Über Kupferkarbonat.

Von

MAX GRÖGER.

Die durch Fällung aus Kupfersalzlösungen mit Alkalikarbonaten entstehenden Kupferkarbonate enthalten nach den Angaben der Litteratur, abgesehen von dem wechselnden Gehalt an Wasser und Alkali, an 2 Mol. Kupferoxyd stets 1 Mol. Kohlensäureanhydrid gebunden, nur KÜHN¹ giebt an, durch Anwendung von Natriumkarbonat und Kupfersalzen in verschiedenen Mengenverhältnissen und verschieden hoher Temperatur eine ganze Reihe von basischen Kupferkarbonaten erhalten zu haben, bei denen das Molekularverhältnis $\text{CuO}:\text{CO}_2$ von 6:1 abnimmt bis 5:3. Da KÜHN nähere Angaben über die Darstellung dieser Verbindungen nicht macht und, wie es scheint, von ihm ein Gehalt der Niederschläge an Alkali- und etwaiger anderer basischer Salze unberücksichtigt geblieben ist, so schien mir eine neuerliche Prüfung dieser Verhältnisse wünschenswert.

Bei der Mehrzahl der zu diesem Zweck von mir ausgeführten Versuche wurden Normallösungen von normalem Natriumkarbonat, saurem Natriumkarbonat und Kupfersulfat (53 g Na_2CO_3 , bez. 84.1 g NaHCO_3 und 124.9 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 1 Liter) verwendet. Wo in folgendem die Konzentration der Lösungen nicht näher bezeichnet ist, sind diese Normallösungen gemeint. Alle Fällungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Normales Natriumkarbonat und Kupfersulfat.

Zunächst wurde festgestellt, daß die Niederschläge, die durch Eintropfen der Natriumkarbonatlösung in die Kupfersulfatlösung sich ausscheiden, alle basisches Kupfersulfat enthalten, selbst wenn erstere im Überschufs angewendet wird. Um dies zu vermeiden, wurde die Natriumkarbonatlösung durch einen Wirt'schen Rührer

¹ *Ann. Chem. Pharm.* 73, 84.

kräftig durchgerührt und aus einer Hahnpipette die Kupfersulfatlösung langsam zutropfen gelassen. Sofort nach der Fällung wurden die Niederschläge vor der Saugpumpe filtriert, auf dem Filter mit reichlichen Mengen kalten Wassers, hierauf, um sie der Einwirkung des Wassers möglichst rasch zu entziehen, mit Alkohol gewaschen, abgesaugt, auf dem geöffneten Filter flach ausgebreitet und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft trocknen gelassen.

Zur Analyse wurde ungefähr 1 g der lufttrockenen Niederschläge im Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohr im trockenen, kohlensäurefreien Luftstrome geglüht, das Wasser im Chlorkalciurohr, das Kohlensäureanhydrid im Natronkalkrohre aufgefangen. Aus der salpetersauren Lösung des Glührückstandes wurde das Kupfer elektrolytisch gefällt. Die Differenz zwischen Glührückstand und Kupferoxyd (aus dem bestimmten Kupfer berechnet) ergab die Menge des im Glührückstande vorhandenen Natriumkarbonats.

Niederschlag (1) wurde aus 110, **Niederschlag (2)** aus 200. **Niederschlag (3)** aus 400 ccm Natriumkarbonatlösung durch 100 ccm Kupfersulfatlösung gefällt. Alle drei Niederschläge waren grünlich-blau, voluminös, lufttrocken weißlichblau, sehr locker, amorph.

	Glührückstand	CO ₂	H ₂ O	Summe	Cu	Na ₂ CO ₃
Es gab (1)	64.06	17.55	18.33	99.94	50.15	1.29
(2)	64.39	14.43	21.42	100.24	50.37	1.35
(3)	66.57	13.53	20.18	100.28	52.21	1.23.

Daraus berechnet sich das Molekularverhältnis

	CuO : CO ₂ : H ₂ O		
für (1)	1	0.506	1.289
(2)	1	0.401	1.499
(3)	1	0.374	1.365.

Es ist ersichtlich, daß die ausfallenden Karbonate um so basischer werden, je mehr bei der Fällung das Natriumkarbonat vorwaltet. Der Natriumgehalt der Niederschläge ist zu gering, als daß er als wesentlicher Bestandteil derselben angenommen werden könnte; es ist vielmehr wahrscheinlich, daß das Natriumkarbonat von den kolloidalen Niederschlägen absorbiert gehalten wird. Völliges Auswaschen des Alkalis gelang nicht, ein allzulang andauerndes Waschen mußte auch wegen der später beschriebenen Änderungen, die die feuchten Niederschläge beim Aufbewahren erleiden, vermieden werden.

Um zu ermitteln, wie weit die Menge des Kohlensäurerestes in den Niederschlägen durch einen sehr großen Überschuß an

Natriumkarbonat herabgedrückt werden kann, wurden 200 ccm kalter, konzentrierter Sodalösung (3.4-normal) in oben beschriebener Weise mit 50 ccm Kupfersulfatlösung gefällt, der blaue, klumpige **Niederschlag (4)** vor der Pumpe abgesaugt und andauernd mit derselben Lösung gewaschen. Die Filtration erfolgte sehr langsam, das klare Filtrat war auch noch am Schlusse der Operation blafs-blau gefärbt. Hierauf wurde der Niederschlag wieder oftmals mit kaltem Wasser, sodann mit Alkohol ausgewaschen und an der Luft trocknen gelassen.

	Glührückstand	CO ₂	H ₂ O	Summe	Cu	Na ₂ CO ₃
Es gab (4)	68.56	9.41	22.11	100.08	51.59	4.00.

Daraus berechnet sich das Molekularverhältnis

$$\begin{array}{l} \text{CuO} : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} \\ \text{für (4)} \quad 1 \quad 0.264 \quad 1.512. \end{array}$$

Da es sehr wahrscheinlich erschien, daß bei noch längerer Einwirkung der Sodalösung der Niederschlag noch kohlenensäurermer wird, aber bei dem Auswaschen auf dem Filter wegen seiner kolloidalen Beschaffenheit eine gleichmäßige und rasche Durchtränkung mit der Lösung nicht zu erwarten war, so wurde bei einem nächsten Versuch der Niederschlag durch Dekantation gewaschen und nach jedesmaligem Abhebern des Gelösten durch den WITT'schen Rührer mit der Sodalösung kräftig durchgerührt. Die Lösung färbte sich auch nach oftmaliger Wiederholung dieser Operation immer wieder blau und der Niederschlag ging fast ganz in Lösung.

Niederschlag (5), aus 110 ccm Natriumkarbonatlösung mit 100 ccm Kupfersulfatlösung gefällt, blieb im bedeckten Becherglas mit der Mutterlauge stehen. Der anfänglich voluminöse blaue Niederschlag begann nach etwa 24 Stunden unter geringfügiger Kohlensäureentwicklung zusammen zu fallen und sich hellmalachitgrün zu färben.

Niederschlag (6) wurde aus 110 ccm Natriumkarbonatlösung mit 100 ccm Kupfersulfatlösung gefällt, sofort abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, abgesaugt und nass im bedeckten Gefäß aufbewahrt. Der voluminöse Brei war schon nach 24 Stunden in einen körnigen malachitgrünen Niederschlag und eine farblose, wenig Natriumhydrokarbonat enthaltende Lösung geschieden.

Niederschlag (7), aus 200 ccm Natriumkarbonatlösung durch 100 ccm Kupfersulfatlösung gefällt, war gleich nach der Fällung blau, voluminös und setzte sich aus der Mutterlauge langsam ab,

erst nach 6 Tagen zeigten sich einzelne grüngefärbte, kugelig krystallinische Aggregate, die sich nach und nach vermehrten, bis nach 13 Tagen die blauen, voluminösen Teilchen ganz verschwunden waren. Die anfangs blau gefärbte Mutterlauge war farblos geworden.

Niederschlag (8), aus 110 ccm Kupfersulfatlösung durch 100 ccm Natriumkarbonatlösung gefällt, anfangs grünlich blau, voluminös, entwickelte in Berührung mit der Mutterlauge langsam Kohlensäure, erst nach 5 Tagen zeigten sich einzelne grüne, krystallinische Stellen, nach 8 Tagen bildete der grösste Teil des Niederschlages grüne, lockere, kugelschalige Absonderungen, die einen mit der Mutterlauge gefüllten Hohlraum einschlossen; erst nach 14 Tagen war der voluminöse Niederschlag ganz verschwunden.

Unter dem Mikroskop zeigten sich die Niederschläge aus lauter kleinen, kugeligen, durchsichtigen, grüngefärbten Körnchen zusammengesetzt; bei (7) waren die Körner bedeutend gröfser, als bei den übrigen. Nach fünfwöchentlichem Stehen mit der Mutterlauge wurden die Niederschläge abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und nach zweiwöchentlichem Trocknen an der Luft untersucht.

		Glührückstand	CO ₂	H ₂ O	Summe	Cu	Na ₂ CO ₃
Es gab	(5)	69.01	19.18	11.23	99.42	54.62	0.66
„	(6)	70.04	18.89	10.49	99.42	55.57	0.49
„	(7)	70.33	19.06	10.26	99.65	55.51	0.86.

Da die letzten Waschwässer frei von Natriumsalzen waren, so kann der Natriumgehalt der Niederschläge nur von in den Krystallen eingeschlossener Mutterlauge herrühren. Nimmt man an, dafs in (5) und (6) das Natrium ganz, in (7) zur Hälfte als NaHCO₃ enthalten ist und berücksichtigt man, dafs bei der Analyse auch das saure Natriumkarbonat Kohlendioxyd und Wasser abgibt, so berechnet sich das Molekularverhältnis

	CuO	:	CO ₂	:	H ₂ O
für (5)	1		0.500		0.718
„ (6)	1		0.490		0.661
„ (7)	1		0.495		0.652.

Die grobkörnigen Niederschläge (6) und (7) entsprechen in Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen dem von STRUVE¹ zuerst beschriebenen Salz 3(2CuO.CO₂.H₂O) + H₂O. Der hellgrüne, feinkörnigere Niederschlag (5) ist wasserreicher. Beim Austrocknen im Wasserbad trockenschränk bis zur Gewichtskonstanz

¹ *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 80, 253.

bleibt bei allen ein Rückstand, dessen Wassergehalt um ein Geringes gröfser ist, als sich für Malachit, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, berechnet.

Niederschlag (8) enthält basisches Kupfersulfat und wenig Natriumsulfat. Die Schwefelsäure wurde durch Fällung der salzsauren Lösung des lufttrockenen Niederschlages mit Baryumchlorid bestimmt. Zur Bestimmung des Natriumsulfats wurde aus der salzsauren Lösung das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat eingedampft, mit wenig Schwefelsäure abgeraucht und das rückständige Natriumsulfat gewogen.

	Glührückstand	CO_2	H_2O	Summe	Cu	SO_3	Na_2O
Es gab (8)	72.50	15.61	12.01	100.12	54.33	4.18	0.34.

0.34 Na_2O binden 0.44 SO_3 , bleiben somit für das basische Kupfersulfat 3.74 SO_3 . Nimmt man an, dafs dieses die von PICKERING¹ für die aus Kupfersulfatlösung mit ungenügenden Mengen Kaliumhydroxyd gefällten Niederschläge nachgewiesene Zusammensetzung $4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ besitzt, so binden 3.74 SO_3 14.88 CuO und 3.36 H_2O und es bleiben für das basische Kupferkarbonat in (8) 53.11 CuO, 15.61 CO_2 und 8.65 H_2O , entsprechend dem Molekularverhältnis

CuO	:	CO_2	:	H_2O
1		0.531		0.719.

Niederschlag (9), durch Fällung von 200 ccm kaltgesättigter Natriumkarbonatlösung mit 50 ccm Kupfersulfatlösung erhalten, war blau, klumpig, setzte sich in der tiefblauen Lösung ziemlich rasch ab. Nach drei Tagen traten an einzelnen Stellen blaue Krystallkörner auf, die sich in den folgenden Tagen rasch vermehrten. Über jedem Krystallkorn bildete sich ein von der Mutterlauge erfüllter Hohlraum im amorphen Niederschlag. Nach zehn Tagen begann sich die geringe Menge des noch vorhandenen blauen voluminösen Niederschlages stellenweise dunkelbraun zu färben, nach drei Wochen waren nur mehr blaue Krystalle in noch dunkelblau gefärbter Mutterlauge und eine geringe Menge eines dunkelbraunen, lockeren Niederschlages vorhanden, bei noch längerem Aufbewahren trat keine Änderung mehr ein. Der braune Niederschlag liefs sich von den Krystallen mit der Mutterlauge abschlämmen. Die kleinen, aber gut entwickelten (anscheinend monoklinen) Krystalle, von der Farbe des Kupfervitriols, wurden durch Filtrierpapier von anhaftender Mutterlauge möglichst befreit und an der Luft trocknen gelassen. Sie erwiesen sich, auf oben angegebene Weise untersucht,

¹ Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. 1883, 396.

als das zuerst von DEVILLE,¹ später von STBUVE² beschriebene Natriumkupferkarbonat $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CuCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

	Glührückstand	CO_2	H_2O	Summe	Cu
Berechnet	65.44	15.51	19.05	100.00	22.41
Gefunden	65.41	15.59	19.11	100.11	22.06.

Der mit der Mutterlauge abgeschlämmte braune Niederschlag wurde abfiltriert, zuerst mit kaltgesättigter Sodalösung, dann andauernd mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft trocknen gelassen. Seine Menge war sehr gering; er erwies sich sulfatfrei, aber alkali- und kohlensäurehaltig. Zur Analyse konnten nur 0.0771 g verwendet werden, sie ergab:

Glührückstand	CO_2	H_2O	Summe	Cu	Na_2CO_3
84.8	4.5	11.9	101.2.	65.5	2.9,

daraus das Molekularverhältnis

CuO	:	CO_2	:	H_2O
1		0.099		0.641.

Es ist wegen der durch die geringe Menge der angewandten Substanz bedingten Ungenauigkeit der Analyse fraglich, ob dies einer einheitlichen Verbindung $10\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entspricht, oder ob hier nur ein Gemenge von braunschwarzem Kupferoxydhydrat mit Natrium- und Kupferkarbonat vorliegt. DEVILLE³ erwähnt, daß bei der Einwirkung von Natriumkarbonat auf basisches Kupferkarbonat ein Teil davon in ein braunes Pulver von der Zusammensetzung $8\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sich verwandelt, wie aber diese Verbindung, die vermutlich mit der obigen identisch ist, isoliert wurde, ist nicht angegeben.

Saures Natriumkarbonat und Kupfersulfat.

Auch hier wurden die frisch gefällten Niederschläge abfiltriert, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und an der Luft trocknen gelassen.

Niederschlag (10), durch Fällung von 110 ccm Natriumhydrokarbonatlösung mit 100 ccm Kupfersulfatlösung erhalten, war frisch gefällt flockig, grünlichblau, lufttrocken grünlichweißblau, sehr locker, amorph.

	Glührückstand	CO_2	H_2O	Summe	Cu	Na_2O	SO_3
Es gab (10)	60.59	20.67	19.22	100.48	46.78	1.08	0.39.

¹ *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 80. 251.

² *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 80. 253.

³ l. c.

Der geringe Gehalt an Natrium (welches als Na_2SO_4 gewogen wurde) macht es auch hier wahrscheinlich, daß dieses kein wesentlicher Bestandteil des Niederschlages, sondern teils als NaHCO_3 , teils als Na_2SO_4 von dem amorphen Kupferkarbonat absorbiert gehalten wird. 0.39 SO_3 binden $0.30 \text{ Na}_2\text{O}$, bleiben also $0.78 \text{ Na}_2\text{O}$, welche $0.22 \text{ H}_2\text{O}$ und 1.11 CO_2 binden. Bei der Analyse wird ersteres ganz, letzteres zur Hälfte mitbestimmt. Es bleiben also für das Kupferkarbonat Cu 46.78, CO_2 20.12, H_2O 19.00, entsprechend dem Molekularverhältnis

CuO	:	CO_2	:	H_2O
1		0.622		1.432.

Die hier und früher schon bei (5) und (6) gemachte Annahme, daß das Natrium ganz in Form des sauren Karbonats zugegen, ist für die lufttrockenen Niederschläge wohl nicht genau richtig, weil feuchtes Natriumhydrokarbonat beim Austrocknen etwas Kohlendioxyd verliert; bei Berücksichtigung dieses Umstandes würde der Kohlensäuregehalt des Kupferkarbonats noch ein wenig höher anzunehmen sein.

Niederschlag (11) wurde ebenso dargestellt wie (10), aber über Schwefelsäure ausgetrocknet. Er verhielt sich dabei wie ein Kolloid, gab das Wasser anfangs rasch, dann immer langsamer und langsamer ab, ohne dabei sein Aussehen zu verändern. Der Niederschlag (1.2924 g) wurde täglich gewogen; erst nach vier Wochen betrug der Gewichtsverlust nur mehr 0.0001 g im Tag. Der gesamte Gewichtsverlust nach fünf Wochen war 7.76% vom Gewicht der lufttrockenen Substanz.

	Glührückstand	CO_2	H_2O	Summe	Cu	Na_2O	SO_3
Dann gab (11)	65.65	22.41	12.42	100.48	50.71	1.16	0.42.

Wird die Berechnung der Analyse auf dieselbe Weise, wie bei (10) ausgeführt, so bleiben für das Kupferkarbonat Cu 50.71, CO_2 21.82 und H_2O 12.18, entsprechend dem Molekularverhältnis

CuO	:	CO_2	:	H_2O
1		0.623		0.845.

Wird der schwefelsäuretrockene Niederschlag noch weiter im Wasserbadtrockenschrank ausgetrocknet, so färbt er sich grüner und verliert neben Wasser auch eine kleine Menge Kohlendioxyd. Nach eingetretener Gewichtskonstanz war das Molekularverhältnis

CuO	:	CO_2	:	H_2O
1		0.611		0.639.

Die Zusammensetzung des schwefelsäuretrockenen Niederschlages läßt sich durch die Formel $8\text{CuO} \cdot 5\text{CO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ausdrücken. Das

aus saurem Natriumkarbonat gefällte Kupferkarbonat ist also kohlen-säurereicher, als das auf gleiche Art aus normalem Natriumkarbonat dargestellte. H. ROSE's ¹ Angabe, daß es die Zusammensetzung des Malachits besitze, kann ich nicht bestätigen; vermutlich wurde von ROSE das Salz erst nach dem Krystallinischwerden und Trocknen bei höherer Temperatur untersucht.

Da es nicht unwahrscheinlich ist, daß bei der Fällung vorübergehend zuerst normales Kupferkarbonat entsteht, welches unter Kohlensäureverlust in obige Verbindung übergeht, so wurde versucht, durch Erhöhung des Überschusses an Natriumhydrokarbonat und Erniedrigung der Temperatur noch kohlen-säurereicheren Niederschläge darzustellen.

Niederschlag (12). In 100 ccm Natriumhydrokarbonatlösung von 10° wurden unter Durchleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes 50 ccm Kupfersulfatlösung eingetropt, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser von derselben Temperatur, dann mit Alkohol gewaschen und an kalter Luft trocknen gelassen.

	Glührückstand	CO ₂	H ₂ O	Summe	Cu	Na ₂ CO ₃
Es gab (12)	60.81	20.22	18.96	99.99	45.55	3.81.

Ist im Niederschlag Natrium als saures Karbonat absorbiert, so entsprechen 3.81 Na₂CO₃, 1.58 CO₂ und 0.65 H₂O, welche in Abzug zu bringen sind, bleibt also für das Kupferkarbonat Cu 45.55, CO₂ 18.64 und H₂O 18.31, entsprechend dem Molekularverhältnis

CuO	:	CO ₂	:	H ₂ O
1		0.591		1.420.

Niederschlag (13), ebenso dargestellt wie (12), aber, um zu ermitteln, ob nicht schon beim Austrocknen an der Luft Kohlensäureanhydrid abgegeben wird, sofort nach dem Auswaschen analysiert. Der Niederschlag wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, das entweichende Kohlendioxyd im Natronkalkrohr aufgefangen, in einem Teil der Lösung das Kupfer elektrolytisch, in einem anderen Teil, nach Ausfällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff, Natrium als Sulfat bestimmt. Auf die Gesamtlösung umgerechnet, wurde gefunden:

Cu	0.6890 g
CO ₂	0.3432 „
Na ₂ SO ₄	0.0820 „

Ist das Natrium im Niederschlag als NaHCO₃ enthalten, so sind

¹ *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 80. 236.

von der gesamten Menge Kohlendioxyd 0.0508 g in Abzug zu bringen und es ergibt sich für das Kupferkarbonat das Molekularverhältnis

$$\begin{array}{ccc} \text{CuO} & : & \text{CO}_2 \\ 1 & & 0.614. \end{array}$$

Ein Kohlensäureverlust findet also beim Austrocknen bei niedriger Temperatur nicht statt. Aus dem Vergleich der Zusammensetzung der Niederschläge (12) und (13) mit (11) scheint aber hervorzugehen, daß trotz des Durchleitens von Kohlendioxyd durch die Lösung ein größerer Überschuß von Natriumhydrokarbonat den Kohlensäuregehalt des Kupferkarbonats etwas herabdrückt. Deshalb wurde

Niederschlag (14) dargestellt durch Eintropfen von 50 ccm Natriumhydrokarbonatlösung in 100 ccm Kupfersulfatlösung unter kräftigem Rühren. Filtriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen, an der Luft getrocknet, gab derselbe bei der Analyse

Glührückstand	CO ₂	H ₂ O	Summe	Cu	Na ₂ O	SO ₃
66.15	10.94	23.15	100.24	47.14	0.14	7.02.

Nimmt man an, daß Na₂O als Sulfat absorbiert und der noch bleibende Rest von SO₃ wieder als 4CuO·SO₃·4H₂O im Niederschlag vorhanden ist, so berechnet sich für (14) die Zusammensetzung

Natriumsulfat	0.32
basisches Kupfersulfat	41.46 (darin CuO 27.22, SO ₃ 6.84, H ₂ O 7.40)
basisches Kupferkarbonat	58.46 (darin CuO 31.77, CO ₂ 10.94, H ₂ O 15.75)

und für letzteres das Molekularverhältnis

$$\begin{array}{ccccc} \text{CuO} & : & \text{CO}_2 & : & \text{H}_2\text{O} \\ 1 & & 0.623 & & 2.193, \end{array}$$

übereinstimmend mit dem für (11) gefundenen. Der Wassergehalt ist größer, weil (14) nur kurze Zeit an der Luft zum Trocknen gestanden hatte.

Nun wurden die Veränderungen, welche die aus saurem Natriumkarbonat gefällten Niederschläge beim Stehen mit der Mutterlauge erleiden, untersucht.

Niederschlag (15), aus 110 ccm Natriumhydrokarbonatlösung mit 100 ccm Kupfersulfatlösung gefällt, war in Berührung mit der Mutterlauge noch nach 24 Stunden flockig, weißlichgrünblau; erst nach 36 Stunden begann er unter schwacher Kohlensäureentwicklung zusammenzusinken, krystallinisch zu werden und sich hell malachitgrün zu färben.

Niederschlag (16), ebenso dargestellt wie (15), nur abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, naß im verschlossenen Gefäß aufbewahrt, zeigte nach 12 Stunden grüne krystallinische Ausschei-

dungen, nach 24 Stunden war der Brei schon grōßtenteils in einen feinkörnigen malachitgrünen Niederschlag und eine wässerige Lösung von wenig Natriumhydrokarbonat zerfallen.

Niederschlag (17), aus 200 ccm Natriumhydrokarbonatlösung durch 100 ccm Kupfersulfatlösung gefällt, anfangs voluminös, grünlichweißblau, war in Berührung mit der Mutterlauge schon nach 12 Stunden grün gefärbt, zusammengesunken und krystallinisch geworden.

Niederschlag (18), aus 100 ccm Kupfersulfatlösung durch 110 ccm Natriumhydrokarbonatlösung gefällt, war schon nach 24 stündigem Stehen mit der Mutterlauge hellgrün und krystallinisch geworden.

Unter dem Mikroskop erschienen die krystallinisch gewordenen Niederschläge als ein Haufwerk durchsichtiger, grüner, kugeliger Körnchen. Nach zweiwöchentlichem Stehen mit der Mutterlauge wurden alle Niederschläge abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und eine Woche lang, auf Filtrierpapier ausgebreitet, an der Luft trocknen gelassen. Die Analyse der lufttrockenen Niederschläge gab

	Glührückstand	CO ₂	H ₂ O	Summe	Cu	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄
für (15)	68.96	19.69	11.24	99.89	54.41	0.87	Spur
„ (16)	68.71	19.87	11.45	100.03	54.40	0.62	—
„ (17)	69.15	19.79	10.97	99.91	54.95	0.38	—
„ (18)	68.97	19.59	11.33	99.89	54.47	0.65	0.19.

Nach Abzug der dem gefundenen Natriumkarbonat äquivalenten Mengen Kohlendioxyd und Wasser berechnet sich daraus das Molekularverhältnis

	CuO	:	CO ₂	:	H ₂ O
für (15)	1		0.513		0.718
„ (16)	1		0.521		0.734
„ (17)	1		0.516		0.702
„ (18)	1		0.512		0.728.

Die Abweichung dieses Verhältnisses von dem zu erwartenden 1:0.500:0.667, welches für die von STRUVE beschriebene Verbindung gilt, ist zu groß, als daß man sie unvermeidlichen Analysenfehlern zuschreiben dürfte. Berücksichtigt man, daß auch hier die bei der Berechnung gemachte Voraussetzung, daß in den Niederschlägen Natrium als saures Karbonat vorhanden ist, nicht ganz richtig sein wird, weil dieses beim Eintrocknen an der Luft etwas Kohlendioxyd abgibt, so würde der Kohlensäuregehalt der Niederschläge noch ein wenig größer anzunehmen sein. Es bleibt sonach nur die An-

nahme, daß das amorphe, wasser- und kohlensäurereichere Kupferkarbonat $8\text{CuO} \cdot 5\text{CO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ der Umwandlung in $6\text{CuO} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zwar zustrebt, sie aber in zwei Wochen noch nicht völlig erreicht. In Niederschlag (16), der die größte Abweichung zeigt, waren nach dieser Zeit in der That neben den malachitgrünen Körnern noch mit freiem Auge lockere, hellgrünlichblaue Teile zu unterscheiden. Auch die Austrocknung im Wasserbadtrockenschrank bestätigt dieses Verhalten, der Wassergehalt der Trockenrückstände ist durchwegs um ein Geringes größer ($0.54 - 0.61$ statt 0.5 Mol.), als der dem Malachit $2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechende.

Fasst man die Ergebnisse vorstehender Untersuchung zusammen, so findet man:

1. Die grünlichblauen Niederschläge, welche bei der Fällung einer Lösung von normalem Natriumkarbonat mit Kupfersulfat bei gewöhnlicher Temperatur entstehen, sind kolloidal und halten mehr oder weniger Natriumkarbonat absorbiert; bei Anwendung äquivalenter Mengen beider Lösungen ist im Kupferkarbonat das Molekularverhältnis $\text{CuO}:\text{CO}_2 = 2:1$, mit zunehmendem Überschufs an Natriumkarbonat werden die Niederschläge kohlensäureärmer; ist Kupfersulfat im Überschufs, so mengt sich dem Kupferkarbonat basisches Kupfersulfat bei. Der Wassergehalt der Niederschläge ist, wie bei allen Kolloiden, ein wechselnder.

2. Bleiben diese amorphen Niederschläge mit der Mutterlauge, aus der sie sich abgeschieden, stehen, so werden sie krystallinisch und gehen in das malachitgrüne, körnige Karbonat $6\text{CuO} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ über; je mehr in der Mutterlauge das normale Natriumkarbonat vorwaltet, desto langsamer erfolgt dieser Übergang, desto grobkörniger aber und dunkler grün wird das Kupferkarbonat. Ist ein sehr großer Überschufs an normalem Natriumkarbonat in konzentrierter Lösung vorhanden, so verwandelt sich der ursprünglich amorphe Niederschlag grösstenteils in blaue Krystalle von Natriumkupferkarbonat, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CuCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, unter Abscheidung einer geringen Menge dunkelbrauner Flocken eines sehr basischen Kupferkarbonats.

3. Der flockige, hellgrünlichblaue Niederschlag, der aus saurem Natriumkarbonat durch Kupfersulfat bei niedriger Temperatur fällt, ist gleichfalls kolloidal und enthält Natriumhydrokarbonat absorbiert. Im frischgefällten Niederschlag ist das Molekularverhältnis $\text{CuO}:\text{CO}_2 = 8:5$ und bleibt beim Austrocknen bei niedriger Temperatur unverändert. Das schwefelsäuregetrocknete Kupferkarbonat hat die

Zusammensetzung $8\text{CuO} \cdot 5\text{CO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Ist bei der Fällung Kupfersulfat im Überschufs, so mengt sich diesem Kupferkarbonat basisches Kupfersulfat bei.

4. Beim Stehen mit der Mutterlauge geht der aus saurem Natriumkarbonat gefällte amorphe Niederschlag unter allmählichem Kohlensäureverlust in das krystallinische, feinkörnige, hellmalachitgrüne Kupferkarbonat $6\text{CuO} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ über. Ein Überschufs von Natriumhydrokarbonat in der Mutterlauge beschleunigt den Übergang.

Wien, Chemisches Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1900.