

schieden, dann erhält es ein geringeres Bindungsvermögen für Hydratwasser. Dieses Bindungsvermögen ist ein anderes, sowohl was die Stärke der Bindung, als auch die Menge Wassers anbetrifft. Es kommt dabei vor, dass die Menge nur wenig, aber die Stärke der Bindung bedeutend differirt. Das letzte scheint mir das wichtigste Ergebniss der Versuche.

Die Hydrate im gelatinösen Zustande wie Kieselsäure und Zinnsäure halten sehr grosse Mengen Wassers wohl am losesten fest.

Im Allgemeinen können keine einfache Zahlen den Formeln dieser Hydrate zukommen. Nur in gewissen Fällen des Gleichgewichts wird dieses vorkommen, wie bei der Zinnsäure im trocknen Raum $= \text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, vielleicht auch beim ganz reinen, rothen Mangan-dioxydhydrat $= \text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bei gewöhnlicher Temperatur. Wenn ein stärkeres Gleichgewicht gebildet wird und auch kein Dissociationszustand besteht, wie es nach der Aufstellung im trocknen Raum, oder bei 100° stattfindet, ist das Verhältniss zwischen dem Oxyde und dem Wasser nur ausnahmsweise ein einfaches.

Bei der Hydratisirung der Salze findet man oft analoge Verhältnisse.

Die oben beschriebenen Erscheinungen lassen den Unterschied zwischen chemischer und physikalischer Bindung gewissermassen verschwinden. Hydratisirung und Hygroskopicität gehen ineinander über. Strukturformeln sind gar nicht anwendbar. Die Verbindung zeigt sich als eine Funktion des Molekulargewichts und der Temperatur.¹⁾

Ueber die Hydrate des Chromoxyds, Aluminiumoxyds und des Eisenoxyds, sowie über die Einwirkung dieser Hydrate auf Lösungen von Säuren, Alkalien und Alkalisalzen hoffe ich nächstens zu berichten.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

358. Max Rosenfeld: Ueber die Nichtexistenz des Kalium-Kupferchromates und über zwei neue, basische Kupferchromate.

[Aus dem chem. Laboratorium der K. K. Staatsrealschule zu Teschen.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Das Kalium-Kupferchromat bildet nach Knop²⁾ ein rein hellbraunes, im Sonnenschein schimmerndes Pulver, welches aus mikroskopischen, durchscheinenden, sechseitigen Tafeln besteht und entsteht, wenn man frisch gefälltes Kupferhydroxyd mit einer Lösung von

¹⁾ Die Untersuchung wird bald in den Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles ausführlich erscheinen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 70. 52.

Kaliumbichromat vermischt und dann allmählich kaustisches Kali zusetzt. Die Analyse des Salzes führte diesen Forscher zur Formel: $K_2CrO_4 + 2CrO_3 \cdot 3CuO + 3H_2O$.

Freese¹⁾ giebt für die Darstellung des Kalium-Kupferchromates folgende Methode an: Tröpfelt man eine verdünnte Lösung von normalem Kaliumchromat in eine concentrirte von Kupfersulfat, so wird letztere grün, dann braun und darauf fällt ein gelblich brauner Niederschlag. Dieser entsteht sofort, wenn man umgekehrt verfährt. Beim Aussüssen des Niederschlages mit kaltem Wasser bleibt das Filtrat gelb gefärbt und zwar enthält es, selbst wenn die Chromlösung in bedeutendem Ueberschuss angewandt worden war, neben Kaliumchromat auch Kupfer in Lösung, in dem der Niederschlag in Wasser etwas löslich ist. Die Analyse ergab für das Salz die Formel: $K_2Cr_2O_7 + CrO_3 \cdot 3CuO + 2H_2O$.

Dass diese Formel auch dem nach der Methode von Knop durch Einwirkung von Kaliumbichromat auf frisch gefälltes Kupferhydroxyd erhaltenen Doppelsalze zukomme, glaubte Freese dadurch bewiesen zu haben, dass er beim Waschen des gefällten Niederschlages mit heissem Wasser Kaliumbichromat ausziehen konnte und das zurückbleibende Salz, nun ganz frei von Kalium, die Zusammensetzung $CrO_3 \cdot 3CuO + 2H_2O$ besass.

Da mir jedoch dieser letztere Versuch eher darauf hinzuweisen schien, dass das von Knop untersuchte Salz möglicherweise durch Kaliumbichromat verunreinigtes, dreifach-basisches Kupferchromat sei und Freese es unterlassen hatte, auch das von Knop durch Einwirkung von Aetzkali auf ein Lösungsgemisch von Kaliumbichromat und Kupfersulfat erhaltene Kalium-Kupferchromat einer Untersuchung zu unterziehen, so fand ich mich veranlasst die auf dieses Doppelsalz bezüglichen Untersuchungen beider Forscher einer Controlle zu unterziehen.

In Folgendem sollen die zu diesem Zwecke ausgeführten Arbeiten und deren Ergebnisse angeführt werden:

Einwirkung kalter Lösungen von Kupfersulfat auf neutrales Kaliumchromat (Freese).

Beim Vermischen kalter Lösungen von Kupfersulfat und neutralem Kaliumchromat entsteht, je nach der Concentration der Lösungen, ein braungelber, oder kermesrothbrauner Niederschlag, der von dem überschüssigen Kaliumchromat durch Waschen mit kaltem Wasser nur äusserst schwierig sich befreien lässt; der bis zum farblosen Ablaufen

¹⁾ Pogg. Ann. CXL, S. 242.

des Wassers gewaschene und bei 100° C. getrocknete Niederschlag besitzt die Farbe des Satinobers und die Formel: $\text{CrO}_3 \cdot 3\text{CuO} + 2\text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden
CrO_3	26.80 pCt.	27.31 pCt.
3CuO	63.58 -	63.40 -
$2\text{H}_2\text{O}$	9.62 -	— -

Lösungen von Kupfersulfat und Kaliumchromat wirken also bei gewöhnlicher Temperatur gerade so aufeinander ein, wie in der Hitze ¹⁾.

Es war nun noch zu untersuchen, ob bei genauer Einhaltung der von Freese angegebenen Methode zur Darstellung des Doppelsalzes durch Einwirkung einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol auf eine sehr verdünnte Kaliumchromatlösung das Kalium-Kupferchromat erhalten wird.

Da unter diesen Verhältnissen ein lichtgelber Niederschlag entsteht, so musste bei der Verschiedenheit der qualitativen Erscheinung auf eine Verschiedenheit der Zusammensetzung dieses Körpers geschlossen werden. Zur Darstellung dieses Niederschlages verfährt man folgendermassen:

In eine Lösung von 2 g Kaliumchromat in einem halben L Wasser tröpfelt man eine concentrirte Kupfersulfatlösung ein; es entsteht ein lichtgelber, flockiger Niederschlag. Derselbe wird nach dem Absetzen sofort von der darüber stehenden Flüssigkeit durch Abgiessen befreit und darauf noch dreimal durch Decantation gewaschen.

Es ist zweckmässig, nur je 2 g Kaliumchromat zu verarbeiten und mehrere auf die eben beschriebene Weise dargestellten und vorläufig gewaschenen Niederschläge in einem grösseren Gefässe zu sammeln.

Der so erhaltene Körper lässt sich nun durch weitere Decantation und schliessliches Waschen mit kaltem Wasser auf dem Saugfilter sehr leicht von dem überschüssigen Kaliumchromat befreien. Das Waschwasser enthält anfangs, auch bei überschüssig angewandtem Kaliumchromat, neben diesem auch Kupfersulfat, später jedoch nach Entfernung des letzteren nur Kaliumbichromat ohne eine Spur von Kupfer, entgegen der Angabe von Freese, nach welcher der Niederschlag in Wasser etwas löslich sein soll.

Während des Waschens wird der Niederschlag in dem Masse, als er dichter wird, braungelb und besitzt nach dem Trocknen die Farbe des Eisenoockers.

¹⁾ Fehling, Neues Handwörterbuch der Chemie II, S. 677: „Chromsaures Kupferoxyd-Kali bildet sich bei Einwirkung kalter Lösungen von Kupfervitriol auf neutrales Kaliumchromat“ (Keil).

Das Salz ist frei von Kalium und die Analyse ergab wieder die der Formel $\text{CrO}_3 \cdot 3\text{CuO} + 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechenden Zahlen.

0.5980 g Substanz gaben 0.3776 g Cu O = 63.14 pCt. Cu O und 0.1257 g $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.1652$ g $\text{CrO}_3 = 27.62$ pCt.

	Berechnet	Gefunden
CrO_3	26.80 pCt.	27.62 pCt.
3CuO	63.58 -	63.14 -
2H ₂ O	9.62 -	— -

Als Resultat dieser Untersuchung geht also hervor, dass Lösungen von Kaliumchromat und Kupfersulfat in der Kälte wie in der Hitze, im concentrirten wie im verdünnten Zustande in gleicher Weise auf einander einwirken. Je nach der Concentration der angewandten Lösungen ist der entstehende Niederschlag mehr oder weniger dicht und in Folge davon von lichtgelber, braungelber, oder kermesrothbrauner Farbe; nach dem Waschen und Trocknen ist er immer ockergelb und seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{CrO}_3 \cdot 3\text{CuO} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Einwirkung von Kaliumbichromat auf Kupferhydroxyd (Knop).

Frisch gefälltes Kupferhydroxyd, mit einer Lösung von Kaliumbichromat übergossen, verwandelt sich nach kurzer Zeit in einen rothbraunen Körper, der unter dem Mikroskope als Gemenge eines amorphen Pulvers und gelblicher Kryställchen (Kaliumbichromat) erscheint. Wie immer, wenn ein Niederschlag durch Fällen mit Kaliumchromat erhalten wird, lässt sich auch dieses Salz nur sehr schwer von dem überschüssigen Chromat befreien.

Das Waschwasser ist frei von Kupfer und enthält nur Kaliumbichromat.

Der bis zum farblosen Ablaufen des Wassers gewaschene und bei 100° C. getrocknete Niederschlag enthält nur Spuren von Kalium, besitzt die Farbe des Satinobers und liefert bei der Analyse Zahlen, entsprechend der Formel: $\text{CrO}_3 \cdot 3\text{CuO} + 2\text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden
CrO_3	26.80 pCt.	27.29 pCt.
3CuO	63.58 -	63.31 -
2H ₂ O	9.62 -	— -

Einwirkung von Kaliumbichromat auf Kupfersulfat unter Zusatz von Aetzkali (Knop).

Lösungen von Kaliumbichromat und Kupfersulfat wirken auf einander nicht ein; fügt man jedoch Aetzkali hinzu, so fällt ein Niederschlag, der, nach Knop, „anfängs heller, später aber krystallinisch

und dunkler wird.“ Ich habe unter diesen Umständen folgendes beobachtet:

Beim Versetzen eines Lösungsgemisches von Kaliumbichromat und Kupfersulfat mit Aetzkaliösung zeigen sich, je nach der hinzugefügten Menge der letzteren, verschiedene Reaktionserscheinungen. Der zuerst entstehende Niederschlag ist rothbraun, wird bei weiterem Zusatz von Kalilösung grünlich gelb, dann grün und geht schliesslich in blaues Kupferhydroxyd über.

Es wurde nun durch Versuche festgestellt, in welchem Gewichtsverhältnisse die Körper gemengt werden müssen, um die drei ersten Reaktionserscheinungen zu fixiren, um jeden dieser Niederschläge für sich allein, ohne Beimengung mit den anderen darzustellen.

Die Bedingungen zur Darstellung des braunrothen Körpers ergaben sich aus der Ueberlegung, dass das anfangs hinzugefügte Aetzkali wohl zunächst die Umwandlung des Kaliumbichromates in neutrales Kaliumchromat bewerkstelligen dürfte, wodurch dann auch dasselbe Reaktionsprodukt, wie bei der Einwirkung von neutralem Kaliumchromat auf Kupfersulfat, nämlich dreifach basisches Kupferchromat, resultiren müsste.

Diese Voraussetzung fand durch das Experiment ihre Bestätigung.

Vermischt man die Lösung einer genau abgewogenen Menge von Kaliumbichromat mit überschüssiger, concentrirter Kupfersulfatlösung und fügt nun genau so viel Kalilösung hinzu, als nöthig ist, um das Kaliumbichromat in neutrales Chromat zu verwandeln, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag, der nach dem Waschen und Trocknen ockergelb ist und dem nach der Analyse die Formel $\text{CrO}_3 \cdot 3\text{CuO} + 2\text{H}_2\text{O}$ zukommt.

Die Annahme, dass das hinzugefügte Kali in dem hier angeführten Sinne wirkte, findet noch ferner ihre Bestätigung darin, dass der oben erwähnte, gelbe, sowie der grüne Niederschlag auch durch Einwirkung von Aetzkali auf ein Lösungsgemisch von neutralem Kaliumchromat und Kupfersulfat erhalten werden kann.

Zur Darstellung des gelben und grünen Niederschlages werden in je einem halben L Wasser gelöst: 11.37 g Kaliumbichromat, 15 g neutrales Kaliumchromat, 58 g Kupfersulfat, 15 g Aetzkali und zur Neutralisation des Kaliumbichromates 4.31 g Aetzkali. Letztere Lösung nenne ich der Einfachheit wegen Neutralisationsflüssigkeit.

Vermischt man nun von diesen Lösungen 50 ccm Kaliumbichromat, 50 ccm Neutralisationsflüssigkeit und 75 ccm Aetzkali, erwärmt dieses Gemisch auf etwa 70° C. und schüttet dasselbe in 50 ccm der Kupfersulfatlösung, so fällt ein gelber Niederschlag. Derselbe bildet sich auch, wenn man ein Gemisch von 500 ccm der Lösung von neu-

tralem Kaliumchromat und 75 ccm der Aetzkalilösung in 50 ccm der Kupfersulfatlösung einträgt.

Der grüne Niederschlag erfolgt beim Eingiessen eines Gemisches von 50 ccm der Kaliumchromatlösung, 50 ccm der Neutralisationsflüssigkeit und 100 ccm der Aetzkalilösung, oder von 50 ccm der Lösung von neutralem Kaliumchromat und 100 ccm Aetzkalilösung in 50 ccm der Kupfervitriollösung. Wird die Fällung in der Wärme (bei 80° C.) vorgenommen, so ist der Niederschlag dunkelbraun mit einem Stich ins Grüne; dieselbe Farbe besitzt auch der kalt gefällte Niederschlag nach dem Waschen und Trocknen.

Gelbes Salz. Der mit heissem Wasser bis zum farblosen Abfließen desselben gewaschene und bei 100° getrocknete, gelbe Niederschlag lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

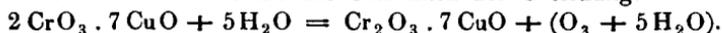
- I. 0.7123 g Subst. gaben 0.4686 g CuO = 65.78 pCt. CuO und 0.1247 g Cr₂O₃ = 0.1639 g CrO₃ = 23.00 pCt. CrO₃.
 II. 0.6490 g Subst. gaben 0.4277 g CuO = 65.90 pCt. CuO und 0.1129 g Cr₂O₃ = 0.1483 g CrO₃ = 23.00 pCt. CrO₃.
 III. 0.8826 g Subst. gaben 0.0844 g H₂O = 9.56 pCt. H₂O.

Diese Zahlen ergeben die Formel:



	Berechnet	Gefunden	
2 CrO ₃	23.71 pCt.	23.00	23.00 pCt.
7 CuO	65.65 -	65.78	65.90 -
5 H ₂ O	10.64 -	9.56	— -

Beim Erhitzen zerfällt das Salz nach der Gleichung:



Das giebt einen Gewichtsverlust von 16.30 pCt.

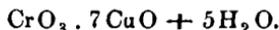
- I. 0.8188 g Subst. ergaben nach dem Erhitzen eine Gewichtsabnahme von 0.1340 g = 16.36 pCt.
 II. 0.6368 g Subst. ergaben nach dem Erhitzen eine Gewichtsabnahme von 0.1044 g = 16.39 pCt.
 III. 0.5836 g Subst. ergaben nach dem Erhitzen eine Gewichtsabnahme von 0.0972 g = 16.65 pCt.

	Berechnet	Gefunden	
Glühverlust	16.30 pCt.	16.36	16.39 16.65 pCt.

Braunes Salz. Die Analyse der mit heissem Wasser gewaschenen und bei 100° C. getrockneten Verbindung ergab folgende Resultate:

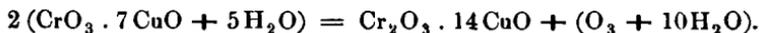
- I. 0.6052 g Subst. gaben 0.4455 g CuO = 73.61 pCt. CuO und 0.0618 g Cr₂O₃ = 0.08105 g CrO₃ = 13.37 pCt. CrO₃.
 II. 0.5924 g Subst. gaben 0.4355 g CuO = 73.51 pCt. CuO und 0.0582 g Cr₂O₃ = 0.0765 g CrO₃ = 12.91 pCt.
 III. 0.5990 g Subst. gaben 0.0614 g Cr₂O₃ = 0.0807 g CrO₃ = 13.47 pCt. CrO₃.

Diese Zahlen ergaben, den Verlust als Wasser berechnet, die Formel:



	Gefunden		Berechnet	
CrO ₃	13.45 pCt.		13.37	13.47 pCt.
7 CuO	74.48	-	73.61	73.51
5 H ₂ O	12.07	-	—	—

Beim Erhitzen würde das Salz nach folgender Gleichung zersetzt werden:



Daraus berechnet sich ein Glühverlust von 15.27 pCt.

I. 0.5950 g Subst. verloren beim Glühen 0.0940 g = 15.79 pCt.

II. 0.5112 - - - - - 0.0757 g = 14.80

	Berechnet	Gefunden	
Glühverlust	15.27 pCt.	15.79	14.80 pCt.

359. M. Rosenfeld: Vorlesungsversuche.

(Eingegangen am 16. Juli.)

1. Temperaturveränderungen beim Auflösen von Salzen.

Zur Demonstration der beim Auflösen verschiedener Salze auftretenden Temperaturveränderungen benutze ich den hier abgebildeten Apparat. Das Kölbchen *a*, in dem das Auflösen der Salze vorgenommen wird, fasst 100 ccm; die Röhren *b* und *c* haben eine lichte Weite von 3—4 mm und eine Höhe von etwa 70 cm, das Gefäß *d* von 40 ccm Inhalt ist mit gefärbter Flüssigkeit (Chamäleonlösung ganz gefüllt).

Fig. 1.



Findet nun beim Lösen eines Salzes Wärmeentwicklung statt, so steigt die Flüssigkeit durch den Druck der im Kölbchen ausgedehnten Luft in der Röhre *c* in die Höhe; bei auftretender Temperaturerniedrigung erhebt sich in Folge der Verdichtung der Luft im Kölbchen die Flüssigkeitssäule in der Röhre *b*.

Zur deutlicheren Sichtbarmachung des Versuches empfiehlt es sich, für den Apparat eine weisse Wand als Hintergrund zu wählen.

2. Absorption von Ammoniak und Salzsäure durch Wasser.

Um das Absorptionsvermögen des Wassers für diese Gase zu zeigen, kann man sich mit Vortheil der in Fig. 2 abgebildeten Absorptionsflasche *A* bedienen. Dieselbe besteht aus einer beliebig