

# Zur Kenntnis des Systems $\text{CrO}_3\text{—H}_2\text{O}$

von

R. Kremann.

Nach experimentellen Versuchen von J. Daimer und E. Bennesch.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1911.)

In der Literatur finden sich Angaben über die Löslichkeit von Chromtrioxyd in Wasser im Temperaturintervall von 0 bis  $127^\circ$ .<sup>1</sup> Die Werte der Löslichkeit ordnen sich in eine stetige Kurve, so daß in diesem Intervall, in welchem, wie auch unsere Versuche ergaben,  $\text{CrO}_3$  als Bodenkörper vorliegt, eine Änderung der Zusammensetzung des Bodenkörpers nicht eintritt. Bei  $0^\circ$  entspricht die Löslichkeit von  $\text{CrO}_3$  bereits einem Gehalt von 61·5 bis  $62\%$ .<sup>1</sup>  $\text{CrO}_3$ . Messungen der Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig im Konzentrationsintervall von 62 bis  $0\%$   $\text{CrO}_3$  liegen unseres Wissens nicht vor.

Es erregte ein gewisses Interesse die Verhältnisse in jenem Konzentrationsgebiet zu studieren, da das Auftreten verschiedener Hydrate des  $\text{CrO}_3$  in Analogie mit  $\text{SO}_3$  oder  $\text{SeO}_3$  nicht unwahrscheinlich gewesen wäre. Allein diese Vermutung bestätigte sich nicht und wir mußten uns also begnügen, die Eiskurve des Systems  $\text{CrO}_3\text{—H}_2\text{O}$  festzulegen. Die Bestimmung der Gleichgewichtstemperaturen fest-flüssig geschah in der Weise, daß von Lösungen verschiedenen Gehaltes an  $\text{CrO}_3$  die Temperatur des Auftretens und Verschwindens der ersten Krystalle bestimmt wurde. Die so erhaltenen Mittelwerte sind in der folgenden Tabelle mitgeteilt. Die Temperaturmessung

---

<sup>1</sup> Koppel und Blumenthal, *Zeitschr. für anorg. Chemie*, 53, 262, Mylius und Funk, *Wissensch. Abh. der Reichsanst.*, 3, 451.

erfolgte mittels eines Thermoelementes aus Eisen-Konstantan und Spiegelgalvanometers. Als Kältebad diente siedende Kohlen-säure.

Tabelle.

Prozent CO <sub>3</sub>	Boden- körper	Gleich- gewichts- temperatur fest-flüssig	Beob- achter	Prozent CO <sub>3</sub>	Boden- körper	Gleich- gewichts- temperatur fest-flüssig	Beob- achter
0	Eis	0·0	D.	46·5	Eis	— 36·3	D.
8	»	— 2·0	D.	46·6	»	— 37·4	B. •
13·9	»	— 5·3	D.	47·5	»	— 38·9	B.
20·0	»	— 8·0	D.	49·1	»	— 43·0	D.
28·5	»	—14·0	D.	51·0	»	— 48·4	B.
30·2	»	—16·3	D.	51·0	»	— 48·0	D.
31·1	»	—16·4	B.	52·0	»	— 52·0	D.
34·1	»	—19·0	D.	52·5	»	— 54·3	D.
35·4	»	—19·85	B.	53·0	»	— 60·0	D.
35·0	»	—21·0	D.	54·0	»	— 64·0	B.
38·0	»	—25·0	D.	54·2	»	— 66·0	K.
38·7	»	—27·0	D.	55·0	»	— 74·0	K.
39·8	»	—26·2	B.	57·2	Eis+CrO <sub>3</sub>	zirka —105	expl.
40·8	»	—28·3	D.	66·0	CrO <sub>3</sub>	+ 82	B.
43·4	»	—30·7	D.	67·4	»	+100	B.
44·0	»	—31·6	B.	68·4	»	+115	B.
46·0	»	—34·6	B.				

Die in der Tabelle wiedergegebenen Versuchsergebnisse sind in Fig. 1 übersichtlich graphisch dargestellt.

Man sieht, daß die Eiskurve stetig vom Eisschmelzpunkt gegen eine Mischung von 55% CrO<sub>3</sub>, der eine Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig von —74·0° entspricht, stetig verläuft. Demgemäß beobachteten wir auch im gesamten untersuchten Konzentrationsgebiet keine Haltpunkte konstanter Temperatur. Der Umstand, daß wir bei unseren Versuchen auch nicht den Haltpunkt des Eutektikums zwischen CrO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O realisieren konnten, erklärt sich eben dadurch, daß der eutektische Punkt bei tieferer Temperatur liegt, als sie unser Kältebad — siedende

Kohlensäure — aufwies. Durch extrapolatorische Verlängerung der Löslichkeitskurve von  $\text{CrO}_3$ , wie sie sich aus den Versuchen von Koppel und Blumenthal, sowie von Mylius und Funk einerseits, der von uns aufgenommenen Eiskurve

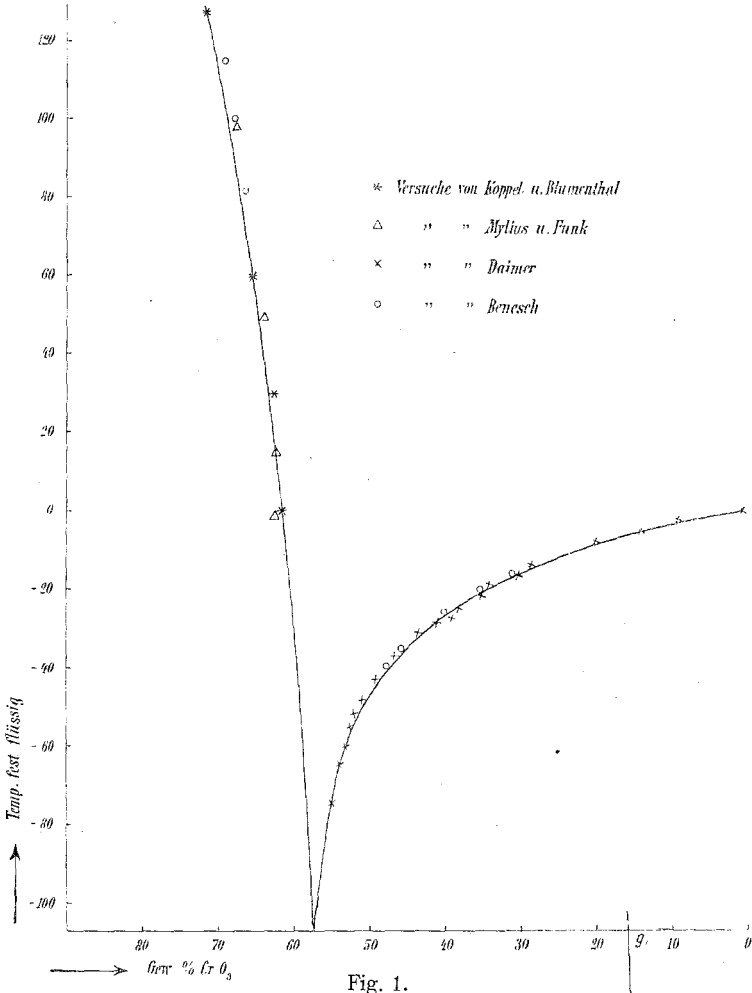


Fig. 1.

andererseits ergibt, würde sich aus dem Schnittpunkt beider Gleichgewichtskurven die eutektische Temperatur des Systems  $\text{CrO}_3\text{—H}_2\text{O}$  zu  $-105^\circ$  bei einem gleichzeitigen Gehalt der Schmelze an  $57.2\%$   $\text{CrO}_3$  ergeben.

Mischungen mit mehr als  $57.2\%$   $\text{CrO}_3$ , bei denen  $\text{CrO}_3$  als Bodenkörper vorliegt, gestatten nur schwer, mittels

der von uns angewandten thermischen Methode die Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig exakt zu bestimmen, was ja aus dem steilen Verlauf der Löslichkeitskurve leicht verständlich ist, denn geringen Konzentrationsänderungen entsprechen große Unterschiede der Temperatur. Nur bei höheren Temperaturen über  $80^\circ$  ließen sich die Bestimmungen annähernd exakt durchführen. Diese Bestimmungen — die letzten drei Versuche der Tabelle — ergaben Werte für die Löslichkeit des  $\text{CrO}_3$ , die sich ziemlich gut einpassen in die Koppel-Blumenthal-Mylius-Funk'sche Kurve. Zum Nachweis, daß in der Tat längs dieser Kurve wasserfreie Chromsäure als Bodenkörper vorliegt und nicht etwa ein Hydrat  $\text{CrO}_3\text{—H}_2\text{O}$ , wie es von Moissan beschrieben und auf anderem Wege erhalten wurde,<sup>1</sup> haben wir die sich aus einer Lösung von 66%  $\text{CrO}_3$  bei Abkühlung bis auf Zimmertemperatur abscheidenden Krystalle abgesaugt, rasch auf Tonscheiben getrocknet und die Krystalle analysiert.

Gewogene Mengen der Krystalle wurden in Maßkolben gelöst, aliquote Mengen dieser Lösung in angesäuerter Jodkaliumlösung fließen gelassen und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert.

I. 0·1240 g Krystalle ergaben 0·1236 g  $\text{CrO}_3$ .

II. 0·1598 g Krystalle ergaben 0·1596 g  $\text{CrO}_3$ .

Die Analysen zeigen also, daß in der Tat im genannten Konzentrationsintervall zweifelsohne wasserfreies  $\text{CrO}_3$  als Bodenkörper vorliegt.

Als Resultat unserer Untersuchungen über das System  $\text{CrO}_3\text{—H}_2\text{O}$  wäre also hervorzuheben, daß sich im gesamten bislang untersuchten Konzentrationsgebiet von 0 bis 71·2%  $\text{CrO}_3$  primär nur Eis (von 0 bis 57·2%), beziehungsweise wasserfreies  $\text{CrO}_3$  (von 57·2 bis 71·2%) und keine Hydrate von  $\text{CrO}_3$  ausscheiden.

---

<sup>1</sup> C. r. 98, 1581; A. ch. (6) 5, 568. Man erhitzt  $\text{CrO}_3$  längere Zeit mit zur Lösung unzureichender Menge Wasser, dekantiert und läßt erkalten. Hierbei werden kleine rosenrote Krystalle erhalten. Hingegen konnte Field (Chem. News 65, 152) in Übereinstimmung mit mir durch Abkühlen einer gesättigten Lösung von  $\text{CrO}_3$  keine Krystalle von  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  erhalten.