

324. W. Meyerhoffer: Einige Anwendungen der chemischen Gleichgewichtslehre auf complexe anorganische Verbindungen.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Januar v. Verf.]

Herr Friedheim hat in einer Reihe von sehr interessanten Abhandlungen eine grosse Zahl von eigenthümlichen anorganischen Complexen beschrieben. Es schien mir von Interesse zu prüfen, inwieweit sich auf seine Verbindungen und ihre Darstellungsweisen die Gleichgewichtsgesetze anwenden lassen.

Um einen bestimmten Fall zu discutiren, wähle ich die Verbindung Kaliumdichromarsenat¹⁾ ($K_2Cr_2O_7$)₂, As_2O_5 , H_2O .

Engt man eine Lösung, die 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ auf 1 Mol. As_2O_5 enthält, bei gewöhnlicher Temperatur ein, so krystallisirt zunächst $K_2Cr_2O_7$, Kaliumbichromat, aus, und hierauf folgt die Ausscheidung jenes Complexes, während die Mutterlauge, wie leicht einzusehen, einen Ueberschuss an Arsensäure gegenüber dem Kaliumbichromat aufweist. Die Kaliumbichromat und Arsensäure enthaltende Lösung wurde aus verschiedenen festen Körpern hergestellt. Folgende Tabelle giebt darüber Auskunft:

Tabelle 1.

No.	Gelöste Körper	Zusammensetzung der Lösung nach Oxyden ohne Rücksicht auf den Wassergehalt	Verhältniss von As_2O_5 zu $K_2Cr_2O_7$ in der Lösung	Verhalten beim Einengen
1	$CrO_3 + KH_2AsO_4$	$K_2O, 2CrO_3, As_2O_5$	1	Zuerst erscheint $K_2Cr_2O_7$, hier auf $(K_2Cr_2O_7)_2, As_2O_5, H_2O$, und es bleibt eine stark arsensäurehaltige Mutterlauge zurück, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann.
2	$As_2O_5 + 2K_2Cr_2O_7$	$2K_2O, 4CrO_3, As_2O_5$	$\frac{1}{2}$	wie No. 1.
3	$2K_2HAsO_4 + 4CrO_3$	$2K_2O, 4CrO_3, As_2O_5$	$\frac{1}{2}$	wie No. 1.
4	$2KH_2AsO_4 + 2CrO_3$	$K_2O, 2CrO_3, As_2O_5$	1	wie No. 1.
5	$K_2Cr_2O_7 + 2H_3AsO_4$	$K_2O, 2CrO_3, As_2O_5$	1	wie No. 1.

Aus der Tabelle geht somit hervor, wie auch schon die Autoren bemerkten, dass aus allen Lösungen, die nur $\frac{1}{2}$ oder 1 Mol. As_2O_5 auf 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ enthalten, das Kaliumdichromarsenat erst nach vorhergehender Ausscheidung von Kaliumbichromat auskrystallisirt. Arbeitet man aber von Anfang an mit einem Ueberschuss von Arsen-

¹⁾ Friedheim u. Mozkin: Zeitschr. f. anorgan. Chem. 6, 273, 1894.

säure, lässt man auf 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ z. B. 2 Mol. As_2O_5 (K_2O , 2 CrO_3 , 2 As_2O_5) einwirken, so entsteht ohne Bildung von $K_2Cr_2O_7$ glatt 2 K_2O , As_2O_5 , 4 CrO_3 + X aq, während der Ueberschuss an Arsensäure in der Mutterlange verbleibt. Ausser der hydratischen Verbindung des Kaliumdichromarsenats ($K_2Cr_2O_7$) $_2$. As_2O_5 . H_2O wurde auch noch einmal die anhydrische Verbindung erhalten, und zwar ebenfalls aus einer Lösung, enthaltend 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ auf 1 Mol. As_2O_5 , welche wieder zuvor Kaliumbichromat abgesetzt hatte. Auch lieferten die in der Tabelle angeführten Lösungen nicht gerade immer das hydratische Salz, sondern solches »mit wechselndem Wassergehalt«, worunter wohl 0—1 Mol. H_2O zu verstehen sind. Hier herrscht also scheinbar Regellosigkeit.

Schliesslich wird noch angegeben, dass es nicht gelingt, die Verbindung aus Wasser umzukrystallisiren; es scheidet sich nämlich beim Eindampfen des Wassers wieder zunächst Kaliumbichromat ab, während die complexe Verbindung wie früher erst aus der arsensäurereichen Lösung austritt. Speciell aus letzterer Thatsache wird (loc. cit. pag. 294) geschlossen, dass der betreffende Körper keine Molekülverbindung sein kann, da eine solche doch durch Zusammenkrystallisiren der Componenten herstellbar sein müsste.

Soweit der uns hier interessirende Inhalt der gedachten Abhandlung.

Hält man sich nun die Resultate vor Augen, welche das Studium der Doppelsalze in den letzten Jahren zu Tage gefördert hat,¹⁾ so wird man obigem Urtheile wohl kaum beipflichten können. Die fraglichen Verbindungen zeigen im Gegentheil ganz die charakteristischen Eigenthümlichkeiten, die bei Doppelsalzen festgestellt wurden, und es steht nichts im Wege, sie zu den Molekülverbindungen zu zählen. Dies erhellt sogleich aus folgenden, für jene Verbindungen gültigen Sätzen:

1. Lässt sich eine Molekülverbindung aus Wasser nicht umkrystallisiren, indem zunächst die eine Componente ($K_2Cr_2O_7$) austritt, so befindet sich die Molekülverbindung in ihrem »Umwandlungsintervall«.

2. Innerhalb desselben kann die betreffende Verbindung nur aus Lösungen erhalten werden, welche die zweite Componente (As_2O_5) im Ueberschuss enthalten.

3. Durch fortgesetztes Einengen einer solchen, die zweite Componente im Ueberschuss enthaltenden Lösung gelangt schliesslich im

¹⁾ Man sehe z. B. J. H. van't Hoff: Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Leipzig, 1897.

Allgemeinen neben der Molekülverbindung auch die Componente selbst in fester Form (falls eine solche vorhanden ist) zur Abscheidung (anhydrisch oder in Gestalt irgend eines Hydrates). Dies konnte hier wohl deshalb nicht beobachtet werden, weil die Wasserentziehung aus der stark arsensäurehaltigen Lösung nur schwierig durchzuführen wäre.

Wir wollen jetzt versuchen, auf Grund unserer Kenntnisse über die Doppelsalze ein vollständiges Bild der successiven Krystallisationen aus den betrachteten Lösungen zu gewinnen, wobei wir auch der hydratischen und der anhydrischen Form des Complexes ihren Platz anweisen werden.

Gehen wir (zum Zwecke der grössten Allgemeinheit) von einer Lösung aus, die auf 1 Mol. As_2O_3 mehr als 1 und weniger als 2 Mol. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ enthalten mag. Wir stellen uns durch eine genügende Menge Wasser eine Lösung dieser Stoffe her und beobachten nunmehr die Stadien der Krystallisation bei der Einengung etwa durch Stehen neben Schwefelsäure bei constanter Temperatur¹⁾:

1. Stadium: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ erscheint und fällt aus, bis die Lösung jene Concentration erreicht hat, welche die gesättigte Lösung in Berührung mit den beiden Bodenkörpern $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + (\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei der Versuchstemperatur hat.

2. Stadium: Hat die Lösung den genügenden Ueberschuss an Arsensäure erhalten, so scheidet sich nunmehr auch $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus und die Lösung wird eine gesättigte, indem die drei Stoffe $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, As_2O_3 und H_2O in vier Phasen, nämlich: $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Lösung und Dampf auftreten.²⁾ Da nun eine gesättigte Lösung beim Einengen ihre Zusammensetzung nicht ändern darf, so wird im zweiten Stadium das feste Kaliumdichromarsenat sich vermehren, das $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ aber sich vermindern und schliesslich ganz aufgezehrt werden.

¹⁾ Vergl. dazu: Phasenregel, Leipzig und Wien 1893, pag. 49, sowie Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Math. Classe Bd. CI. Abth. IIb, Juli 1892.

²⁾ Will man zur Definition der gesättigten Lösungen nicht gerade die Phasenregel gebrauchen, so kann man auch die folgende, auf analytischen Angaben beruhende, anwenden: »Eine Lösung ist nur dann gesättigt, wenn die zur Ermittlung ihrer Zusammensetzung nothwendige Zahl von einander unabhängigen analytischen Daten gleich oder um nur 1 grösser ist, als die Zahl der Bodenkörper«, oder noch allgemeiner: »Eine Lösung ist gesättigt, wenn die Analyse derselben eine gleiche oder eine nur um 1 grössere Zahl von analytischen Bestimmungen erfordert, als die Analyse des Gemenges der Bodenkörper.« Selbstverständlich stehen diese Definitionen mit der Phasenregel im engsten Zusammenhang.

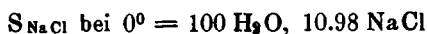
3. Stadium: Es erscheint nunmehr durch die wasserentziehende Wirkung des As_2O_3 neben $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auch $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$, wodurch die Lösung wieder zu einer gesättigten wird. Engt man weiter ein, so wird nicht der Lösung Wasser entzogen, sondern nur dem Hydrat, welches gleichzeitig anhydriertes Salz bildet, während die Menge der Lösung unverändert bleibt. (Ueber diesen Typus von gesättigten Lösungen vergl. die folgende Abhandlung.)

5. Stadium: Ist das Hydrat völlig verschwunden, so scheidet sich eine Zeit lang nur noch das Anhydrid ab, während der Gehalt der Lösung an Arsensäure wieder ansteigt. Könnte man bei der Versuchstemperatur noch weiter einengen oder noch energischere wasserentziehende Mittel anwenden, so würde im

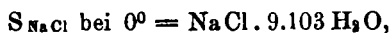
6. Stadium: $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ neben H_3AsO_4 bis zum völligen Eintrocknen der Lösung zur Ausscheidung gelangen.

Ein Blick über diese verschiedenen Krystallisationen klärt uns sofort über einige Punkte jener Arbeit auf. Analysirte man die Bodenkörper während des dritten Stadiums, so gelangt man zur Formel $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Fiel hingegen die Analyse bereits in das Bereich des 5. Stadiums, so musste man die Formel $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$, also das Anhydrid erhalten. Ein Gemenge mit zwischen 0 und 1 variirendem Wassergehalt musste dagegen resultiren, wenn die Bodenkörperbestimmung während des vierten Stadiums platzgegriffen hatte. Hier lag also ein Gemenge des hydratischen und des anhydrierten Complexes vor, dessen Wassergehalt in diesem Stadium von 1 auf 0 herabsinkt. Die beiden einander sehr ähnlichen Complexe dürften es hier nicht gestattet haben, sie von einander zu unterscheiden. In dieser Weise findet demnach der verschiedene Hydratirungszustand des Complexes seine einfache Erklärung.

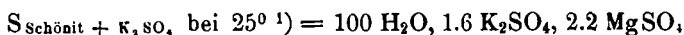
Zur besseren Uebersicht seien die 6 Stadien hier noch einmal tabellarisch zusammengefasst. Vorerst aber möchte ich noch vorschlagen, ein neues Symbol einzuführen. Es handelt sich um die Zusammensetzung einer Lösung bei gleichzeitiger Angabe der Bodenkörper. Für Löslichkeit schlage ich den Buchstaben S (solubilitas) vor, der für die meisten Sprachen passen würde (engl.: solubility, franz.: solubilité) und ferner die Angabe der Bodenkörper als Index zu S. Wir hätten also beispielsweise



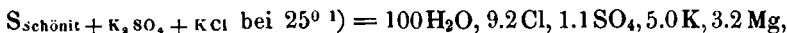
oder



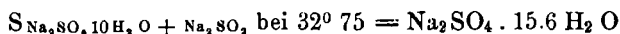
d. h. bei 0° enthält die in Berührung mit NaCl befindliche gesättigte Lösung 10.98 Mol. NaCl auf 100 Mol. H₂O oder entsprechend 9.103 Mol. H₂O auf 1 Mol. NaCl. Es wäre



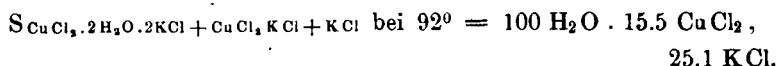
oder



wobei im letzteren Falle, um willkürlichen Annahmen über den Zustand der Salze in der Lösung aus dem Wege zu gehen, die Zusammensetzung letzterer nicht in Salzen, sondern lediglich in Aequivalenten der Bestandtheile erscheint. Bei einer Umwandlungstemperatur würde links die Maximalzahl der Bodenkörper ($n + 2$ auf n Stoffe) erscheinen. So hätten wir

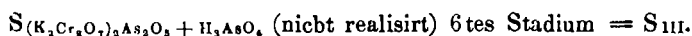
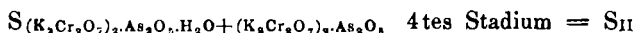


oder



Dies Symbol gestattet ferner die Annehmlichkeit, mit den Zusammensetzungen der Lösungen operiren zu können, ohne die vielfach nichtssagenden numerischen Daten einzuführen. Anstatt derselben gebrauchen wir eben die linke Seite der Gleichung und fügen noch etwa die Temperatur als linken unteren, sowie die »Stoffe« des Systems als rechten oberen Index hinzu. $O^\circ S_{\text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O}}^{\text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O}}$ ist für viele Zwecke weit anschaulicher als $\text{NaCl} \cdot 9.103 \text{ H}_2\text{O}$ und vor Allem ein durchaus eindeutig bestimmtes System, was von dem zweiten Ausdruck bekanntlich nicht immer der Fall zu sein braucht.

Kehren wir nach dieser Einschaltung zu unseren Krystallisationen zurück. Wir hatten dort (bei stets gleicher Temperatur) drei gesättigte Lösungen, deren Zusammensetzung war:



Auf Grund unserer Ausführungen können wir jetzt folgende Tabelle entwerfen:

¹⁾ Löwenherz, Zeitschrift für physik. Chemie 13, 483; 1894.

Tabelle 2.

Stadium der Krystallisation	Art der Lösung	Zusammensetzung der Lösung während dieses Stadiums	Gattung und Verhalten der Bodenkörper
1.	Ungesättigt	Geht von $S_{K_2Cr_2O_7, As_2O_5 \cdot H_2O}$ nach S_I	$K_2Cr_2O_7$ bildet sich.
2.	Incongruent gesättigt ¹⁾	S_I	$K_2Cr_2O_7$ wird aufgezehrt ($K_2Cr_2O_7$) ₂ . $As_2O_5 \cdot H_2O$ bildet sich.
3.	Ungesättigt	Geht von S_I nach S_{II}	($K_2Cr_2O_7$) ₂ . $As_2O_5 \cdot H_2O$ bildet sich.
4.	Uneinengbar gesättigt (vergl. folgende Abhandlung)	S_{III}	($K_2Cr_2O_7$) ₂ . $As_2O_5 \cdot H_2O$ wird aufgezehrt, ($K_2Cr_2O_7$) ₂ As_2O_5 bildet sich.
5.	Ungesättigt	Geht von S_{II} nach S_{III}	($K_2Cr_2O_7$) ₂ . As_2O_5 bildet sich.
6.	Congruent gesättigt ¹⁾	S_{III}	($KrCr_2O_7$) ₂ . $As_2O_5 + H_3AsO_4$ würden bis zum gänzlichen Eintrocknen ausfallen.

¹⁾ Unter einer »congruent gesättigten Lösung« versteht man eine solche, bei der die Bodenkörper während der isothermischen Einengung gleichmässig bis zum völligen Eintrocknen der Lösung zunehmen. Umgekehrt lässt sie sich stets aus den Bodenkörpern mittels Wasserzusatzes herstellen. Eine »incongruent gesättigte Lösung« zeigt beim Einengen Verschwinden von mindestens einem Bodenkörper, sie kann niemals durch blosses Auflösen der Bodenkörper in Wasser erhalten werden, vielmehr ist dazu stets der Zusatz anderer Stoffe nothwendig. Man sehe: Meyerhoffer, Sitz.-Ber. d. Wiener Akademie, Math. Classe Bd. CIV, IIb Decbr. 1895. In dieser Abhandlung ist übrigens angegeben worden (Seite 10, Anm. 1), dass in gewissen Fällen, wie z. B. bei $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, die zur Bildung der gesättigten Lösung nothwendige H_2O -Menge eine negative sein kann. Es erscheint aber richtiger, Fälle wie diese vorläufig von der Definition auszuschliessen, zumal ja in solchen Lösungen nicht mehr das H_2O , sondern das $CaCl_2$, resp. das $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ als Lösungsmittel functionirt. Wir können es daher bis auf Weiteres bei den positiven H_2O -Mengen bewenden lassen.