CrO_4^{2-}$ -Ionen in  $Cr_2O_7^{2-}$ -Ionen verwandelt, die jedoch, da das Löslichkeitsprodukt von  $K_2Cr_2O_7$  bereits überschritten ist, in Form von  $K_2Cr_2O_7$  auskristallisieren müssen. Für 1 Mol. zugesetzte Chromsäure würden also aus der Lösung 2 Mole  $CrO_3$  und 1 Mol  $K_2O$  entfernt, wenn nicht gleichzeitig durch Verschwinden von  $K$ -Ionen die zur Erreichung des Löslichkeitsproduktes von  $K_2Cr_2O_7$  erforderliche  $Cr_2O_7^{2-}$ -Konzentration steigen würde, so daß tatsächlich jenes Verhältnis nicht ganz erreicht wird.

Bei Zusatz von Chromsäure zu einer Lösung von Kaliumbichromat in Wasser (Punkt  $D$ ) findet nur geringe Verminderung des Kaliumgehaltes der Lösung statt, während die Konzentration der Chromsäure in Lösung sehr erheblich steigt, bis schließlich der Punkt  $E$  erreicht ist, in dem neben Kaliumbichromat auch Kaliumtrichromat auftritt. Daß tatsächlich neben der Lösung  $E$  beide Bodenkörper vorhanden sind, zeigte die Berechnung der Zusammensetzung des Bodenkörpers aus der angewandten Beschickung und der Analyse der Lösung.

Wenn in  $E$  durch Chromsäurezusatz alles Kaliumbichromat in Kaliumtrichromat verwandelt ist, so steigt wieder der Chromsäuregehalt der Lösung, bis bei  $F$  neben dem Trichromat auch Kaliumtetrachromat sich abscheidet. Das Existenzgebiet des Trichromats ist, wie die Zeichnung erkennen läßt, nur klein; die Endpunkte liegen nur um 6% Chromtrioxyd auseinander.

Von  $F$  an sinkt der Kaliumgehalt der Lösung bei Chromsäurezusatz etwas schneller als vorher, bis schließlich in  $G$  neben dem bis dahin stabilen Kaliumtetrachromat freie Chromsäure als Boden-

körper auftritt. Daß zwischen  $F$  und  $G$  nicht noch ein Kalium-pentachromat oder eine andere chromsäurereichere Verbindung vorhanden ist, deren Existenz bisweilen vermutet wurde, ergab sich aus zwei besonderen Versuchen, bei denen die Beschickungen so bemessen waren, daß einmal sicher festes Chromtrioxyd vorhanden blieb, während im zweiten Falle die freie Chromsäure nicht zur Umwandlung des gesamten Kaliumtetrachromats in Pentachromat ausreichte. Wäre also Pentachromat existenzfähig, so müßte die Zusammensetzung der entstehenden Lösungen verschieden sein, da einmal Pentachromat und  $\text{CrO}_3$ , das andere Mal Tetrachromat und Pentachromat am Boden läge; tatsächlich aber ergaben sich identische Lösungen der Zusammensetzung  $G$ , woraus die Nichtexistenz des Pentachromats bei  $30^\circ$  mit Sicherheit folgt.<sup>1</sup>

In  $G$  mündet auch der kleine Ast der Isotherme, der die an  $\text{CrO}_3$  gesättigten Lösungen (mit steigendem  $K$ -Gehalt) darstellt;  $H$  endlich entspricht der Löslichkeit der reinen Chromsäure.

Die Isotherme von  $30^\circ$  im System  $\text{K}_2\text{O} - \text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  ist bereits von SCHREINEMAKERS<sup>2</sup> bestimmt worden. Des Vergleiches wegen ist die von ihm festgestellte Linie — gestrichelt — in Fig. 2 aufgenommen. Im wesentlichen zeigen die beiden Bestimmungsreihen gute Übereinstimmung, wie sich auch aus der folgenden Zusammenstellung ergibt, die die „besonderen Punkte“ der Isotherme von  $30^\circ$  enthält.

Punkt der Isotherme	Zusammensetzung der Lösung: 100 g Lösung enthalten <sup>3</sup>			
	nach SCHREINEMAK. g $\text{K}_2\text{O}$	g $\text{CrO}_3$	nach K. und B. g $\text{K}_2\text{O}$	g $\text{CrO}_3$
$B$ (Löslichkeit von $\text{K}_2\text{CrO}_4$ )	19.07	20.29	19.12	20.30
$C$ (Sättigung an $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )	19.17	20.67	19.35	21.00
$D$ (Löslichkeit von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )	4.91	10.43	4.98	10.48
$E$ (Sättigung an $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ )	3.25	44.46	2.50	44.50
$F$ (Sättigung an $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10} + \text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ )	2.25	49.73	2.25	49.95
$G$ (Sättigung an $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13} + \text{CrO}_3$ )	0.56	63.14	0.69	62.81
$H$ (Löslichkeit von $\text{CrO}_3$ )	—	62.28	—	62.52

Eine verhältnismäßig große Abweichung im Kaliumwert findet sich bei  $E$ ; sie findet wohl darin ihre Erklärung, daß die kleinen Kaliumwerte als Differenz der großen Werte der Gesamtchrom-

<sup>1</sup> Die Zahlenbelege finden sich in der Dissertation von R. BLUMENTHAL.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 55 (1906), 82.

<sup>3</sup> Mittelwerte.

säure und der freien Chromsäure ermittelt sind. — Etwas auffällig ist auch die Abweichung der beiden Linien voneinander links von B, wo unsere Kurve bei ca. 12%  $\text{CrO}_3$  ein Minimum des Kaliumgehaltes zeigt, das SCHREINEMAKERS nicht fand. Da nun auch bei  $0^\circ$  und  $60^\circ$  ähnliche schwache Minima auftreten, so liegt kein Grund vor, an deren Realität zu zweifeln.

### Isotherme von $60^\circ$ .

Die Tabelle 2 enthält die Versuchsergebnisse bei  $60^\circ$ , die in der Fig. 3 graphisch dargestellt sind.

(S. Tabelle 2, S. 240.)

Die Löslichkeit des reinen Kaliumhydroxydes bei  $60^\circ$  (P) wurde aus den Zahlen von PICKERING interpoliert, der bei dieser Temperatur als Bodenkörper  $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  fand. Auch hier ist der sehr nahe bei P gelegene Punkt (A) der gleichzeitigen Sättigung an  $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  nicht bestimmt worden. Da ebensowenig wie bei  $30^\circ$

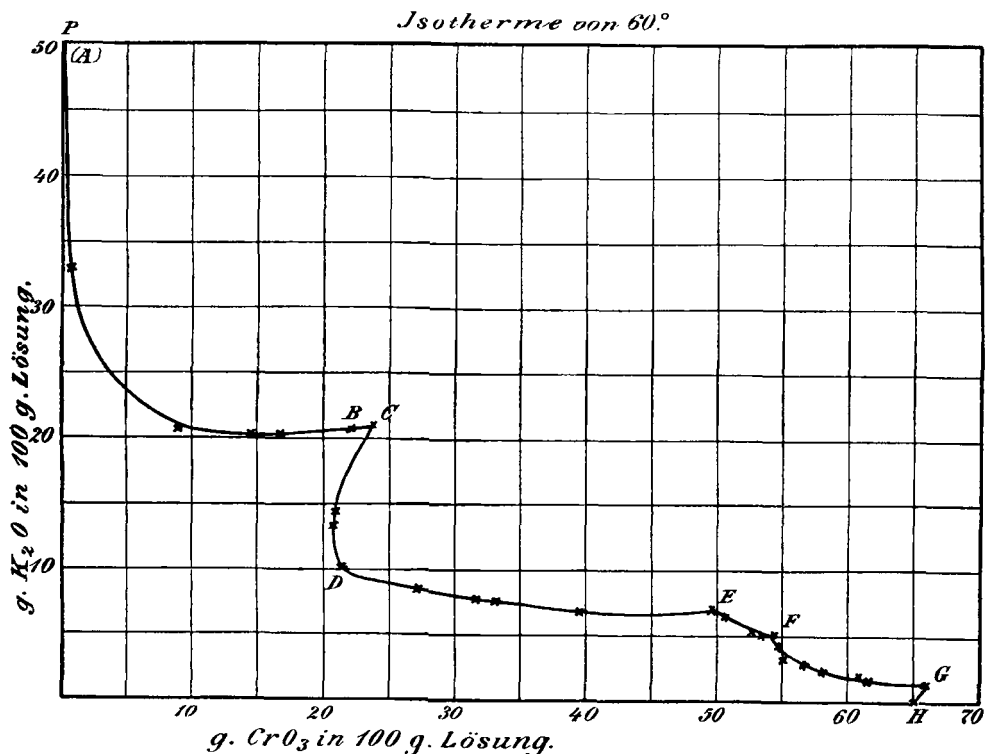


Fig. 3.

Isotherme von 60° im System:  $K_2O-CrO_3-H_2O$ .

1 Nr.	2 Punkt der graph. Darst.	3 Zusammensetzung 100 g Lösung enthalten		4 100 g Wasser lösen		5 100 Mole Wasser lösen		6 Feste Stoffe, die mit den Lösungen (Spalte 3, 4 u. 5) im Gleich- gewicht sind
		$K_2O$ g	$CrO_3$ g	$K_2O$ g	$CrO_3$ g	$K_2O$ Mole	$CrO_3$ Mole	
1	P	ca. 50	—	ca. 100	—	Mittelwerte		KOH.H <sub>2</sub> O
2		32.98	0.53	49.61	0.80			K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>
3		21.05	9.15	30.16	13.41			"
4		20.70	8.99	29.44	12.78			"
5		20.25	14.43	31.00	22.10			"
6		20.32	16.56	32.19	26.23			"
7	B	20.67	21.94	36.01	38.23	6.89	6.89	"
8		20.72	22.00	36.18	38.42			"
9	C	20.68	23.49	37.05	42.08	7.06	7.62	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
10		20.55	23.74	36.89	42.63			K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
11		14.53	20.82	22.45	32.20			"
12		13.36	20.93	20.33	31.85			"
13	D	10.01	21.24	14.55	30.89	2.79	5.57	"
14		10.01	21.24	14.55	30.89			"
15		8.39	26.95	12.98	41.68			"
16		7.65	31.49	12.57	51.75			"
17		7.54	32.92	12.67	55.29			"
18		6.86	39.64	12.82	74.09			"
19	E	7.06	49.84	16.37	115.63	3.13	20.79	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + K <sub>2</sub> Cr <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
20		6.51	50.40	14.76	116.98			K <sub>2</sub> Cr <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
21		5.33	52.70	12.70	125.52			"
22		5.49	52.79	13.16	126.53			"
23		5.06	53.42	12.20	128.65			"
24		5.12	53.58	12.39	129.74			"
25		5.30	53.70	12.93	130.98			"
26	F	5.01	54.09	12.25	132.25	2.34	23.78	K <sub>2</sub> Cr <sub>3</sub> O <sub>10</sub> + K <sub>2</sub> Cr <sub>4</sub> O <sub>13</sub>
27		4.06	54.73	9.86	132.81			K <sub>2</sub> Cr <sub>4</sub> O <sub>13</sub>
28		3.29	54.91	7.88	131.37			"
29		2.95	55.43	7.09	133.1			"
30		3.01	56.41	7.42	133.01			"
31		2.50	58.05	6.32	147.14			"
32		2.31	58.69	5.92	153.99			"
33		2.00	60.69	5.36	162.65			"
34		2.05	61.25	5.59	167.4			"
35		1.70	61.27	4.59	165.48			"
36		1.79	61.29	4.85	166.01			"
37		1.57	62.57	4.39	174.48			"
38	G	1.27	65.77	3.84	199.55	0.733	35.88	K <sub>2</sub> Cr <sub>4</sub> O <sub>13</sub> + CrO <sub>3</sub>
39	H	—	65.12	—	186.7	—	33.56	CrO <sub>3</sub>

eine Andeutung für die Existenz eines basischen Chromates vorhanden ist, so wurde angenommen, daß auch in den nicht untersuchten Lösungen mit mehr als 32 %  $K_2O$   $K_2CrO_4$  Bodenkörper bleibt, dessen Auftreten neben weniger alkalischen Lösungen sicher gestellt ist. Im ganzen ist die Linie der Lösungen mit  $K_2CrO_4$  als Bodenkörper bei 60°, gegen die entsprechende Linie bei 30° wenig verändert; nur die Entfernung des Punktes *C* (Sättigung an  $K_2CrO_4$  und  $K_2Cr_2O_7$ ) von *B* (Löslichkeit von  $K_2CrO_4$ ) ist merklich gewachsen.

Ziemlich auffällig hat dagegen der Isothermenast, dem Kaliumbichromat als Bodenkörper zugehört, sein Aussehen verändert, indem die starke „Rückläufigkeit“ von *CD* fast völlig verschwunden ist. Bedingt wird dies dadurch, daß sich bei 60° die Löslichkeiten von Kaliumchromat und Kaliumbichromat viel weniger unterscheiden als bei 30°.

100 g Wasser lösen bei 30°: 65.13 g  $K_2CrO_4$  und 18.13 g  $K_2Cr_2O_7$   
 100 g „ „ „ 60°: 74.60 g  $K_2CrO_4$  „ 46.10 g  $K_2Cr_2O_7$

Solange Kaliumbichromat über *D* hinaus Bodenkörper bleibt, ändert sich bei Chromsäurezusatz der Kaliumgehalt der Lösungen wenig; die Äste *EF* und *FG* dagegen, wo Kaliumtrichromat und Kaliumtetrachromat Bodenkörper sind, zeigen — im Vergleich mit der Isotherme von 30° — einen verhältnismäßig starken Abfall im Kaliumgehalt mit steigender Chromsäurekonzentration, während ihre Ausdehnung nur wenig verändert ist.

Für die genaue Feststellung der Punkte *G*, *F* und *E* war die Ausführung eines „Reihenversuches“ erforderlich. Es wurde zunächst aus Kaliumbichromat, Wasser und Chromsäure ein dem Punkte *G* entsprechendes System mit den Bodenkörpern  $K_2Cr_4O_{13}$  und  $CrO_3$  hergestellt, und dieses in bestimmten Zeiträumen mit je 2 g Kaliumbichromat versetzt; nach jedem Zusatz wurde bis zum Gleichgewicht gerührt und der Chromsäuregehalt der Lösung bestimmt. Wie bekannt, bleibt hierbei der Chromsäuregehalt der Lösung trotz Zusatzes von  $K_2Cr_2O_7$  konstant, solange zwei Bodenkörper vorhanden sind, während er sich ändert, wenn nur ein fester Stoff zugegen ist. Die Konstanz des Chromsäuregehaltes bei mehreren Zusätzen beweist also, daß eine mit zwei festen Stoffen im Gleichgewicht befindliche Lösung vorliegt, deren Zusammensetzung dann durch genaue Analyse festgestellt werden kann, während in den anderen Lösungen nur der Chromsäuregehalt vermittelt wurde.

Die bei diesem Versuch erhaltenen Werte sind in der Fig. 4 graphisch dargestellt; als Abszisse ist der Zusatz an Kaliumbichromat gewählt, während die Ordinate den Chromsäuregehalt der Lösungen darstellt.

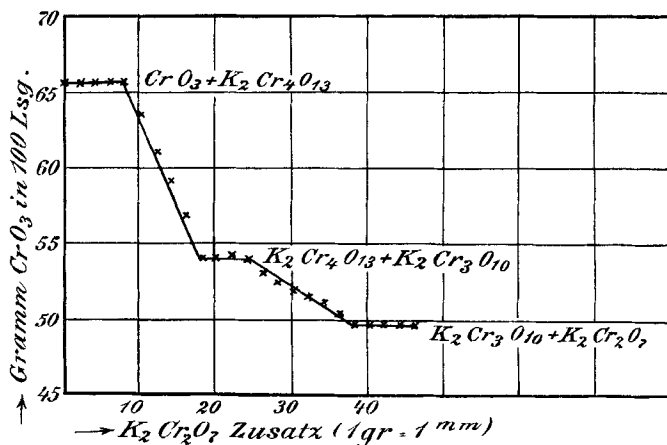


Fig. 4.

Es sind also durch die Horizontallinien die Chromsäurekonzentrationen der an zwei Stoffen gesättigten Lösungen festgestellt, wodurch die Lage der Punkte E, F und G genau zu ermitteln war.

#### Isotherme von 20°.

Die Feststellung der Isotherme von 60° hatte gezeigt, daß auch bei dieser Temperatur, ebenso wie bei 30°, Tri- und Tetrachromat neben Lösung bestehen können und es fragte sich nun, ob nach niederen Temperaturen die Stabilitätsverhältnisse eine wesentliche Verschiebung erfahren würden, ob also eines der bekannten Chromate verschwände oder ein neues aufträte. Da nun aber zunächst noch bei 0° erhebliche experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden waren, die oben bereits besprochen wurden, so sollten vorher noch einige orientierende Versuche bei 20° ausgeführt werden, um festzustellen, ob gegen 30° erhebliche Änderungen der Stabilitätsgebiete eintreten. Diese Versuche waren nur für die Tri- und Tetrachromate erforderlich, da das Verhalten der anderen Chromate bei niederen Temperaturen bekannt ist.

In derselben Weise wie bei 60° wurde ein „Reihenversuch“ ausgeführt, indem zu der an Kaliumtetrachromat und fester Chromsäure gesättigten Lösung in bestimmten Zeitintervallen je 2 g Kalium-

Tabelle 3.

Isotherme von 20° im System:  $K_2O-CrO_3-H_2O$ .

1 Nr.	2 Punkt der graph. Darst.	3 Zusammensetzung der gesättigten Lösungen 100 g Lösung enthalten		4 100 g Wasser lösen		5 100 Mole Wasser lösen		6 Feste Stoffe, die mit den gesättigten Lösg. (Spalte 3, 4 u. 5) im Gleichgewicht stehen
		$K_2O$ g	$CrO_3$ g	$K_2O$ g	$CrO_3$ g	$K_2O$ Mole	$CrO_3$ Mole	
1	E	2.21	42.92	4.03	78.21	0.77	14.17	$K_2Cr_2O_7 + K_2Cr_8O_{10}$
2		2.20	43.28	4.03	79.38			„
3		2.10	44.02	4.08	82.00			$K_2Cr_3O_{10}$
4		2.02	45.28	3.83	85.93			„
5		2.01	46.24	3.88	89.35			„
6	F	2.00	48.46	4.04	97.82	0.771	17.58	$K_2Cr_3O_{10} + K_2Cr_4O_{13}$
7		1.94	48.62	3.92	98.35	0.324	30.87	$K_2Cr_4O_{13}$
8		1.62	49.01	3.28	99.28			„
9	G	0.62	62.80	1.70	171.6			$K_2Cr_4O_{13} + CrO_3$

Isotherme von 20°.

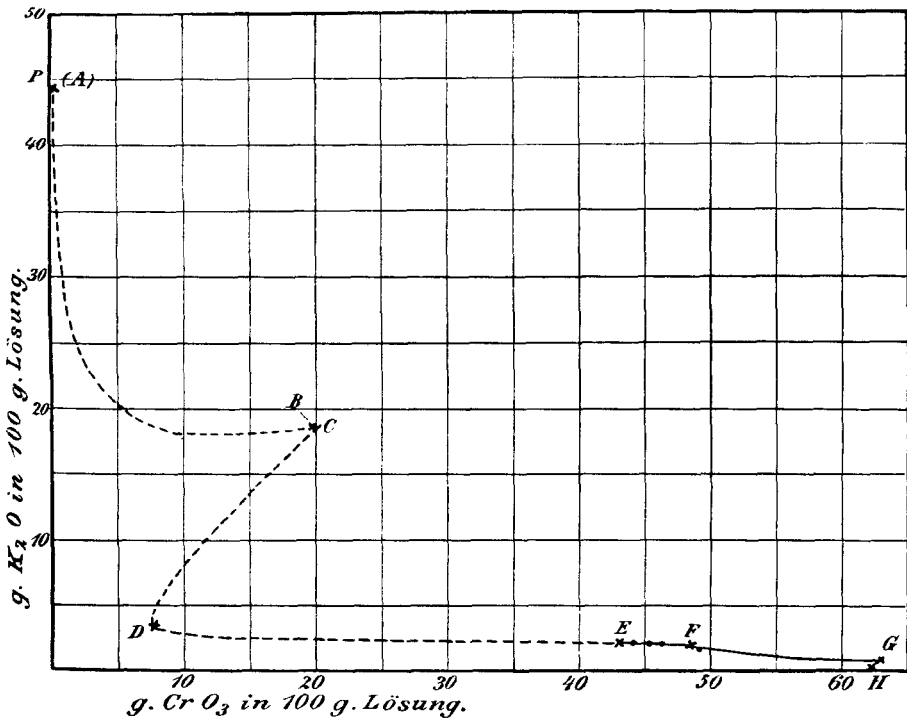


Fig. 5.



dichromat hinzugefügt und nach Erreichung des Gleichgewichtes die Zusammensetzung der Lösung ermittelt wurde. Aus den in der Tabelle 3 zusammengestellten Werten ergibt sich in bekannter Weise die Zusammensetzung der an zwei festen Stoffen gesättigten Lösungen. Es folgt aus diesen Versuchen, daß auch bei 20° Tri- und Tetrachromat stabil sind und daß die Größe ihrer Stabilitätsgebiete nur unwesentlich verändert ist, so daß keine Andeutung dafür vorhanden ist, daß eines dieser Chromate nach niederen Temperaturen verschwindet.

Die erhaltenen Resultate sind in Fig. 5 graphisch dargestellt; in die Figur sind auch einige ältere Löslichkeitsbestimmungen<sup>1</sup> von KOH, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mit aufgenommen und durch gestrichelte Linien (schematisch) zur vollständigen Isotherme von 20° ergänzt. Die Buchstaben entsprechen denen der anderen Isothermen, so daß eine weitere Erläuterung nicht erforderlich ist.

#### Isotherme von 0°.

Die Löslichkeitsbestimmungen bei 0° sind in der folgenden Tabelle 4 vereinigt und in Fig. 6 graphisch dargestellt.

(S. Tabelle 4, S. 245 u. 246.)

Für die Konstruktion der Figur sind nicht die sämtlichen in den chromreichen Lösungen bestimmten Punkte, die sehr nahe beieinander liegen, verwendet worden, um das Bild nicht unübersichtlich zu machen.

Die Löslichkeit von KOH.2H<sub>2</sub>O bei 0° ist den Bestimmungen von PICKERING entnommen. Der Kurvenast, zu dem K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> als Bodenkörper gehört (*ABC*) ist den analogen Stücken bei höheren Temperaturen sehr ähnlich. Die Punkte *B* (Löslichkeit von K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) und *C* (Lösung, gesättigt an K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) liegen noch näher beieinander als bei 30°. Die Bestimmung des letzteren Punktes bereitete erhebliche Schwierigkeiten, weil sich der sehr

<sup>1</sup> Es liegen folgende Angaben vor:

Boden- körper	100 g Wasser lösen	100 g Lösung enthalten		Autor
		g K <sub>2</sub> O	g CrO <sub>3</sub>	
KOH.2 H <sub>2</sub> O	79.7 g K <sub>2</sub> O	44.4	—	PICKERING, <i>J. Ch. Soc.</i> <b>63</b> (1893), 908.
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	62.9 g K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	18.74	19.91	ALLUARD, <i>Compt. rend.</i> <b>59</b> (1864), 500.
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	12.4 g K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3.54	7.50	Derselbe

Tabelle 4.

Isotherme von 0° im System:  $K_2O-CrO_3-H_2O$ .

1 Nr.	2 Punkt der graph. Darst.	3 Zusammensetzung der gesättigten Lösungen 100 g Lösung enthalten		4 100 g Wasser lösen		5 100 Mole Wasser lösen		6 Feste Stoffe, die mit den Lösungen (Spalte 3, 4 u. 5) im Gleich- gewichte stehen
		$K_2O$ g	$CrO_3$ g	$K_2O$ g	$CrO_3$ g	$K_2O$ Mole	$CrO_3$ Mole	
1	<i>P</i>	31.18	—	45.3	—			
2		26.06	0.54	35.50	0.74			$K_2CrO_4$
3		19.31	4.27	25.26	5.59			"
4		17.73	5.50	23.10	7.17			"
5		17.06	11.77	23.97	16.54			"
6		17.18	11.91	24.23	16.80			"
7	<i>B</i> {	17.62	18.71	27.69	29.40	5.285	5.285	"
8		17.63	18.72	27.70	29.41			"
9	<i>C</i> {	17.61	18.91	27.73	29.79	5.381	5.442	$K_2CrO_4 + K_2Cr_2O_7$
10		17.79	19.10	28.19	30.27			"
11		17.80	19.10	28.19	30.27			"
12		10.90	11.93	14.13	15.46			$K_2Cr_2O_7$
13		8.07	8.93	9.72	10.76			"
14		1.87	3.13	1.97	3.30			"
15	<i>D</i> {	1.41	3.00	1.48	3.14	0.282	0.564	"
16		1.42	3.01	1.49	3.15			"
17		0.97	3.94	1.02	4.14			"
18		0.78	22.38	1.02	29.13			"
19		1.02	38.83	1.70	64.55			"
20		1.26	40.10	2.15	68.38			"
21		1.36	40.41	2.34	69.78			"
22		1.22	41.70	2.13	73.06			"
23		1.28	41.75	2.25	73.29			"
24		1.40	42.10	2.48	74.51			"
25		1.23	42.11	2.17	74.32			"
26		1.33	42.16	2.31	74.87			"
27		1.31	42.28	2.32	74.95			"
28		1.38	42.48	2.32	75.68			"
29		1.40	42.68	2.50	76.32			"
30	<i>E</i> {	1.47	42.93	2.65	77.22	0.506	13.93	$K_2Cr_2O_7 + K_2Cr_3O_{10}$
31		1.47	42.95	2.65	77.28			"
32		1.47	43.09	2.65	77.73			"
33		1.25	44.52	2.30	81.79			$K_2Cr_3O_{10}$
34		1.27	44.95	2.36	83.57			"
35		1.18	45.84	2.23	86.52			"
36		1.17	46.84	2.25	90.07			"
37	<i>F</i> {	1.36	47.22	2.64	91.82	0.504	16.54	$K_2Cr_3O_{10} + K_2Cr_4O_{13}$
38		1.36	47.31	2.65	92.17			"
39		1.40	47.67	2.75	93.51			"

Tabelle 4 (Fortsetzung).

1 Nr.	2 Punkt der graph. Darst.	3 Zusammensetzung der gesättigten Lösungen 100 g Lösung enthalten		4 100 g Wasser lösen		5 100 Mole Wasser lösen		6 Feste Stoffe, die mit den Lösungen (Spalte 3, 4 u. 5) im Gleich- gewicht stehen
		K <sub>2</sub> O	CrO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CrO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CrO <sub>3</sub>	
		g	g	g	g	Mole	Mole	
40		1.24	48.23	2.44	94.83			K <sub>2</sub> Cr <sub>4</sub> O <sub>13</sub>
41		1.35	51.66	2.87	109.9			"
42		1.10	53.81	2.44	119.35			"
43		1.08	55.63	2.49	128.5			"
44		1.16	56.93	2.77	135.8			"
45		0.96	57.63	2.32	139.2			"
46		1.16	59.46	2.95	150.9			"
47		0.91	59.87	2.32	152.65			"
48		0.81	60.16	2.07	154.14			"
49		0.70	61.76	1.84	164.5			K <sub>2</sub> Cr <sub>4</sub> O <sub>13</sub> + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
50	G	0.62	61.77	1.65	164.2	0.323	28.93	"
51		0.57	61.78	1.48	164.1			"
52		0.67	61.86	1.79	165.1			"
53		—	61.51	—	—			CrO <sub>3</sub>
54	H	—	61.52	—	160.1	—	28.77	"
55		—	61.55	—				"
56		—	61.57	—				"

Isotherme von 0°.

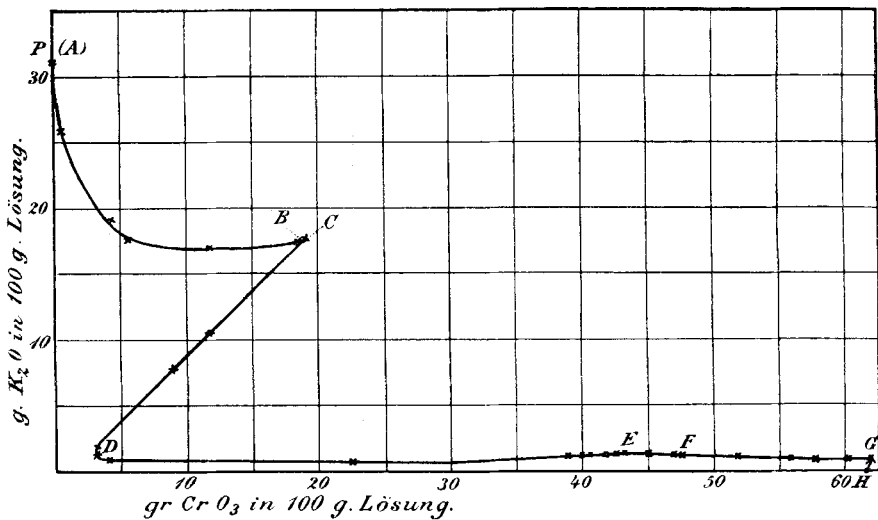


Fig. 6.

fein verteilte Bodenkörper nur langsam absetzte. — Wie zu erwarten, ist die „Rückläufigkeit“ des Kurvenstückes  $CD$  (Bodenkörper  $K_2Cr_2O_7$ ) noch deutlicher ausgeprägt, als bei  $30^\circ$ , da die Löslichkeitsunterschiede von Kaliumchromat und Kaliumbichromat mit abnehmender Temperatur erheblich wachsen.

Von  $D$  aus verläuft bei steigendem Chrmsäuregehalt die Isotherme fast wagerecht, d. h. der Kaliumgehalt der Lösungen unterliegt nur geringen Änderungen. Da es — wegen der unvermeidlichen Übersättigungserscheinungen — nicht möglich war, den Lauf der Isotherme durch Einzelversuche zu verfolgen, so wurden drei Reihenversuche ausgeführt, wie bereits oben beschrieben ist. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle 4 enthalten (Nr. 24 bis 56). Die Punkte  $E$ ,  $F$  und  $G$  waren wieder sehr deutlich daran zu erkennen, daß die Konzentration der Lösung bei Zusatz von Kaliumdichromat sich nicht änderte, wie die folgende Figur zeigt.

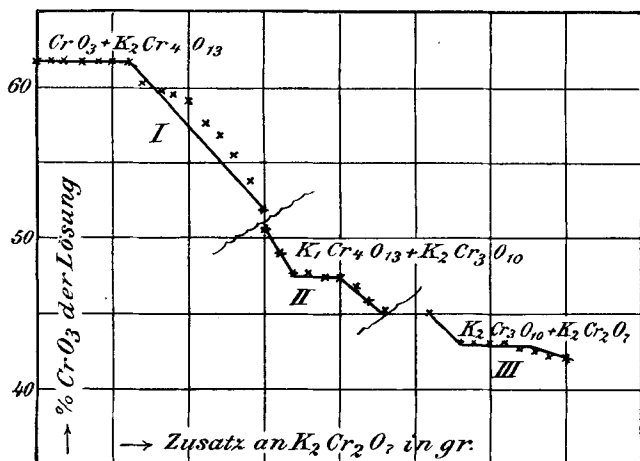


Fig. 7.

An den durch Schlangenlinien bezeichneten Stellen waren Unterbrechungen eingetreten, die aber ohne Bedeutung sind, da es ja wesentlich auf die Horizontalen ankommt. Die Abweichungen der Punkte auf dem absteigenden Teil von I von der geraden Linie sind dadurch bedingt, daß die Zusätze an Kaliumbichromat nicht genau gewogen waren.

Auffällig an der Isotherme von  $0^\circ$  ist, daß an den Punkten  $E$  und  $F$  fast gar kein Richtungswechsel zu bemerken ist, obwohl dort neue Bodenkörper auftreten.

Aus den Bestimmungen geht mit Sicherheit hervor, daß die bei  $30^{\circ}$  existierenden Chromate — auch bei  $0^{\circ}$  — stabil sind, und daß daneben keine anderen Verbindungen auftreten.

### b) Die kryohydratischen Linien.

Die Existenz von Lösungen im System  $K_2O-CrO_3-H_2O$  wird nach niederen Temperaturen hin begrenzt durch die Abscheidung von Eis und es war deswegen erforderlich, die „Eisgrenzen“ festzustellen. Kühlt man eine beliebige Lösung des Systemes hinreichend ab, so tritt im allgemeinen entweder als erster fester Stoff Eis auf oder aber ein Chromat, dem sich bei weiterer Abkühlung Eis und eventuell noch ein zweites Chromat beigesellt. Alle Systeme, die als festen Stoff nur Eis enthalten, stellen divariante Gleichgewichte dar, während bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Chromates die Gleichgewichte monovariant werden.

#### 1. Die divarianten Gleichgewichte.

Der Gesamtheit aller an Chromat ungesättigten Lösungen, die neben Eis auftreten können, entspricht eine Fläche — die Eisfläche — die einerseits begrenzt wird durch die soeben erwähnten Linien der monovarianten Gleichgewichte des Systemes  $K_2O-CrO_3-H_2O$ , andererseits durch die Linien der monovarianten Gleichgewichte (Eis-Lösung-Dampf) der binären Systeme  $KOH-H_2O$  und  $CrO_3-H_2O$ ; d. h. also durch die Gefrierpunktskurven der ungesättigten Lösungen von  $KOH$  oder  $CrO_3$  in Wasser.

Die Gefrierpunktlinie der Kaliumhydroxydlösungen ist von PICKERING<sup>1</sup> bestimmt worden, der die folgenden Zahlen fand:

100 g Lösung enthalten g $K_2O$	Gefrierpunkt der Lösung in $^{\circ}$
3.0	-2.2
15.4	-20.7
25.8	-65.2

Für die Gefrierpunktlinie der ungesättigten Chromtrioxydlösungen erhielten wir die folgenden Werte:

100 g Lösung enthalten g $CrO_3$	Gefrierpunkt der Lösung in $^{\circ}$
23.1	-6
28.6	-9.3
44.4	-24
50	-36
54.5	-51

<sup>1</sup> PICKERING, *Journ. Chem. Soc.* 63 (1893), 908.

Neuerdings haben auch JONES und BASSETT<sup>1</sup> die Gefrierpunkte der Chromsäurelösungen bestimmt, ihre Werte weichen aber von den unserigen, denen natürlich keine erhebliche Genauigkeit zukommt, aus unbekannten Gründen wesentlich ab.

Zur weiteren Charakteristik der Eisfläche sind noch einige Gefrierpunkte von Kaliumchromatlösungen festgestellt worden:

100 g Wasser enthalten gelöst g $K_2CrO_4$	Gefrierpunkte der Lösung in °
4.53	—0.99
6.12	—1.2
26.99	—4.3
31.33	—5.7
42.04	—7.12
52.41	—10.35
54.57	—11.37 (kryohydr. Temp.)

Diese Werte stimmen mit den älteren Messungen von DE COPPET<sup>2</sup> und RÜDORFF<sup>3</sup> ziemlich gut überein.

Weitere Punkte in der Eisfläche sind nicht bestimmt worden, da ihre genaue Lage in dem behandelten Falle nur untergeordnetes Interesse besitzt.

## 2. Die monovarianten Gleichgewichte.

Wichtiger war es, die Grenze der Eisfläche gegen die Chromatflächen (vgl. weiter unten), d. h. also die Linien der monovarianten Gleichgewichte (Chromat—Eis—Lösung—Dampf) zu bestimmen. Auch hier wurden, wie bei den Löslichkeitsbestimmungen, die schwierig zu untersuchenden sehr kaliumhydroxyreichen Lösungen fortgelassen, zumal da es auch PICKERING nicht gelungen war, den kryohydratischen Punkt von Kaliumhydroxyd zu finden. Wie die Tabelle 5 zeigt, begannen die Versuche mit alkalischen Lösungen, deren Bodenkörper Kaliumchromat ist. Vom kryohydratischen Punkte der reinen Kaliumbichromatlösung an wurden die Gefrierpunkte durch einen „Reihenversuch“ bestimmt, indem zu einer gesättigten Lösung mit Kaliumbichromat als Bodenkörper je 1—2 g Chromsäure hinzugefügt, dann der Gefrierpunkt und die Zusammensetzung der Lösung bestimmt wurden. Hierdurch war es möglich, das Auf-

<sup>1</sup> JONES und BASSETT, *Amer. Chem. Journ.* **34** (1905), 4.

<sup>2</sup> *Ann. chim. phys.* [4] **25** (1872), 536 und *Zeitschr. phys. Chem.* **22** (1897), 239.

<sup>3</sup> *Pogg. Ann.* **145** (1872), 611.

Tabelle 5.  
Kryohydratische Punkte im System:  $K_2O-CrO_3-H_2O$ .

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	Punkt der graphischen Darstellung	Temp. der Eisabscheidung = Temp. d. Gleichgew. der Lösungen mit Eis	100 g Lösung enthalten $K_2O$ g $CrO_3$	Zusammensetzung der Lösungen auf 100 g Wasser sind gelöst g $K_2O$ g $CrO_3$	In 100 Moln Wasser sind gelöst Mol $K_2O$ Mol $CrO_3$	Feste Stoffe, die bei d. Gleichgewichtstemp. (Sp. 3) mit den Lösgg. (Sp. 4, 5 u. 6) u. Eis im Gleichgewicht sind
1		-25°	20.0	26.92	7.65	$K_2CrO_4$
2		-13	17.52	25.54	20.25	"
3	B	-11.37	17.12	26.47	28.10	$K_2CrO_4$ (Kryop. d. r. $K_2CrO_4$ -L.)
4	C	-11.50	17.18	26.55	27.99	$K_2CrO_4 + K_2Cr_2O_7$
5		-5.00	8.27	9.88	9.57	$K_2Cr_2O_7$
6	D	-0.63	1.38	1.44	3.06	$K_2Cr_2O_7$ (Kryop. der reinen
7		-1.78	—	—	—	" $[K_2Cr_2O_7$ -Lsg.)
8		-5.5	—	—	—	"
9		-6.43	0.48	0.58	20.97	"
10		-10.25	0.45	0.59	31.12	"
11		-13.22	—	—	—	"
12		-13.25	—	—	—	"
13		-14.50	—	—	—	"
14		-22.10	—	—	—	"
15		-22.11	0.47	0.74	57.02	"
16		-26.77	0.88	1.48	67.26	"
17		-30.35	—	—	—	"
18	E	-30.40	—	42.50	—	$K_2Cr_2O_7 + K_2Cr_3O_{10}$
19		-30.00	1.18	42.51	—	"
20		-30.00	—	42.07	0.40	"
21		-34.01	0.95	43.45	78.15	"
22	F	-39.00	0.79	45.69	—	$K_2Cr_3O_{10}$
23		-39.00	—	45.62	0.28	$K_2Cr_3O_{10} + K_2Cr_4O_{18}$
24		-49	—	—	—	"
25		-61.5	0.61	53.57	116.9	$K_2Cr_4O_{18}$

<sup>1</sup> Die Gehalte der Lösungen an  $K_2O$  sind nicht bekannt.

treten eines neuen Bodenkörpers mit Sicherheit festzustellen, weil in dem Punkte, wo das

chromsäurereichere Produkt auftritt, ein erneuter Chromsäurezusatz den Gefrierpunkt der Lösung nicht ändert, indem die hinzugefügte Chromsäure in den Bodenkörper übergeht. Dies Verhalten zeigte sich auch an den Punkten, wo die Lösung gleichzeitig an  $K_2Cr_2O_7$  und  $K_2Cr_2O_{10}$  oder  $K_2Cr_3O_{10}$  und  $K_2Cr_4O_{13}$  gesättigt ist (Nr. 17—20 und Nr. 22 u. 23). — Es ist zu bemerken, daß bei den Versuchen 24 und 25 der Tabelle nicht durch einmaligen Chromsäurezusatz die erheblichen Konzentrationsänderungen bewirkt wurden. Vielmehr fügten wir die Chromsäure in kleineren Anteilen hinzu, beobachteten die dadurch bewirkte Temperaturerniedrigung, analysierten die Lösung, jedoch nur bei den angegebenen Temperaturen. Durch dies Verfahren liefs sich — ohne daß die Anzahl der Analysen unnötig vergrößert wurde —

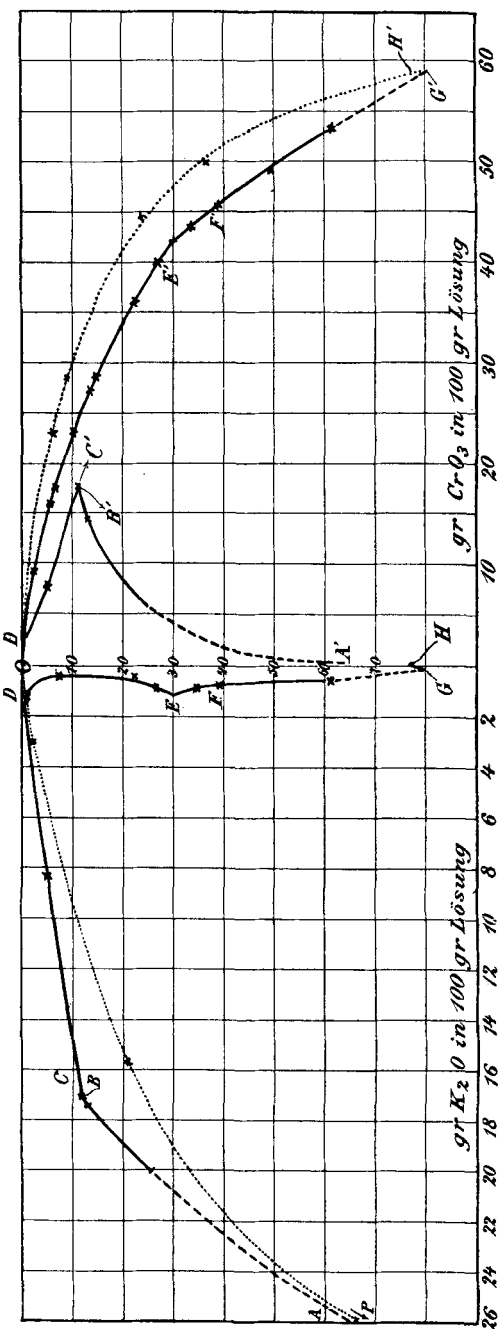


Fig. 8. Die kryohydratischen Linien.



gleichzeitig feststellen, daß zwischen  $-39^{\circ}$  und  $-61.5^{\circ}$  invariante Punkte nicht mehr vorhanden sind.

Eine weitere Verfolgung der kryohydratischen Kurve nach tieferen Temperaturen scheiterte hier, wie bei den reinen Chromsäurelösungen an dem eigenartigen Verhalten der chromsäurereichen Gemische bei sehr tiefen Temperaturen. Die Viskosität dieser Lösungen nimmt unterhalb  $-60^{\circ}$  stark zu, so daß bei weiterer Abkühlung ein kontinuierlicher Übergang in den amorphen festen Zustand eintritt, und die Krystallisation von Chromtrioxyd oder Eis auch beim Impfen mit diesen Substanzen ausbleibt. Bei ca.  $-80^{\circ}$  haben die hochkonzentrierten Chromsäurelösungen eine gummiartige Konsistenz; in flüssiger Luft werden sie steinhart und beim allmählichen Erwärmen gehen sie dann wieder durch alle Grade der Viskosität in eine wirkliche Flüssigkeit über. Aus diesem Grunde war es nicht möglich, den kryohydratischen Punkt der reinen Chromsäure oder der kaliumhaltigen Lösungen festzustellen. Eine — allerdings weitgehende — graphische Extrapolation der kryohydratischen Linien und der Löslichkeitslinie der Chromsäure (vgl. Fig. 237) zeigt, daß die kryohydratischen Temperaturen der an Chromsäure und an Chromsäure neben Kaliumtetrachromat gesättigten Lösungen etwa bei  $-80^{\circ}$  liegen müssen. Dieser Temperatur entspricht ein Chromsäuregehalt von 59 g  $\text{CrO}_3$  in 100 g Lösung (144 g  $\text{CrO}_3$  auf 100 g Wasser oder 26 Molen  $\text{CrO}_3$  in 100 Molen Wasser).

Die kryohydratischen Punkte der an Chromsäure und der an Chromsäure und Kaliumtetrachromat gesättigten Lösungen liegen jedenfalls sehr nahe beieinander, da mit steigendem Chromsäuregehalt und abnehmender Temperatur der Kaliumgehalt der Lösungen immer geringer wird und bereits bei ca.  $-60^{\circ}$  nur noch 0.61 g  $\text{K}_2\text{O}$  in 100 g Lösung beträgt.

Für die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse aus Tabelle 5 (Fig. 8) wurde die Methode gewählt, die zur Veranschaulichung der Löslichkeitsverhältnisse von Doppelsalzen gebräuchlich ist.<sup>1</sup> Die Vertikale ist als Temperaturachse gewählt, das rechte Zeichenfeld stellt die Chromsäurekonzentrationen, das linke die Kaliumoxydkonzentrationen der mit Eis und einem (oder zwei) Chromaten im Gleichgewicht befindlichen Lösungen dar. Am anschaulichsten wird die Darstellung, wenn man die beiden Zeichenfelder rechts und links von der Vertikalachse als Projektionen der räumlichen Darstellung der Gleichgewichte im System  $\text{K}_2\text{O} - \text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

<sup>1</sup> Vergl. z. B. J. KOPPEL, *Zeitschr. phys. Chem.* 52, 385.

(siehe S. 255) betrachtet. Sind die drei Achsen der räumlichen Darstellung: Temperatur— $\text{CrO}_3$ -Konzentration— $\text{K}_2\text{O}$ -Konzentration, so ist das rechte Zeichenfeld die Projektion des räumlichen Gebildes auf die Temperatur-Chromsäure-Ebene, das linke die entsprechende Projektion auf die Temperatur-Kaliumoxyd-Ebene. Mit Rücksicht auf die zum Teil sehr kleinen Kaliumkonzentrationen in den Lösungen wurde auf dem linken Zeichenfeld der Maßstab 2.5 mal so groß gewählt, wie auf der rechten Seite, genau wie auf der Übersichtsfigur (S. 161). In die Fig. 8 sind zum Vergleich zunächst (punktiert) eingetragen die Gefrierpunktlinien der reinen Chromsäurelösungen OH und der reinen Kaliumhydroxylösungen OP, die den Kaliumchromatlösungen entsprechende Gefrierpunktlinie ist fortgelassen, um die Übersicht nicht zu stören. Sie geht von  $O$  nach  $B$  und von  $O$  nach  $B'$  (vergl. unten). Den monovarianten Gleichgewichten des Systemes  $\text{K}_2\text{O}—\text{CrO}_3—\text{H}_2\text{O}$  entspricht je eine Kurve des rechten und des linken Zeichenfeldes, die mit den gleichen Buchstaben (unterschieden durch einen Index) bezeichnet sind. Von  $A$  bis  $C$  ( $A'—C'$ ) ist Kaliumchromat neben Eis Bodenkörper. Auf dieser Linie liegt ganz in der Nähe von  $C$  ( $C'$ ) und praktisch mit diesem Punkt zusammenfallend der kryohydratische Punkt von Kaliumchromat  $B(B')$ . In dem invarianten Punkt  $C(C')$  ist Kaliumbichromat neben Kaliumchromat und Eis Bodenkörper. Von hier geht — bei zunehmendem Chromsäuregehalt des Systems — die kryohydratische Linie  $CDE$  ( $C'D'E'$ ) aus, auf der Bichromat neben Eis Bodenkörper ist;  $D(D')$  ist der kryohydratische Punkt der reinen Kaliumbichromatlösung. In  $E(E')$  tritt neben Kaliumbichromat und Eis Kaliumtrichromat auf, das bis  $F(F')$  allein (neben Eis) Bodenkörper bleibt. Von  $F(F')$  bis  $G(G')$  ist Kaliumtetrachromat (neben Eis) stabil und  $G(G')$  ist demnach der kryohydratische Punkt der an Kaliumtetrachromat und Chromtrioxyd gesättigten Lösung. Von dem willkürlich angenommenen und in übertriebener Entfernung von  $G(G')$  gezeichnetem kryohydratischen Punkte der reinen Chromsäurelösung  $H(H')$  geht die Linie  $GH$  ( $G'H'$ ) aus, die die an Chromsäure und Eis gesättigten Lösungen (mit abnehmendem Kaliumgehalt) darstellt und die natürlich auf der Temperaturachse ( $\text{K}_2\text{O}=\text{O}$ ) endigen muß. Tatsächlich liegen  $G(G')$  und  $H(H')$  sehr nahe beieinander.

### c) Die Siedelinie.

Die Existenzgrenze der Lösungen im System  $\text{K}_2\text{O}—\text{CrO}_3—\text{H}_2\text{O}$  unter normalem Druck ist nach höheren Temperaturen hin durch

die Temperaturen gegeben, bei denen die Lösungen sieden. Die „Siedefläche“ (siehe unten) wird einerseits begrenzt durch die Siedelinien der Kaliumhydroxyd- und Chromsäurelösungen, andererseits durch die Siedelinien der an Chromaten gesättigten Lösungen, d. h. durch die Schnittkurven der Siedefläche mit den „Chromatflächen“.

Für die Siedelinien der Kaliumhydroxydlösungen liegen bereits zwei Bestimmungsreihen vor; die eine rührt von DALTON her, die andere von GERLACH.<sup>1</sup> Die betreffenden Zahlen finden sich vollständig in Comeys Dictionary of solubilities S. 339 und 340 und brauchen deswegen hier nicht angeführt zu werden.

Die Kochpunkte von Chromsäurelösungen sind bisher nicht ermittelt worden; sie wurden deswegen für eine Reihe von Konzentrationen von uns in der Weise festgestellt, daß wir zu 25 ccm Wasser abgewogene Mengen von Chromsäure hinzufügten und dann den Siedepunkt der Lösungen bestimmten. Folgende Werte wurden erhalten:

Konzentration der Lösung		Siedepunkt der Lösung unter gewöhnl. Druck in °
100 g Lösung enthalten	in 100 g Wasser sind gelöst	
10.81	12.12	102
24.08	31.72	104
36.47	57.40	107
45.15	82.36	110.5
54.56	120.05	116
61.54	159.92	120
71.24	247.7 (gesättigte Lsg.)	127

Nach der Art ihrer Feststellung machen diese Werte natürlich keinen Anspruch auf große Genauigkeit.

Von den Kochpunkten der an Chromat gesättigten Lösungen wurden nur die wichtigsten bestimmt, weil infolge der großen Löslichkeit und der hohen Temperatur die Versuche — besonders die Probenahme — erhebliche Schwierigkeiten verursachten.

Die Tabelle 6 enthält die erhaltenen Werte, welche in die Übersichtsfigur (S. 261) aufgenommen sind. Nr. 1 entspricht einer „alkalischen“ Lösung; Nr. 2 stellt den Siedepunkt der reinen  $K_2CrO_4$ -Lösung dar. Bei Nr. 3 ist  $K_2CrO_4$  und  $K_2Cr_2O_7$  Bodenkörper und Nr. 4 schließlich gibt den Siedepunkt der an  $K_2Cr_2O_7$  allein gesättigten Lösung. Während Nr. 1—4 der Tabelle durch Einzelversuche bestimmt sind, begann beim Siedepunkt der an Kaliumbichromat gesättigten Lösung ein Reihenversuch. Es wurde zu der

<sup>1</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 26 (1887), 464.

Tabelle 6.

Siedepunkte im System:  $K_2O-CrO_3-H_2O$ .

1	2	3	4		5		6		7
Nr.	Punkt der graph. Darst.	Siedepunkt	Zusammensetzung der				Lösung		Feste Stoffe, d. mit den sied. Lösungen (Spalte 4, 5 u. 6) bei der Siedetemp. im Gleichgewicht sind
			100 g Lösg. enthalten		100 g Wasser lösen		100 Mole Wasser lösen		
			K <sub>2</sub> O	CrO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CrO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CrO <sub>3</sub>	
			g	g	g	g	Mole	Mole	
1		109°	30.01	11.92	52.6	20.9	—	—	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>
2	B <sub>0</sub>	105.8	23.8	25.3	43.0	45.8	8.24	8.24	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>
3	C <sub>0</sub>	106.8	24.3	30.5	53.8	67.3	10.26	12.12	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
4	D <sub>0</sub>	104.8	16.4	35.6	35.0	73.2	6.58	13.16	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
5	E <sub>0</sub>	114.0	16.8	59.2	69.8	246.5	13.3	44.3	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + K <sub>2</sub> Cr <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
6	H <sub>0</sub>	127.0	—	71.2	—	247.7	—	44.5	CrO <sub>3</sub>

an Bichromat gesättigten, siedenden Lösung feste Chromsäure in Anteilen hinzugefügt und die stattfindende Temperaturerhöhung bestimmt, bis bei mehrfachem Chromsäurezusatz die Temperatur konstant blieb, wodurch der an Bichromat und Trichromat gesättigte Punkt festgelegt war. — Es zeigte sich bald, dafs es nicht möglich war, die Siedepunkte noch chromsäurereicherer Lösungen zu bestimmen, weil diese sich unter Entwicklung von Sauerstoff zersetzten, so dafs keine Einstellung des Gleichgewichtes, also auch keine Temperaturkonstanz zu erzielen war. Die Versuche wurden deswegen abgebrochen.

#### d) Übersicht über die Existenzgebiete der Kaliumchromate (die Polythermen).

Um eine Übersicht über die Existenzgebiete der Kaliumchromate in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zu erhalten, ist es zweckmäfsig, sich mit Hilfe der Isothermen, der kryohydratischen und der Siedelinien das räumliche Gebilde zu konstruieren, dessen Oberfläche, die im System  $K_2O-CrO_3-H_2O$  möglichen Gleichgewichte darstellt. Da die Herstellung eines solchen Modelles in den genau richtigen Gröfsenverhältnissen überaus schwierig ist und da die Abbildung eines solchen Modelles überdies manche Einzelheiten nur schlecht erkennen lassen würde, und wegen der unvermeidlichen Verkürzungen zu Messungen doch nicht taugte, so haben wir es vorgezogen, ein rein schematisches Modell mit zum Teil absichtlich verzerrten Gröfsenverhältnissen herzustellen und abzubilden, das aber den Zusammenhang der Flächen deutlich erkennen läfst und somit eine bessere Vorstellung von den tatsächlichen Verhält-

nissen vermittelt als das maßstabgetreue Modell. Die von uns nach einem plastischen Modell gezeichnete Seitenansicht ist in Fig. 9 dargestellt.  $TO T_0$  ist die Temperaturachse,  $OK$  die  $K_2O$ -Achse,  $OJ$  die  $CrO_3$ -Achse. Die vertikalen Senkrechten auf der Fläche

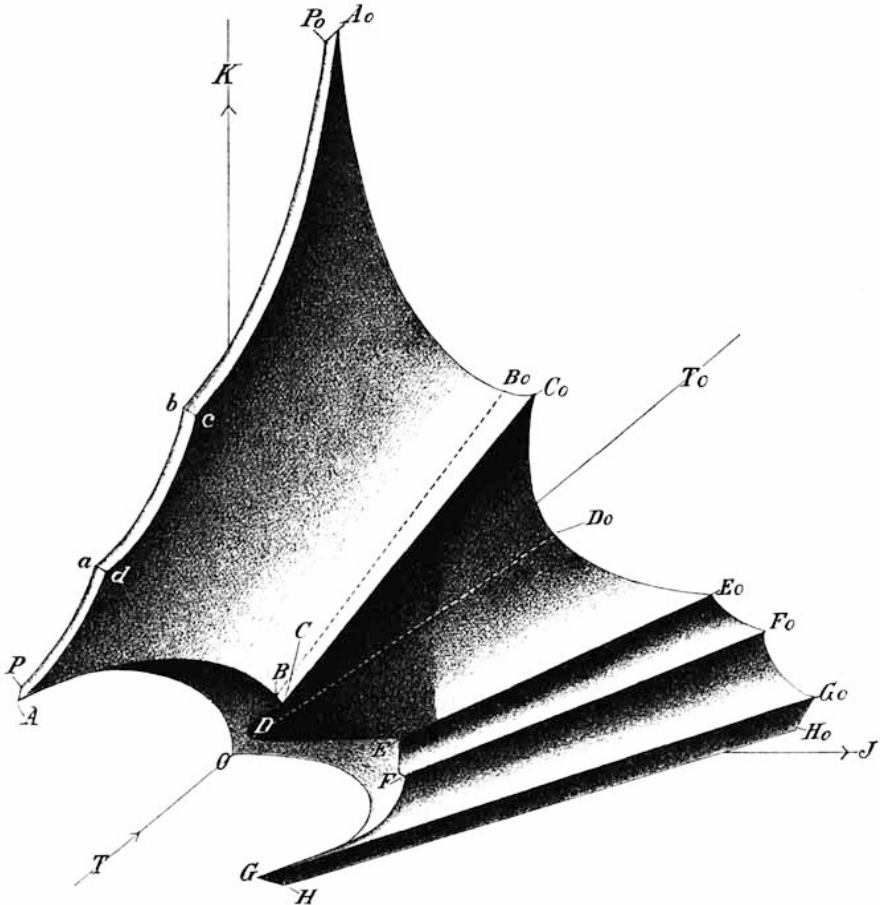


Fig. 9.

Schematisches Modell der Gleichgewichte im System  $K_2O—CrO_3—H_2O$ .

$TOJ$  stellen also die  $K_2O$ -Gehalte, die Senkrechten auf der Fläche  $TO K$  die Chromsäuregehalte der Lösungen dar. Zur Unterstützung der räumlichen Vorstellung sind der Fig. 9 noch hinzugefügt eine schematische Projektion der Rückseite des Modelles der Siedefläche auf die Ebene  $JO K$  — Fig. 9b — und eine maßstabgetreue Projektion der kryohydratischen Linien auf dieselbe Fläche — Fig. 9a. —

Um nun auch eine Übersicht über die Existenzgebiete der Chromate in den richtigen Gröfsenverhältnissen zu haben, wurden sämtliche vorher angeführten Löslichkeitsbestimmungen in Fig. 10 in der

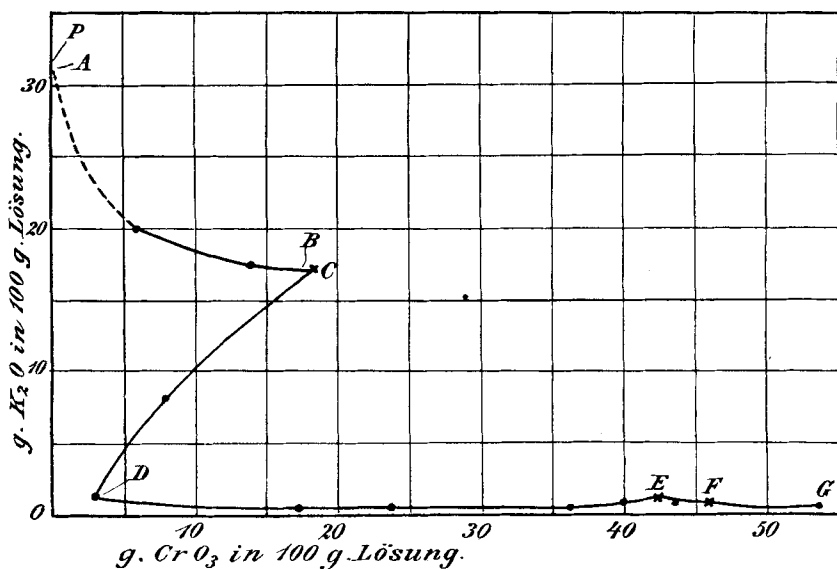


Fig. 9 a.

Projektion der kryohydratischen Punkte auf eine zur Temperaturachse senkrechte Ebene.

auch sonst bei ternären Systemen (Doppelsalzen) üblichen Weise dargestellt. In dieser Figur ist  $TOT_0$  die Temperaturachse, an deren

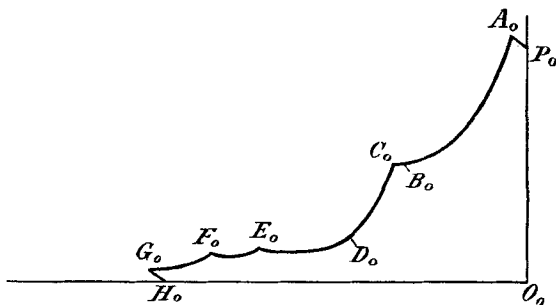


Fig. 9 b.

Schematische Projektion der Rückseite des Modelles auf eine zur Temperaturachse senkrechte Ebene.

rechten Seite die Chromsäuregehalte der Lösungen aufgetragen sind, während auf dem linken Zeichenfeld die Kaliumoxydkonzentrationen zur Darstellung kommen. Das rechte Zeichenfeld ist demnach die

Vertikalprojektion des Modelles auf die Ebene  $TOJ$ , das linke Zeichenfeld eine Horizontalprojektion auf die Ebene  $OTK$ . Durch Drehung der letzteren um  $90^\circ$  um die Temperaturachse sind dann beide Projektionen in dieselbe Ebene gebracht. In der Fig. 10 ist, wie auch überall vorher in den Zeichnungen, die Zusammensetzung der Lösungen nach Gewichtsprozenten angegeben. Jede Lösung wird dargestellt durch zwei Punkte ( $\text{CrO}_3$  und  $\text{K}_2\text{O}$ -Gehalt), von denen der eine rechts, der andere links auf derselben Höhe der Temperaturachse liegt. Die zu derselben Lösung gehörenden Punkte sind mit dem gleichen Buchstaben bezeichnet, wobei die dem rechten Zeichenfeld angehörenden Buchstaben durch einen Index gekennzeichnet sind. Die Buchstaben dieser Übersichtszeichnungen entsprechen denen aller früheren Isothermen und denen der Modelldarstellung, so daß man sich über die räumliche Lage der Punkte und Linien der Übersichtszeichnung durch Vergleich mit Fig. 9 ohne weiteres orientieren kann. Durch unterbrochene (— — —) Linien sind die Löslichkeiten von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{C}_7$  dargestellt; punktiert sind extrapolierte Ergänzungen.

Für das linke und rechte Zeichenfeld der Übersichtszeichnung konnte nicht derselbe Maßstab gewählt werden, weil sonst wegen der sehr kleinen Kaliumoxydkonzentrationen das linke Feld unklar geworden wäre. Es ist demnach auf letzteren der Maßstab 2.5 mal so groß, wie auf dem rechten Feld, wodurch aber wieder bedingt wird, daß die Linien  $PP_0$  und  $AA_0$  des Modells (Löslichkeit von Kaliumhydroxyd und von Kaliumhydroxyd neben Kaliummonochromat) in der Übersichtszeichnung keinen Platz finden konnten.

In der Modelldarstellung umfaßt die Ebene  $ТОК$  alle Lösungen des binären Systemes  $\text{K}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ .  $O$  ist der Gefrierpunkt des Wassers,  $OP$  die (nur zum Teil sichtbare) Gefrierpunktlinie der Kaliumhydroxydlösungen (in Fig. 10 fortgelassen) mit dem kryohydratischen Punkt  $P$ ,  $PP_0$  die Löslichkeitslinie von Kaliumhydroxyd, die nach PICKERINGS Bestimmungen (siehe oben) aus drei Teilen ( $Pa$ ,  $ab$ ,  $bP_0$ ) besteht, zu denen als Bodenkörper  $\text{KOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  gehören. Übrigens reichen PICKERINGS Bestimmungen nur bis ca.  $140^\circ$ , während der Punkt  $P_0$ , der Kochpunkt einer an Kaliumhydroxyd gesättigten Lösung jedenfalls sehr viel höher liegt.  $P_0 O_0$ , welches nur in der Skizze Fig. 9b sichtbar ist, die die Hinterseite des Modells darstellt, ist die Siedepunktlinie ungesättigter Kaliumhydroxydlösungen. Die Ebene  $OPabP_0'O_0$  umfaßt

demnach das Gebiet aller an Kaliumoxyd ungesättigte Lösungen, die Grenze  $PP_0$  stellt die gesättigten Lösungen dar.

In der Ebene  $TOJ$  des Modelles sind alle Lösungen enthalten, die dem binären System  $\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{O}$  entsprechen.  $OH$  ist die Gefrierlinie ungesättigter Chromtrioxydlösungen, mit dem kryohydratischen Punkt  $H$ ,  $HH_0$  die Löslichkeitslinie des Chromtrioxydes,  $H_0O_0$  die Siedelinie der ungesättigten Chromsäurelösungen, so daß alle ungesättigten Chromsäurelösungen innerhalb der Ebene  $OH H_0 O_0$  liegen.

Das zwischen den Ebenen  $KOT$  und  $JOT$  liegende räumliche Gebilde stellt alle im ternären System  $\text{K}_2\text{O}-\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{O}$  möglichen Lösungen dar. Alle Punkte innerhalb des Gebildes selbst entsprechen ungesättigten Lösungen; die Grenzflächen entsprechen den gesättigten Lösungen mit einem Bodenkörper, den divarianten Systemen, die Grenzkurven den Lösungen mit zwei Bodenkörpern, den monovarianten Systemen, und endlich die Schnittpunkte der Kurven den invarianten Systemen, wo also Lösung neben drei Bodenkörpern und Dampf vorhanden ist. (Diese Angaben dürfen jedoch nicht ohne weiteres auf die Siedefläche und Siedelinien bezogen werden, weil hier die Veränderlichkeit des Systemes nicht durch Auftreten neuer Bodenkörper, sondern durch die Bedingung Dampfdruck = 760 mm, eingeschränkt wird.)

Die Bedeutung der einzelnen Teile des Modelles und der Übersichtsfigur ergibt sich aus der folgenden tabellarischen Zusammenstellung:

### 1. Flächen (divariante Systeme).

Bezeichnung der Fläche:	Bodenkörper:
$P A d a$	$\text{KOH}.4\text{H}_2\text{O}$
$a d c b$	$\text{KOH}.2\text{H}_2\text{O}$
$b c A_0 P_0$	$\text{KOH}.\text{H}_2\text{O}$ (bis $143^\circ$ , höher unbekannt)
$A_0 c d A B C C_0 B_0$ <sup>1</sup>	$\text{K}_2\text{CrO}_4$
$C_0 C D E E_0 D_0$ <sup>2</sup>	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
$E_0 E F F_0$	$\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$
$F_0 F G G_0$	$\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$
$G_0 G H H_0$	$\text{CrO}_3$
$P A B C D E F G H O$	Eis
$P_0 A_0 B_0 C_0 D_0 E_0 F_0 G_0 H_0 O_0$	— (Dampfdruck = 760 mm)

<sup>1</sup> In dieser Fläche liegt die Löslichkeitslinie von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ :  $B B_0$ .

<sup>2</sup> In dieser Fläche liegt die Löslichkeitslinie von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :  $D D_0$ .



## 2. Linien (monovariante Systeme).

Bezeichnung der Linie:	Bodenkörper:
$a d$	$\text{KOH.4H}_2\text{O}$ und $\text{KOH.2H}_2\text{O}$
$b c$	$\text{KOH.2H}_2\text{O}$ und $\text{KOH.H}_2\text{O}$
$P A$	$\text{KOH.4H}_2\text{O}$ und Eis
$P_0 A_0$	? (Dampfdruck = 760 mm)
$A_0 c$	$\text{KOH.H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{CrO}_4$
$c d$	$\text{KOH.2H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{CrO}_4$
$d A$	$\text{KOH.4H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{CrO}_4$
$A_0 B_0 C_0$	$\text{K}_2\text{CrO}_4$ (Dampfdruck = 760 mm)
$A B C$	$\text{K}_2\text{CrO}_4$ und Eis
$C C_0$	$\text{K}_2\text{CrO}_4$ und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
$C_0 D_0 E_0$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Dampfdruck = 760 mm)
$C D E$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und Eis
$E E_0$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$
$E_0 F_0$	$\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ (Dampfdruck = 760 mm)
$E F$	$\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ und Eis
$F F_0$	$\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ und $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$
$F_0 G_0$	$\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ (Dampfdruck = 760 mm)
$F G$	$\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ und Eis
$G G_0$	$\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ und $\text{CrO}_3$
$G_0 H_0$	$\text{CrO}_3$ (Dampfdruck = 760 mm)
$G H$	$\text{CrO}_3$ und Eis

## 3. Punkte (invariante Systeme).

Bezeichnung der Punkte:	Bodenkörper:
$A_0$	? ? (Dampfdruck = 760 mm)
$c$	$\text{KOH.H}_2\text{O}$ ; $\text{KOH.2H}_2\text{O}$ ; $\text{K}_2\text{CrO}_4$
$d$	$\text{KOH.2H}_2\text{O}$ ; $\text{KOH.4H}_2\text{O.K}_2\text{CrO}_4$
$A$	$\text{KOH.4H}_2\text{O}$ ; $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; Eis
$C_0$	$\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Dampfdruck = 760 mm)
$C$	$\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; Eis
$E_0$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ ; (Dampfdruck = 760 mm)
$E$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ ; Eis
$F_0$	$\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ ; $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ (Dampfdruck = 760 mm)
$F$	$\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ ; $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ ; Eis
$G_0$	$\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ ; $\text{CrO}_3$ (Dampfdruck = 760 mm)
$G$	$\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ ; $\text{CrO}_3$ ; Eis.

Die numerischen Werte für die Lage der angeführten Punkte sind aus den Tabellen oder graphisch aus der Übersichtsfigur zu entnehmen.

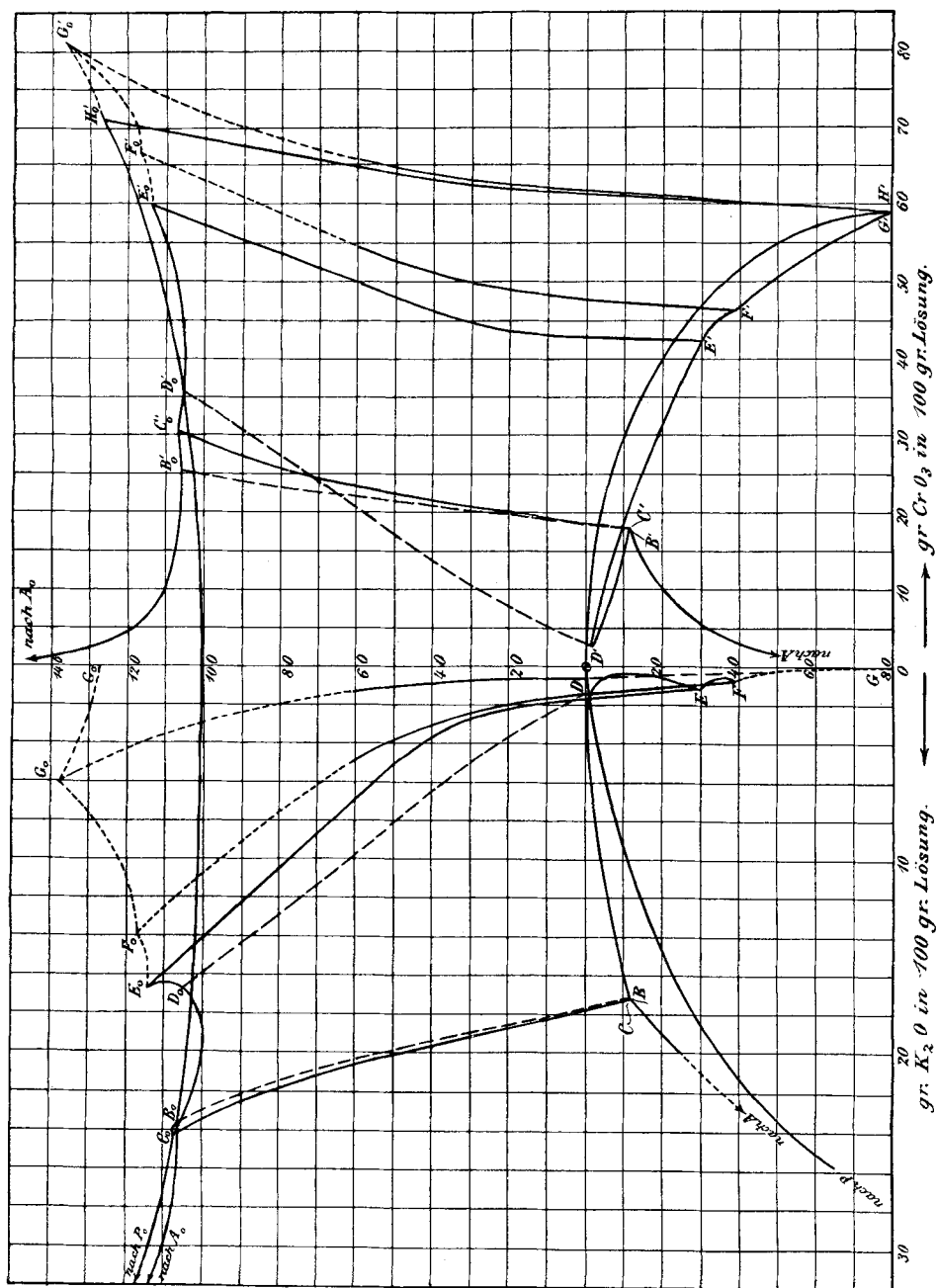


Fig. 10.

### Die Polythermen.

Mit dem Namen „Polytherme“ — im Gegensatz zu Isotherme — wurden von MEYERHOFFER diejenigen Linien bezeichnet, die die Konzentrationsänderungen von Lösungen mit der Temperatur darstellen. Der Verlauf der Polythermen im System  $K_2O-CrO_3-H_2O$ , von denen besonders die Grenzlinien der einzelnen Existenzgebiete für uns Interesse haben, läßt sich nun gut an der Übersichtsfigur 10 verfolgen.

Linie  $BB_0$  ( $B'B_0'$ ), Löslichkeitslinie von  $K_2CrO_4$ .

Für die Löslichkeit des Kaliumchromates bei verschiedenen Temperaturen fanden wir die folgenden Zahlen:

Temperatur:	$-11.37^{01}$	$0^0$	$30^0$	$60^0$	$105.8^{02}$
100 g Wasser lösen } g $K_2CrO_4$	54.57	57.11	65.13	74.60	88.8

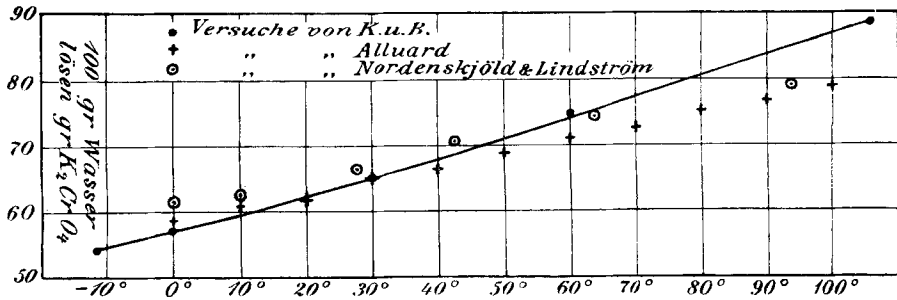


Fig. 11.

Löslichkeit von Kaliumchromat.

Demnach findet eine nicht sehr große gleichmäßige Steigerung der Löslichkeit mit der Temperatur statt. Mit den früher von ALLUARD<sup>3</sup> und NORDENSKJÖLD und LINDSTRÖM<sup>4</sup> bestimmten Löslichkeitslinien des Kaliumchromates stimmt die unsrige nur bis etwa  $60^0$  annähernd überein; von da an verläuft sie wesentlich höher als jene. Durchweg viel zu niedrig scheinen die Zahlen von ÉTARD zu sein,<sup>5</sup> die in Fig. 11 nicht aufgenommen sind.

<sup>1</sup> Kryohydratischer Punkt.

<sup>2</sup> Kochpunkt der gesättigten Lösung.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* **59** (1864), 500.

<sup>4</sup> *Pogg. Ann.* **136** (1869), 314.

<sup>5</sup> *Ann. chim. phys.* [7] **2** (1894), 550. Vergl. die Zusammenstellung der älteren Werte in der Dissertation.

Linie  $C C_0$  ( $C' C'_0$ ), (Grenze des Kaliummono- und -dichromatgebietes).

Für die Lage dieser Linie, auf der nebeneinander Mono- und Dichromat bestehen können, sind die folgenden Werte vermittelt (Mittelwerte):

Temperatur:		$-11.5^1$	$0^0$	$30^0$	$60^0$	$106.80^2$
100 g Lösung } g $\text{CrO}_3$		18.11	19.03	21.00	23.61	30.5
enthalten } g $\text{K}_2\text{O}$		17.18	17.73	19.35	20.61	24.3

Diese Linie liegt bei niederen Temperaturen sehr nahe der Löslichkeitslinie des Kaliummonochromates, d. h. dort genügt schon ein sehr geringer Zusatz von Chromsäure zu einer an Monochromat gesättigten Lösung, um die Abscheidung von Bichromat zu bewirken. Erst bei höheren Temperaturen entfernen sich beide Linien wesentlich voneinander und zwar infolge der vermehrten Dichromatlöslichkeit.

Linie  $D D_0$  ( $D' D'_0$ ), Löslichkeitslinie von Kaliumdichromat.

Folgende Punkte wurden von uns festgestellt (Mittelwerte):

Temperatur:		$-0.63^{01}$	$0^0$	$30^0$	$60^0$	$104.8^0^2$
100 g Wasser lösen } g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		4.50	4.64	18.13	45.44	108.2

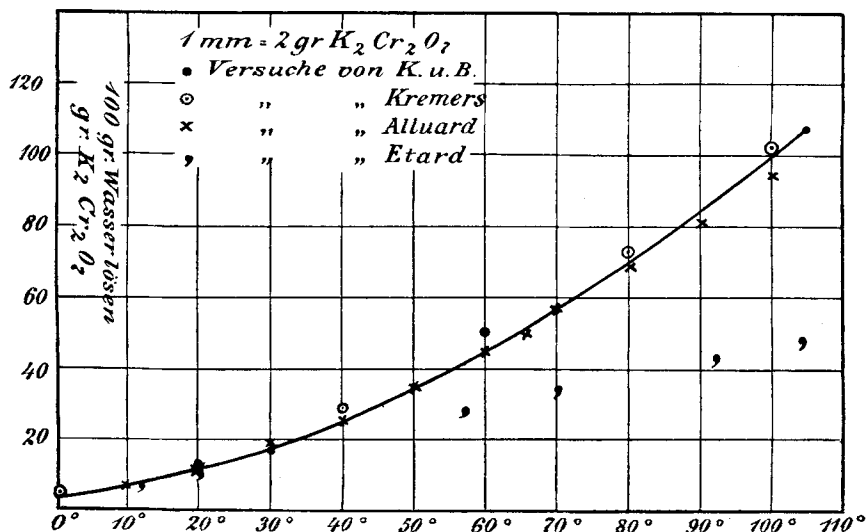


Fig. 12.

Löslichkeit von Kaliumbichromat nach verschiedenen Autoren.

<sup>1</sup> Kryohydratischer Punkt.

<sup>2</sup> Kochpunkt der gesättigten Lösung.

Die Löslichkeit des Kaliumdichromates ist bereits früher in größeren Temperaturintervallen von ALLUARD,<sup>1</sup> KREMERS,<sup>2</sup> ÉTARD<sup>3</sup> und TILDEN und SHENSTONE<sup>4</sup> festgestellt worden.<sup>5</sup> Bis gegen 50° stimmen unsere Werte mit denen von ALLUARD und KREMERS gut überein; von da an verläuft unsere Löslichkeitslinie etwas oberhalb der von ALLUARD, während die KREMERSsche etwas höher als diese liegt, wie die vorstehender Figur 12 zeigt. ÉTARD scheint durchweg viel zu niedrige Werte erhalten zu haben. TILDEN und SHENSTONES Bestimmungen beziehen sich nur auf höhere Temperaturen. Die Zunahme der Löslichkeit des Kaliumbichromates mit der Temperatur ist ganz bedeutend und während bei niederen Temperaturen das Kaliumchromat viel löslicher ist als das Bichromat, kehrt sich das Verhältnis bei höheren Temperaturen um. Daher kommt es, daß die Linie  $D'D_0'$ , die den Chromsäuregehalt der an  $K_2Cr_2O_7$  gesättigten Lösungen darstellt, die Linien  $B'B_0'$  und  $C'C_0'$  durchschneidet, während  $DD_0$  sich  $BB_0$  und  $CC_0$  mit steigender Temperatur stark nähert. Aus diesem Grunde nimmt auch die bei tiefen Temperaturen in ziemlich spitzen Winkel gefaltete Dichromatfläche  $CC_0D_0E_0ED$  bei höheren Temperaturen mehr den Charakter einer Kreiszylinderfläche an, was sich am besten an den Isothermen zeigt.

Linie  $EE_0(E'E'_0)$ , Grenze des Kaliumbichromat- und Kaliumtrichromatgebietes.

Die Lage dieser Linie ist durch die folgenden Punkte bestimmt:

Temperatur:	— 30° <sup>6</sup>	0°	20°	30°	60°	114° <sup>7</sup>
100 g Lösung { g $K_2O$	1.18	1.47	2.20	2.50	7.06	16.8
enthalten { g $CrO_3$	42.51	42.99	43.10	44.50	49.84	59.2

Charakteristisch für die Linie ist, daß sie — sowohl im Chromsäure- wie im Kaliumoxydgehalt — bei höheren Temperaturen stärker ansteigt als bei niederen.

Linie  $FF_0(F'F'_0)$ , Grenze des Kaliumtrichromat- und Kaliumtetrachromatgebietes.

Für die gleichzeitig an  $K_2Cr_3O_{10}$  und  $K_2Cr_4O_{13}$  gesättigte Lösung ergaben sich bei verschiedenen Temperaturen die folgenden Konzentrationen:

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 59 (1864), 500.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* 92 (1854), 499.

<sup>3</sup> *Ann. chim. phys.* [7] 2 (1894), 550.

<sup>4</sup> *Transact. Roy. Soc.* 1884, 34.

<sup>5</sup> Vergl. die Zusammenstellung der Zahlen in der Dissertation.

<sup>6</sup> Kryohydratischer Punkt.

<sup>7</sup> Siedepunkt der gesättigten Lösung.

Temperatur:	— 39° <sup>1</sup>	0°	20°	30°	60°
100 g Lösung { g K <sub>2</sub> O	0.79	1.37	2.00	2.25	5.01
enthalten { g CrO <sub>3</sub>	45.69	47.40	48.46	49.95	54.09

Diese Linie verläuft ganz ähnlich wie  $E E_0 (E' E'_0)$ . Sie konnte aus den oben angegebenen Gründen nicht bis zum Siedepunkt verfolgt werden und mußte daher von 60° an extrapoliert werden.

Linie  $G G_0 (G' G'_0)$ , Grenze des Kaliumtetrachromat- und Chromtrioxydgebietes.

Folgende Punkte bestimmen diese Linie:

Temperatur:	0°	20°	30°	60°
100 g Lösung { g K <sub>2</sub> O	0.64	0.62	0.69	1.27
enthalten { g CrO <sub>3</sub>	61.79	62.80	62.81	65.77

Wie bereits erwähnt, war in den sehr chromsäurereichen Lösungen, die als Bodenkörper K<sub>2</sub>Cr<sub>4</sub>O<sub>13</sub> und CrO<sub>3</sub> enthalten, die Bestimmung des kryohydratischen und des Siedepunktes nicht möglich; beide konnten deswegen nur ungefähr durch Extrapolation gefunden werden. Bemerkenswert ist, daß auch dieser Linie der K<sub>2</sub>O-Gehalt ( $G G_0$ ) gegenüber  $F F_0$  stark vermindert ist, was sich besonders bei höheren Temperaturen geltend macht. Überhaupt ist die Zusammensetzung dieser Lösungen mit der Temperatur nur wenig veränderlich.

Linie  $H' H'_0$ , Löslichkeitslinie der Chromsäure.

Nach unseren Bestimmungen ergaben sich folgende Werte:

Temperatur:	0°	30°	60°	127° <sup>2</sup>
100 g Lsg. enthalten:	61.54	62.52	65.12	71.2
100 g Wasser lösen:	160.1	166.8	186.7	247.7

Früher sind gleichfalls vier Punkte dieser Löslichkeitskurve von MYLIUS und FUNK bestimmt worden. Zeichnet man alle Werte in Gewichtsprozenten der Lösung (Fig. 13, Kurve I), so läßt sich eine glatte Löslichkeitslinie ziehen, von der die gefundenen Werte nur wenig abweichen. Wenn man aber die in 100 g Wasser gelösten Chromsäuremengen aufzeichnet (Fig. 13, Kurve IIa u. IIb), so zeigt sich, daß unsere Werte einerseits, die von MYLIUS und FUNK andererseits sich zu Löslichkeitslinien vereinigen lassen, die aber voneinander nicht unbeträchtlich abweichen. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, daß bei der letzteren Berechnungsweise sich

<sup>1</sup> Kryohydratischer Punkt.

<sup>2</sup> Siedepunkt der gesättigten Lösung.

die Experimentalfehler viel stärker bemerklich machen, da ja das Wasser aus der Differenz berechnet wird. Ergeben z. B. zwei Be-

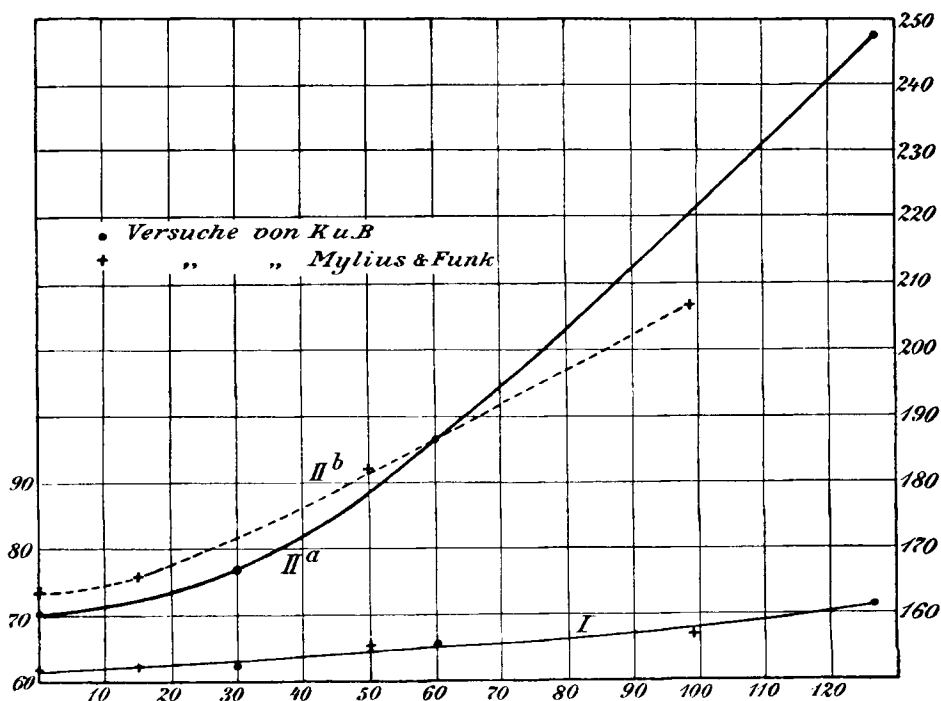


Fig. 13.

Löslichkeit der Chromsäure: Kurve I zeigt die in 100 g Lösung enthaltenen Gramm Chromsäure (Konzentrationsangabe links). Kurve II zeigt die in 100 g Wasser gelösten Gramm Chromsäure (Konzentrationsangabe rechts).

stimmungen a) 100 g Lösung enthalten 70 g  $\text{CrO}_3$ , b) 100 g Lösung enthalten 71 g  $\text{CrO}_3$ , so ergibt die Umrechnung:

$$\text{a) } 100 \text{ g Wasser lösen } \frac{100 \cdot 70}{100 - 70} = 233.3 \text{ g } \text{CrO}_3;$$

$$\text{b) } 100 \text{ g Wasser lösen } \frac{100 \cdot 71}{100 - 71} = 241.3 \text{ g } \text{CrO}_3.$$

Nach der ersteren Ausdrucksweise ist die Abweichung bei den Bestimmungen 1.4 ‰; nach der letzteren dagegen 3.4 ‰.

Jedenfalls zeigt die Löslichkeitslinie der Chromsäure zwischen 20 und 30° ein merkliches Ansteigen des Temperaturkoeffizienten.

Aus den beschriebenen Versuchen ergibt sich, daß im System  $K_2O-CrO_3-H_2O$  außer den bereits bekannten vier Chromaten keine anderen auftreten, daß jene aber bei allen erreichbaren Temperaturen innerhalb gewisser Konzentrationsgebiete neben Lösung bestehen können.

Im Hinblick auf die in der Einleitung erörterte Frage nach den Bildungsverhältnissen polysaurer Salze hat sich gezeigt, daß die Entstehung der Kaliumsalze kondensierter Chromsäuren ein der Doppelsalzbildung ganz analoger Vorgang ist. Ein gleiches ist auch aus SCHREINEMAKERS Versuchen über die Chromate von Natrium, Ammonium, Rubidium und Lithium zu folgern, so daß also die Bildung der Polychromate jedenfalls nur von den Konzentrationsverhältnissen der Komponenten der Lösung abhängig ist; Chromat- und Polychromationen sind also in der Lösung im Gleichgewicht. Ob ähnlich übersichtliche Verhältnisse sich auch bei den stärker komplexen Säuren des Molybdäns und Wolframs ergeben werden, bleibt festzustellen.

*Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 27. Januar 1907.*

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Januar 1907.