

# Über Kupferchromat

von

**Max Gröger.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Wien, I.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1903.)

Wenn man eine Lösung von Kupferchlorid mit Kaliumchromatlösung versetzt, so entsteht ein rostbrauner Niederschlag, der, mit Wasser bis zur Farblosigkeit des ablaufenden Filtrates gewaschen, lufttrocken, die der Formel  $3\text{CuO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsprechende Zusammensetzung besitzt. Daß dies nicht zugleich die Zusammensetzung der ursprünglichen Fällung sein kann, erkennt man leicht daran, daß die Farbe des Niederschlages beim Auswaschen immer heller wird und daß bei Anwendung kalten Wassers das Auswaschen sehr oft wiederholt werden muß, bis man endlich ein vollkommen farbloses, chromsäurefreies Filtrat erhält. Versuche, die in der Absicht angestellt wurden, die ursprüngliche Zusammensetzung des ausgefallenen Kupferchromates zu ermitteln, ergaben eine bisher nicht bekannt gewordene, auffallende Verschiedenheit im Verhalten von Kupferchlorid und Kupfersulfat gegenüber Kaliumchromat einerseits und von Kalium-, Ammonium- und Natriumchromat gegenüber Kupferchlorid andererseits, die mich veranlaßt, diese im nachstehenden zu veröffentlichen.

Alle für die Versuche verwendeten Lösungen, deren Konzentration im folgenden nicht näher bezeichnet ist, waren äquivalentnormal, enthielten also im Liter  $85 \cdot 3 \text{ g CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , beziehungsweise  $124 \cdot 9 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $97 \cdot 2 \text{ g K}_2\text{CrO}_4$ ,  $81 \cdot 1 \text{ g Na}_2\text{CrO}_4$  und  $76 \cdot 1 \text{ g (NH}_4)_2\text{CrO}_4$ .

### 1. Kupferchlorid und Kaliumchromat.

Mischt man Kupferchlorid- und Kaliumchromatlösungen in beliebigen Volumsverhältnissen, so entsteht anfangs stets ein voluminöser rostbrauner Niederschlag. Läßt man diesen aber mit der Flüssigkeit, aus der er sich ausgeschieden, stehen, so zeigt sich, daß die mit Kupferchloridüberschuß gefällten Niederschläge allmählich dunkelrot und krystallinisch werden, während die mit Kaliumchromatüberschuß erhaltenen amorph bleiben.

- a) Zwei Volum der Kupferlösung wurden mit einem Volum der Chromatlösung durchgeschüttelt, der Niederschlag sofort auf gehärtetem Filter abfiltriert, gut abgesaugt, ohne auszuwaschen vom Filter genommen, auf porösen Ton gestrichen, abgepreßt und trocken gelassen.
- b) Zwei Volum Kupferlösung und ein Volum Chromatlösung wurden gemischt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 24 Stunden schon war der ursprünglich braune, flockige Niederschlag stark zusammengesunken, dunkelrot und krystallinisch geworden. Nach 4 Tagen wurde der Niederschlag abfiltriert, abgesaugt und ohne Auswaschen auf Ton trocken gelassen.
- c) Ein ebenso dargestellter krystallinischer Niederschlag wurde vor der Saugpumpe mit kaltem Wasser rasch ausgewaschen; sein Aussehen änderte sich dabei nicht. Die letzten Waschwässer waren fast farblos.

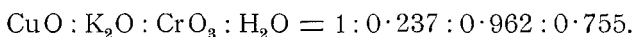
Die Analyse der bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Niederschläge ergab:

	Prozente			Molekularverhältnis	
	CuO	CrO <sub>3</sub>	Cl	CuO	: CrO <sub>3</sub>
für <i>a</i> . . . . .	39·97	40·67	3·18	1	0·809
für <i>b</i> . . . . .	37·69	44·62	0·10	1	0·942
für <i>c</i> . . . . .	37·62	45·49	0·00	1	0·962

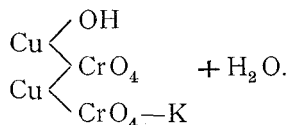
Hieraus ist ersichtlich, daß dem nicht gewaschenen amorphen Niederschlag noch eine beträchtliche, dem krystallinisch gewordenen aber nur eine sehr geringe Menge der

kaliumchloridhaltigen Mutterlauge anhaftet und daß letzterer bei raschem Auswaschen mit kaltem Wasser in seiner Zusammensetzung nur wenig verändert wird.

Trotz des bei der Fällung angewendeten großen Überschusses an Kupferchlorid sind alle Niederschläge kaliumhaltig. Die vollständige Analyse von *c* ergab darin: 10·57%  $K_2O$  und 6·45%  $H_2O$ . Dies entspricht dem Molekularverhältnis



Unter Berücksichtigung des geringen Chromsäure- und Kaliverlustes, welchen das Auswaschen bedingt, hat demnach der noch unzersetzte Niederschlag die Zusammensetzung:  $4CuO\cdot K_2O\cdot 4CrO_3\cdot 3H_2O$ . Der Niederschlag ist somit eine Kaliumverbindung, ein basisches Kaliumkupferchromat, möglicherweise konstituiert nach:



In feuchtem Zustande ist die Farbe dieser Verbindung dunkelkirschrot, nach dem Trocknen bräunlichrot. Unter dem Mikroskop erweist sich die Verbindung als einheitlich, sie besteht aus gut ausgebildeten dünnen vierseitigen Prismen, die vereinzelt zu sternförmigen Aggregaten verwachsen sind. Im durchfallenden Licht des Mikroskopes zeigen die Kryställchen eine gelbbraune Färbung.

Beim Glühen gibt die Verbindung unter Sauerstoffentwicklung einen schwarzen Rückstand, aus dem durch Wasser leicht das gesamte Kalium als Chromat und Bichromat ausgezogen wird. Ein quantitativer Versuch ergab 28·90% Wasserlösliches, darin 10·44%  $K_2O$  (gegenüber den direkt gefundenen 10·57%) und 18·57%  $CrO_3$ , entsprechend einem Gemisch von 21·78%  $K_2Cr_2O_7$  und 7·12%  $K_2CrO_4$ .

Um den Einfluß der Konzentration der zur Fällung verwendeten Lösungen auf die Zusammensetzung des Niederschlages zu ermitteln, wurden unter Beibehaltung des Molekularverhältnisses  $2CuCl_2 : K_2CrO_4$  a) Vierfach-, b) Einfach- und c) Viertelnormallösungen zur Fällung benützt. Zuerst

entstand in allen Fällen wieder ein rostbrauner voluminöser Niederschlag.

Niederschlag *a* war schon in wenigen Stunden orange geworden und zeigte unter dem Mikroskop undeutlich krystallinische Körnchen.

Niederschlag *b* war nach 48 Stunden kirschrot geworden und zeigte unter dem Mikroskop wieder die vorhin beschriebenen regelmäßigen Prismen. In weiteren zwei Wochen war keine Änderung im Aussehen und im mikroskopischen Bilde zu bemerken.

Bei Niederschlag *c* trat ein Krystallinischwerden nicht mehr ein; er war nach vier Wochen noch rostbraun und flockig.

Die Niederschläge abfiltriert, rasch mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet, gaben bei der Analyse:

	Prozente		Molekularverhältnis	
	CuO	CrO <sub>3</sub>	CuO	: CrO <sub>3</sub>
<i>a</i> .....	37·05	45·70	1	0·979
<i>b</i> .....	37·51	45·62	1	0·965
<i>c</i> .....	40·97	41·95	1	0·814

Die Konzentration der zur Fällung verwendeten Lösungen hat demnach wohl einen bedeutenden Einfluß auf die Geschwindigkeit des Krystallinischwerdens, nicht aber auf die Zusammensetzung des krystallisierten Niederschlages. Die hellere Farbe des aus konzentrierterer Lösung erhaltenen ist durch die geringeren Dimensionen und die weniger regelmäßige Ausbildung der rasch entstandenen Kryställchen zu erklären.

Beim Schütteln des krystallisierten Kaliumkupferchromates mit kaltem Wasser färbt sich dieses nur ganz blaß grünlichgelb, erst nach längerer Berührung tritt stärkere Gelbfärbung ein. Durch kochendes Wasser aber wird die Verbindung rasch zersetzt. Nach wiederholtem Auswaschen mit kochendem Wasser bis zur Farblosigkeit des Dekantates blieb ein flockiger ockergelber Niederschlag, der kein Kalium mehr enthielt. Nach dem Trocknen bei 100° ergab die Analyse:

	Prozente	Molekular- verhältnis
CuO .....	62·68	1
CrO <sub>3</sub> .....	28·03	0·355
H <sub>2</sub> O (a. d. Diff.) .....	9·29	0·654,

der Formel  $3 \text{CuO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  oder  $2 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCrO}_4$  entsprechend. Die Waschwässer gaben beim Verdampfen unter Ausscheidung unlöslichen, rotbraunen, basischen Kupferchromates Krystalle von Kaliumbichromat, welchen eine kupferhaltige chromsäurereiche Mutterlauge ( $\text{CuCr}_2\text{O}_7$ ) anhaftete.

Die aus Chromatüberschuß gefällten amorphen Niederschläge werden durch Wasser viel rascher zersetzt wie die aus Kupfersalzüberschuß gefällten krystallinisch gewordenen; ihre ursprüngliche Zusammensetzung läßt sich daher nicht ermitteln. Trotzdem wurde aber zum Vergleich ein Niederschlag aus zwei Volum Chromatlösung und einem Volum Kupferlösung sofort nach der Fällung vor der Saugpumpe abfiltriert und zehnmal unter jedesmaligem Vollgießen des Filters mit kaltem Wasser und vollständigem Absaugen ausgewaschen. Die letzten Waschwässer waren noch blaßgelblich. Der Niederschlag, erst an der Luft, dann bei  $100^\circ$  ausgetrocknet, gab bei der Analyse:

	Prozente	Molekular- verhältnis
CuO .....	37·97	1
K <sub>2</sub> O .....	13·43	0·298
CrO <sub>3</sub> .....	43·39	0·909
H <sub>2</sub> O (a. d. Diff.) .....	5·21	0·605

Der amorphe Niederschlag ist also kaliumreicher und chromsäurereicher als der krystallinische. Mit kochendem Wasser völlig ausgewaschen hinterließ er einen ockergelben Rückstand mit

	Prozente	Molekular- verhältnis
CuO .....	62·93	1
CrO <sub>3</sub> .....	27·45	0·347
H <sub>2</sub> O (a. d. Diff.) .....	9·62	0·675,

also wieder  $2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCrO}_4$ . Die Waschwässer schieden beim Verdampfen nur sehr geringe Mengen von basischem Kupferchromat aus, die Hauptmasse des Rückstandes war Kaliumbichromat.

## 2. Kupfersulfat und Kaliumchromat.

Vermischt man die Lösungen von Kupfersulfat und Kaliumchromat in wechselnden Mengen, so zeigt sich auch hier, daß der anfänglich amorphe, rostbraune Niederschlag beim Stehen mit der Lösung, falls das Kupfersalz im Überschuß ist, krystallinisch wird, bei Chromatüberschuß aber amorph bleibt.

- a) Zwei Volum Kupfersulfatlösung und ein Volum Kaliumchromatlösung wurden vermischt, der ausgeschiedene Niederschlag sogleich abfiltriert, gut abgesaugt, auf Ton gestrichen und trocken gelassen.
- b) Zwei Volum Kupferlösung und ein Volum Chromatlösung wurden vermischt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach drei Tagen war der Niederschlag schön bräunlichrot und krystallinisch geworden; er wurde hierauf abfiltriert und, ohne ihn auszuwaschen, auf Ton getrocknet.
- c) Ein ebenso dargestellter Niederschlag wurde vor der Saugpumpe rasch mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Die Analyse der bei  $100^\circ$  getrockneten Niederschläge ergab:

	Prozente		Molekularverhältnis	
	CuO	CrO <sub>3</sub>	CuO	: CrO <sub>3</sub>
für <i>a</i> . . . . .	38·70	37·50	1	0·769
für <i>b</i> . . . . .	38·21	29·90	1	0·623
für <i>c</i> . . . . .	38·35	30·10	1	0·624

Daraus ist zu entnehmen, daß der ursprüngliche Niederschlag viel chromsäurereicher ist als der krystallinisch gewordene und daß letzterer bei raschem Auswaschen mit kaltem Wasser kaum merklich zersetzt wird.

Trotz des bei der Fällung angewandten großen Überschusses an Kupfersulfat sind wieder alle Niederschläge reich

an Kalium. Während die aus Kupferchlorid erhaltene kristallinische, mit kaltem Wasser ausgewaschene Verbindung chlorfrei ist, ist die auf gleiche Weise aus Kupfersulfat entstandene sulfathaltig. Die vollständige Analyse von *c* ergab:

	Prozente
K <sub>2</sub> O . . . . .	11·25
SO <sub>3</sub> . . . . .	14·72
H <sub>2</sub> O . . . . .	6·40

Daraus berechnet sich für diese Verbindung das Molekularverhältnis:

$$\text{CuO} : \text{K}_2\text{O} : (\text{CrO}_3 + \text{SO}_3) : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0\cdot248 : (0\cdot624 + 0\cdot381) : 0\cdot737.$$

Vergleicht man dieses mit dem für die aus Kupferchlorid dargestellte Verbindung gefundenen

$$\text{CuO} : \text{K}_2\text{O} : \text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0\cdot237 : 0\cdot962 : 0\cdot755,$$

so zeigt sich, daß jene von dieser sich nur dadurch unterscheidet, daß ein Teil der Chromsäure (etwa drei Achtel) durch die äquivalente Menge Schwefelsäure ersetzt ist.

Daß die Verbindung einheitlich ist und nicht etwa ein Gemenge basischen Kupfersulfates mit basischem Kaliumkupferchromat, ergibt die mikroskopische Prüfung. Sie zeigt unter dem Mikroskop vollkommen regelmäßige Rhomben von bräunlicher Farbe. Feucht ist die Verbindung lebhaft orangerot, getrocknet zeigt sie ein schönes bräunliches Orangerot.

Durch kaltes Wasser wird die Verbindung wieder nur sehr langsam, durch kochendes rasch zersetzt. Beim Glühen bleibt ein schwarzer Rückstand, der an Wasser Kaliumsulfat und etwas Kupfersulfat, aber kein Kaliumchromat abgibt.

Im Gegensatz zum Verhalten des Kupferchlorides hat die Konzentration der zur Fällung verwendeten Kupfersulfatlösung einen sehr bedeutenden Einfluß auf die Zusammensetzung des Niederschlages, wie die folgenden Versuche erweisen.

Zur Fällung wurden *a*) Dreifach-, *b*) Einfach-, *c*) Drittelnormallösungen verwendet, unter Beibehaltung des Verhältnisses  $2\text{CuSO}_4 : \text{K}_2\text{CrO}_4$ .

Niederschlag *a* war schon nach 24 Stunden krystallinisch geworden.

Niederschlag *b* begann erst nach 48 Stunden krystallinisch zu werden; die Umwandlung war nach drei Tagen beendet.

Niederschlag *c* zeigte die ersten Anzeichen von Krystallisation nach vier Tagen, erst nach zwölf Tagen waren die letzten Anteile des ursprünglichen, flockigen, braunen Niederschlages verschwunden. Die Farbe von *a* war hellorange, die von *b* rot, die von *c* sehr dunkel kirschrot. Unter dem Mikroskop zeigte *a* ganz kleine, weniger gut entwickelte, *b* größere und regelmäßig entwickelte, *c* noch bedeutend größere Rhomben von braungelber bis braunroter Farbe. *c* zeigte schon dem freien Auge glitzernde Krystallflächen. Nach zwei Wochen wurden die Niederschläge abfiltriert und mit kaltem Wasser rasch ausgewaschen. Die Analyse der bei 100° ausgetrockneten Niederschläge ergab:

	Prozente			Molekularverhältnis			
	CuO	CrO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CuO : CrO <sub>3</sub> : SO <sub>3</sub> : (CrO <sub>3</sub> +SO <sub>3</sub> )			
für <i>a</i> . . .	38·68	24·28	18·15	1	0·498	0·466	0·964
für <i>b</i> . . .	38·61	29·53	13·29	1	0·609	0·342	0·951
für <i>c</i> . . .	37·85	37·97	6·74	1	0·796	0·177	0·973

Man sieht, daß die Menge der in die Verbindung an Stelle der Chromsäure eintretenden Schwefelsäure mit der Konzentration der zur Fällung verwendeten Kupfersulfatlösung zunimmt. Eine bestimmte Formel für die Verbindung (welche man als ein basisches Kaliumkupfersulfatochromat bezeichnen könnte) aufzustellen, ist daher nicht tunlich.

Aus Drittelnormallösungen wurde noch ein zweitesmal eine größere Menge des dunkelroten, schön krystallisierten Niederschlages dargestellt und einer vollständigen Analyse unterzogen. Diese ergab:

	Prozente	Molekularverhältnis
CuO . . . . .	37·94	1
K <sub>2</sub> O . . . . .	11·21	0·249
CrO <sub>3</sub> . . . . .	37·27	0·781
SO <sub>3</sub> . . . . .	6·17	0·162
H <sub>2</sub> O . . . . .	6·63	0·768,



mit Rücksicht auf den geringen Chromsäureverlust beim Auswaschen wieder eine der oben gegebenen Formel entsprechende Zusammensetzung.

Durch Vermischen einer Lösung von Kupfersulfat mit einem Überschuß von Kaliumbichromat und allmählichem Zusatz von Kalilauge erhielt schon A. Knop<sup>1</sup> ein Doppelsalz, welchem er die Formel  $K_2O \cdot CrO_3 + 3CuO \cdot 2CrO_3 + 3H_2O$  beilegt. Ich habe auf diese Weise stets nur die soeben beschriebenen sulfathaltigen Kaliumkupferchromate erhalten können. Auch durch Einwirkung von Kaliumbichromat auf frisch gefälltes Kupferhydroxyd soll dieselbe Verbindung entstehen. Knop gibt nicht an, ob das Hydroxyd aus Kupfersulfat oder einem anderen Kupfersalz gefällt und ob ein Auswaschen vorgenommen wurde oder nicht. Ich vermute letzteres, da nach Knop's Beschreibung die mikroskopischen Kryställchen der Verbindung aus sechsseitigen Tafeln (Rhomben mit zwei gegenüberliegenden, gerade abgestumpften Ecken) bestehen, welche nach meinen Versuchen nur aus sulfathaltigen Lösungen sich ausscheiden, während aus sulfatfreien viel kleinere prismatische Kryställchen (so wie die oben bei der Einwirkung von überschüssigem Kupferchlorid auf Kaliumchromat beschriebenen) sich bilden. Da Knop den Wassergehalt der Verbindung nicht direkt bestimmt, sondern nur aus dem Glühverlust durch Abzug des durch den Übergang der Chromsäure in Chromoxyd entweichenden Sauerstoffes berechnet hat, so wird es wahrscheinlich, daß ihm der Schwefelsäuregehalt der Niederschläge entgangen ist. Seine Formel für das Kaliumkupferchromat (welcher seine Analysen ohnedies nur in sehr grober Annäherung entsprechen) ist daher durch die oben entwickelte zu ersetzen.

Die aus Kaliumchromatüberschuß durch Kupfersulfat gefällten, amorphen, braunen Niederschläge werden beim Auswaschen so rasch zersetzt, daß sich ihre ursprüngliche Zusammensetzung nicht genügend genau ermitteln läßt. Der Vollständigkeit halber wurden aber doch Niederschläge aus einem Volum Kupferlösung mit einem Volum, beziehungsweise

---

<sup>1</sup> Annalen der Chemie und Pharmacie, 70, S. 52.

zwei Volum Chromatlösung gefällt, sofort abfiltriert, abgesaugt, ohne Auswaschen auf Ton getrocknet und analysiert.

Sie enthielten:

	Prozente		Molekularverhältnis	
	CuO	CrO <sub>3</sub>	CuO	: CrO <sub>3</sub>
	35·6	42·4	1	0·952
beziehungsweise	34·1	42·1	1	0·990,

entsprechen in ihrer Zusammensetzung also den aus Kupferchlorid in gleicher Weise dargestellten.

### 3. Kupferchlorid und Natriumchromat.

Beim Vermischen der Lösungen von Kupferchlorid und Natriumchromat entsteht kein rotbrauner, sondern ein grünlich-braungelber flockiger Niederschlag, der aber, in Berührung mit der Mutterlauge bleibend, kurz nach der Fällung deutlich brauner wird, nach wenigen Stunden lebhaft rostbraun erscheint und weiterhin so bleibt. Ein Krystallinschwerden tritt weder bei Kupferchlorid- noch bei Chromatüberschuß auf. Wird eine kleine Menge des frisch gefällten Niederschlages sofort nach der Fällung vor der Pumpe abfiltriert und ohne Unterbrechung kalt ausgewaschen, so behält er seine grüngelbe Farbe. Bei Anwendung größerer Niederschlagsmengen gelingt es nicht, die Braunfärbung zu vermeiden. Es wurden deshalb mehrmals hintereinander je 10 *cm*<sup>3</sup> Kupferchloridlösung und 5 *cm*<sup>3</sup> Chromatlösung kurz durchgeschüttelt, sofort auf ein Saugfilter gebracht und unter zehnmalem Vollgießen mit kaltem Wasser rasch ausgewaschen, der Niederschlag gut abgesaugt und an der Luft trocknen gelassen. Es blieb ein lockerer grünlichbraungelber (»flechtengelber«) amorpher Rückstand. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab:

	Prozente	Molekular- verhältnis
CuO . . . . .	63·52	1
CrO <sub>3</sub> . . . . .	26·42	0·331,

sie enthielt nur Spuren Chlor und kein Natrium. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCrO}_4$

Der in Berührung mit der Mutterlauge braun gewordene Niederschlag ist, wie die folgenden Versuche zeigen, chromsäurereicher. Genau läßt sich seine Zusammensetzung wieder nicht feststellen, da seine Zersetzlichkeit durch Wasser zu groß ist. Der frisch gefällte, grünlichgelbe Niederschlag gibt auch mit kaltem Wasser sehr bald farblose chromsäurefreie Waschwässer, während der braun gewordene auch bei oftmaligem Auswaschen immer noch chromsäurehaltige, gelblich gefärbte Waschwässer liefert.

- a) Ein Niederschlag aus zwei Volum der Kupferchloridlösung und einem Volum der Natriumchromatlösung wurde sofort nach der Fällung abfiltriert, abgesaugt und ohne auszuwaschen auf porösen Ton gestrichen. Der an der Luft trocken gewordene Niederschlag war schmutzig dunkelbraun.
- b) Ein Niederschlag aus zwei Volum Kupferlösung und einem Volum Chromatlösung wurde nach dreitägigem Verweilen unter der Mutterlauge vor der Pumpe abfiltriert, gut abgesaugt und zehnmal unter jedesmaligem Vollgießen des Filters mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die letzten Waschwässer waren noch gelb gefärbt. Der noch feuchte Niederschlag war lebhaft braun (wie gebrannte Siena), nach dem Trocknen dunkelbraun, zerrieben wieder hellbraun.
- c) Auf gleiche Weise wurde ein Niederschlag aus einem Volum Kupferlösung und zwei Volum Chromatlösung behandelt. Der Niederschlag war viel voluminöser als der mit Kupferchloridüberschuß erhaltene und hatte eine rostbraune Farbe. Ein Teil davon wurde
- d) mit kochendem Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos ablief.

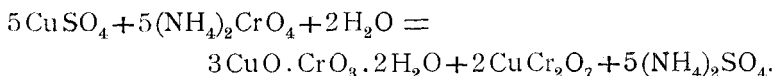
Die Analyse der bei 100° getrockneten Niederschläge gab:

	Prozente				Molekularverhältnis	
	CuO	CrO <sub>3</sub>	Na	Cl	CuO	: CrO <sub>3</sub>
für a . . . . .	57·75	28·42	1·38	2·13	1	0·390
für b . . . . .	60·28	29·39	0·41	1·33	1	0·387
für c . . . . .	59·99	29·39	—	—	1	0·389
für d . . . . .	62·86	27·01	—	—	1	0·342

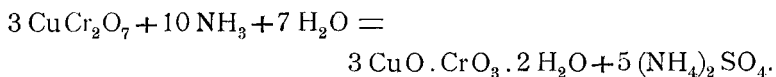
Natriumchromat fällt somit aus Kupferchlorid keine Natriumverbindung, sondern das grünlichbraungelbe basische Kupferchromat  $2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCrO}_4$ , welches in der Mutterlauge in ein lebhaft braun gefärbtes, chromsäurereicheres, basisches Kupferchromat übergeht, das bei vollständigem Auswaschen die aufgenommene Chromsäure unter Rückbildung der ursprünglichen Verbindung wieder verliert.

#### 4. Kupferchlorid und Ammoniumchromat.

Die Einwirkung von Ammoniumchromat auf Kupfersulfat wurde schon von Albiano<sup>1</sup> untersucht. Beim Vermischen heißer Lösungen äquivalenter Mengen dieser Salze fällt nach Albiano das gelbbraune basische Kupferchromat  $3\text{CuO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aus, während Kupferbichromat in Lösung bleibt nach:



Erst durch Zusatz von Ammoniak wird das gesamte Kupfer ausgefällt nach:



Ich habe diese Angaben nachgeprüft und bestätigt gefunden, bin aber gleichzeitig durch die nachfolgend beschriebenen Versuche, bei welchen die Fällungen nicht bei Kochhitze, sondern bei Zimmertemperatur vorgenommen wurden, zu der Ansicht gekommen, daß erst durch das Auswaschen des Niederschlages mit kochendem Wasser das basische Salz  $3\text{CuO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sich bildet.

Es wurden Normallösungen von Kupferchlorid und Ammoniumchromat in verschiedenen Mengenverhältnissen gemischt. In allen Fällen entstand ein lebhaft bräunlichorange gefärbter Niederschlag. Da zu erwarten war, daß Ammoniumchromat sich dem Kaliumchromat analog verhalte, so wurden die

<sup>1</sup> Chemisches Zentralblatt, 1888, II, S. 1024.

Niederschläge mit der Mutterlauge längere Zeit in Berührung gelassen. Ein Krystallinschwerden der Niederschläge war aber noch nach zwei Monaten nicht zu bemerken. Unter dem Mikroskop zeigten alle das gleiche Aussehen, sehr kleine, mehr oder weniger rundliche Körnchen; Krystalle waren nicht wahrnehmbar. Beim Auswaschen der abfiltrierten Niederschläge mit kaltem Wasser zeigt sich wieder, daß, wenn die Niederschläge schon längst kein Ammoniumchlorid (von der ursprünglich anhaftenden Mutterlauge herrührend) mehr enthalten, noch immer Chromsäure an dasselbe abgegeben wird, wobei die Farbe des Niederschlages immer gelber wird. Das Auswaschen bewirkt somit eine Zersetzung des ursprünglichen Niederschlages. Der Angriff des Wassers darauf ist viel stärker als auf das krystallinische Kaliumkupferchromat. Eine genaue Feststellung der ursprünglichen Zusammensetzung der Fällungen ist daher nicht möglich; annähernd wurde diese durch die folgenden Versuche ermittelt:

Ein Niederschlag aus zwei Volum Kupferchloridlösung und ein Volum Ammoniumchromatlösung wurde eine Woche nach der Fällung *a*) zur Hälfte abfiltriert, abgesaugt und ohne Auswaschen auf Tonplatten gestrichen, *b*) zur anderen Hälfte auf dem Saugfilter zehnmal unter jedesmaligem Vollgießen des Filters und vollständigem Absaugen mit kaltem Wasser ausgewaschen und an der Luft trocknen gelassen. Die letzten Waschwässer waren noch gelblich, aber frei von Chloriden. Ebenso wurden *c*) und *d*) die Fällungen aus ein Volum Kupferlösung und zwei Volum Chromatlösung behandelt. Die Analyse der bei 100° getrockneten Niederschläge ergab:

	Prozente				Molekularverhältnis		
	CuO	CrO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	Cl	CuO : CrO <sub>3</sub> : (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O		
für <i>a</i> . . . . .	43·50	42·20	—	2·87	1	0·771	—
für <i>b</i> . . . . .	43·60	43·77	5·02	0·24	1	0·797	0·269
für <i>c</i> . . . . .	39·11	46·38	—	1·15	1	0·943	—
für <i>d</i> . . . . .	40·60	46·28	6·38	0·15	1	0·907	0·368

Hieraus ist zu entnehmen, daß die in der Kälte ausfallenden Niederschläge Ammoniumverbindungen sind;

insofern verhält sich also das Ammoniumchromat dem Kaliumchromat analog. Eine Formel für dieses basische Ammoniumkupferchromat aufzustellen erscheint gewagt, umsomehr als die kleinen Mengen Chlor, welche die Analysen auch für die gewaschenen Niederschläge *b* und *d* ergeben, in unlöslicher Form, vermutlich als basisches Kupferchlorid, darin enthalten sind. Jedenfalls ist aber die Verbindung bedeutend chromsäurereicher als das grünlichbraungelbe basische Kupferchromat  $3\text{CuO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , welches erst durch kochendes Wasser daraus entsteht.

Die Ausführung vorstehend gegebener Analysen war folgende:

Zur Bestimmung von Kupferoxyd und Chromsäure wurden die Präparate in wenig sehr verdünnter, kalter Schwefelsäure gelöst, kochend daraus durch Kalilauge Kupferoxyd gefällt, das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in einem abgemessenen Teil davon Chromsäure nach Seubert's<sup>1</sup> Vorschrift jodometrisch gemessen.

Um die bekannte Ungenauigkeit der Schwefelsäurebestimmung in chromsalzhaltigen Lösungen zu vermeiden, wurde das von Küster und Thiel<sup>2</sup> für die Fällung der Schwefelsäure als Baryumsulfat in ferrisalzhaltigen Lösungen ausgearbeitete Verfahren mit gutem Erfolge angewendet. Die Chromate wurden in Salzsäure gelöst, durch Alkohol reduziert, nach dem Verdünnen mit Wasser und Erkalten mit einem geringen Überschuß von Ammoniak gefällt. Die Flüssigkeit wurde hierauf samt dem darin befindlichen Niederschlag von Chromhydroxyd zum Kochen erhitzt, tropfenweise ein geringer Überschuß von Baryumchlorid zugesetzt, durch längere Digestion mit verdünnter Salzsäure das Chromhydroxyd wieder gelöst und hierauf das ausgefallene, fast reinweiße Baryumsulfat in bekannter Art zur Wägung gebracht.

Chlor wurde aus stark salpetersaurer Lösung durch tropfenweisen Zusatz eines möglichst geringen Überschusses

<sup>1</sup> Zeitschrift für angewandte Chemie, 1900, S. 1147.

<sup>2</sup> Zeitschrift für anorganische Chemie [1899], Bd. 19, S. 97.

von Silbernitrat (um ein Mitausfallen von Silberbichromat zu verhindern) als Silberchlorid gefällt.

Zur Trennung des Kaliums oder Natriums von Kupfer und Chrom wurde die salzsaure Lösung der Chromate mit Alkohol reduziert, Kupfer durch Schwefelwasserstoff, Chrom durch Ammoniak (doppelt) gefällt und der Eindampfrückstand des Filtrates nach Verjagung des Ammoniumchlorides mit Schwefelsäure abgeraucht. Die zurückbleibenden Sulfate wurden gewogen.

Aus den Chromaten, die Ammonium enthielten, wurde durch Kochen mit Kalilauge Ammoniak abdestilliert und in einer gemessenen Menge titrierter Salzsäure aufgefangen.

Die Bestimmung des Wassers geschah durch Erhitzen der Chromate mit Bleioxyd im getrockneten Luftstrom und Absorption des Wasserdampfes im gewogenen Chlorcalciumrohr.

---

Die bei dieser Arbeit und bei einer früheren<sup>1</sup> beobachtete Verschiedenheit im Verhalten der Sulfate und Chloride bei der Einwirkung auf Alkalichromate dürfte wohl auch bei anderen Metallen zu beobachten sein und soll der Gegenstand weiterer Untersuchungen werden.

---

<sup>1</sup> Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft (1902), 35, S. 3420.