Beiträge zur Kenntnis der Cuproverbindungen I.

Von

G. BODLÄNDER und O. STORBECK.

Mit 3 Figuren im Text.

Die chemischen Eigenschaften der Metalle werden bedingt einerseits durch ihre Stellung im periodischen System, andererseits aber auch durch ihre Stellung in der Spannungsreihe, d. h. durch die Spannung, die nötig ist, um die Elemente — insbesondere die Metalle — aus gleich konzentrierten Lösungen ihrer normalen Salze abzuscheiden.

Diese als Haftintensität bezeichnete Gröfse fällt zum Teil mit der Elektroaffinität¹ zusammen; ihr Wert bestimmt die Widerstandsfähigkeit der freien Metalle gegen Atmosphärrilien, ihr Verhalten gegen Säuren und ihre Fähigkeit, sich gegenseitig zu verdrängen, während die Stellung im periodischen System vor allem die Wertigkeit und damit den Typus der Verbindungen bestimmt.

Die Haftintensität steht auch in naher Beziehung zu der Löslichkeit der Metallverbindungen und zu ihrer Fähigkeit, komplexe Verbindungen zu bilden. Es ist deshalb mit Freude zu begrüfien, daß die Haftintensitäten der meisten Metalle jetzt mit ziemlicher Genauigkeit festgestellt² sind. Nur für die Metalle, die fast nur in Form komplexer Ionen in Lösungen enthalten sind, wie z. B. Gold, Platin, Antimon, Arsen fehlen genaue Angaben.

Es kann immer nur direkt die Haftintensität eines Metalles gegen solche Lösungen bestimmt werden, die neben dem Metall existenzfähig sind; so läfst sich die Haftintensität des Eisens direkt

¹ ABEGG und BODLÄNDER, Die Elektroaffinität ein neues Prinzip der chemischen Systematik. *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 453—499.

² WILSMORE, Über Elektrodenpotentiale. *Zeitschr. phys. Chem.* **35**, (1900), 291.

nur gegen Ferrosalzlösungen bestimmen, weil Ferrisalz in Berührung mit dem Metall in Ferrosalz übergeht. Es kann daher durch direkte Messung nur die Spannung ermittelt werden, welche man aufwenden muß, um die zweiwertigen Ionen des Eisens in metallisches Eisen überzuführen. Dagegen ist es nicht möglich, direkt festzustellen, welche Spannung man braucht, um den dreiwertigen Ferriionen ihre Ladung zu entziehen.

Wenn man Beziehungen aufsucht zwischen der Haftintensität und den Eigenschaften der Verbindungen, so gelten diese nur für die Ferrosalze; nur auf indirektem Wege ist es möglich, auch die Spannung zu bestimmen, welche Eisen gegen eine Ferrisalzlösung haben würde.

Ähnliches liegt beim Quecksilber vor.¹ Neben dem Metall sind fast nur Lösungen von Mercurosalzen existenzfähig, die Haftintensität des Quecksilbers bezieht sich also nur auf den Übergang von Quecksilber in Mercuroionen und umgekehrt. Nur für die Eigenschaften der Mercuroverbindungen lassen sich Beziehungen aus der Haftintensität ableiten; die Eigenschaften der von den Mercuro- gänzlich verschiedenen Mercuriverbindungen lassen sich nur aus der indirekt bestimmbaren Spannung ableiten, die beim Übergang von Quecksilber in Mercuriionen aufgewandt wird.

Kupfer ist in Berührung mit dem Metall meist nur in Form der Cuprosalze beständig, wenigstens so weit Lösungen von größerer Konzentration der Metallionen in Betracht kommen. Es ist daher auch nur die Spannung bekannt, die beim Übergang des Metalls in Cupriionen aufzuwenden ist. Es ist allerdings leicht, die Spannung zu messen, welche das Metall gegen die Lösung eines Cuprosalzes z. B. von Cuprochlorid in Chlorkalium zeigt. Für den Vergleich der Eigenschaften verschiedener Metalle können aber nur diejenigen Spannungen in Betracht kommen, die die Metalle gegen ihre Lösungen zeigen, welche gleiche Konzentrationen der freien Metallionen besitzen.

Als Haftintensität bezeichnet man gewöhnlich die Spannung, welche eine Lösung von normaler Konzentration der Metallionen gegen das Metall aufweist. Ist die Konzentration der Metallionen größer, so wird diese Spannung verringert, ist sie kleiner, vermehrt.

¹ Vergl.: Ogg, Über das chemische Gleichgewicht zwischen Amalgamen und Lösungen. *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 285—311.

ABEL, Über das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalles. *Z. anorg. Chem.* 26 (1901), 361—437.

Kennt man die Konzentration der Metallionen, so kann man aus der beobachteten Spannung die der normalen Lösung berechnen. Für die Cuprosalze waren aber Lösungen von bekanntem Gehalt an Cuproionen noch nicht untersucht worden; es war daher die Haftintensität des Kupfers bei dem Übergang in Cuproionen noch nicht ermittelt. Die Kenntnis dieser Größe ist schon deshalb von Wichtigkeit, weil sie die Prüfung der Frage gestattet, ob die von den Eigenschaften der Cuprisalze gänzlich verschiedenen Eigenschaften der Cuprosalze sich aus der Haftintensität der Cuproionen ableiten lassen. Es lag daher in unserer Absicht, die Entladungsspannung der Cuproionen in Lösungen bekannter Ionenkonzentration zu bestimmen. Die Aufgabe wurde durch das Auftauchen zahlreicher Vor- und Nebenfragen im Laufe der Untersuchung erschwert. Während wir mit ihr beschäftigt waren, sind Arbeiten über denselben oder ähnliche Gegenstände, insbesondere von ABEL¹ und von LUTHER² erschienen. Wir werden auf diese Arbeiten, deren Ergebnisse nur teilweise durch die unseren bestätigt werden, später zurückkommen.

Die einfachen Cuproverbindungen gelten als in Wasser „unlöslich“. Soweit sie, wie z. B. Kupfercyanür oder Kupferchlorür, durch Zuführung von Neutralsalzen oder von Ammoniak in Lösung gebracht werden können, sind sie in diesen Lösungen in Form komplexer Salze bzw. komplexer Ionen enthalten.

Die Möglichkeit der Bestimmung der Cuproionen bot nur die Untersuchung der rein wässrigen Lösung von einfachen Cuproverbindungen.

Es war nach der Elektroaffinität des Chlors zu erwarten, daß von den Cuprohaloiden das Cuprochlorid am leichtesten löslich sein würde. BODLÄNDER³ berechnet die Löslichkeit des Cuprochlorids angenähert zu $8.5 \cdot 10^{-3}$ — es müßte also 1 Liter 0.85 g Cuprochlorid enthalten.

Wenn auch die wichtigste Grundlage der Berechnung, gerade die Haftintensität, fehlte, so war doch anzunehmen, daß die Löslichkeit etwa von dieser Größenordnung sein würde und somit analytisch leicht ermittelt werden konnte.

¹ l. c.

² Über das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen. *Zeitschr. phys. Chem.* **36** (1901), 385.

³ BODLÄNDER, Über Beziehungen zwischen Löslichkeit und Bildungswärme von Elektrolyten. *Zeitschr. phys. Chem.* **27** (1898), 55.

Bei Ausschluss jeder Oxydation durch den Luftsauerstoff sollte deshalb die Löslichkeit des Cuprochlorids festgestellt werden.

Es ergab sich bei diesen Versuchen, daß das Cuprochlorid nicht unzersetzt in Lösung geht. Das rein weiße Salz färbte sich bei Behandlung mit reinem Wasser rot. Das konnte herrühren von einer hydrolytischen Spaltung des Salzes in Kupferhydroxydul und Salzsäure. Die Farbe und Beschaffenheit des roten Niederschlages war aber von der des Kupferhydroxyduls verschieden. Dieses selbst trat auch in geringen Mengen als orangegelbe Trübung auf. Die Hauptmenge des dem Cuprochlorid beigemengten Niederschlages hatte aber rein kupferrote Farbe. Größere Partikeln, die sich bei längerem Stehen der sauerstofffreien Lösung in Berührung mit dem Cuprochlorid bildeten, hatten deutlich metallischen Glanz; das wies darauf hin, daß neben der in geringem Umfange stattfindenden hydrolytischen Spaltung:

auch ein Zerfall nach der Gleichung stattfindet:

Die erste Zersetzung des Cuprochlorids durch Wasser war von LESCOEUR¹ und von J. K. HAYWOOD² beobachtet worden, die zweite war bisher nicht bekannt; sie ist analog der Abscheidung von metallischem Kupfer aus cuprosulfathaltigen Lösungen von Cuprisulfat, welche FÖRSTER³ beobachtet hat.⁴ Der Kupfergehalt der Lösungen von Cuprochlorid in Wasser ist so groß, daß er analytisch leicht bestimmt werden konnte.

Die Lösungen enthalten aber neben dem Cuprochlorid, wie sich aus den Umsetzungsgleichungen ergibt, auch Salzsäure und Kupferchlorid, das letztere in überwiegender Menge. Es kam also darauf

¹ *Ann. Chim. phys.* [7] 2 (1894), 97.

² *Journ. phys. Chem.* 1 (1897), 411.

³ *Z. anorg. Chem.* 14 (1896), 119.

⁴ Die gleiche Zersetzung des Kupferchlorürs in Kupfer und Kupferchlorid hat GRÜGER (*Z. anorg. Chem.* 28 (1901), 156) beobachtet. Er hat offenbar übersehen, daß wir über diese Reaktion schon im September 1900 auf der Naturforscherversammlung in Aachen berichtet haben. (*Vergl. Chem. Ztg.* 24 (1900), 82; *Zeitschr. Elektrochem.* 7 (1900), 159.)

an, auch die beiden Verbindungsstufen des Kupfers getrennt zu ermitteln.

Das Kupfer des Cuprochlorids war nicht vollständig in Form von Cuproionen vorhanden, auf deren Bestimmung es allein ankam. Die Konzentration des Cuprochlorids war, wenn auch klein, doch immer so groß, daß man seine elektrolytische Dissoziation nicht als vollständig ansehen konnte.

Noch mehr zu berücksichtigen war, daß ein Teil des Cuprochlorids in Form komplexer Ionen vorhanden sein mußte. Es ist bekannt, daß Cuprochlorid sich in Salzsäure und Chloriden ziemlich leicht löst. Die Löslichkeit in Salzsäure ist von LE CHATELIER¹ und von ENGEL² sowie von ABEL³ bestimmt worden, sie steigt bei zunehmendem Salzsäuregehalt sehr rasch an. Es war anzunehmen, daß das Cuprochlorid in diesen Lösungen in Form komplexer Anionen $(\text{CuCl})_m \cdot \text{Cl}_n$ vorhanden ist. Die Menge des in dieser Form gelösten Kupfers kann nur von der Menge der Chlorionen abhängen. Es mußten sich also solche Ionen auch bilden durch die Einwirkung der Chlorionen des Cuprichlorids und der Chlorionen des freien dissoziierten Cuprochlorids. Es war daher nötig, durch besondere Versuche die Abhängigkeit der Menge der komplexen Ionen von der der Chlorionen festzustellen. Wenn die komplexen Ionen die Formel CuCl_2' besaßen, so war nach der Gleichung:

zu erwarten, daß die Menge der komplexen Ionen bei Gegenwart von Cuprochlorid als Bodenkörper der Menge der freien Chlorionen proportional sein würde.

Gleiches gilt aber auch, wenn das Cuprochlorid die Formel Cu_2Cl_2 oder Cu_3Cl_3 oder Cu_nCl_n besitzt, die komplexen Ionen aber durch Anlagerung von einem Chlorion an das neutrale Salz gebildet werden. Auch dann ist, wenn Cuprochlorid Bodenkörper ist, nach den Gleichungen:

¹ *Compt. rend.* 98 (1884), 814.

² *Ann. Chim. Phys.* [6] 17 (1889), 376.

³ l. c.

$$\frac{\text{Cu}_n\text{Cl}_n \cdot \text{Cl}'}{\text{Cu}_n\text{Cl}'_{n+1}} = k$$

die Menge der komplexen Ionen der Menge der freien Chlorionen proportional.

Wenn aber sich ein Molekül des Cuprochlorids mit zwei Ionen Chlor zu komplexen Ionen verbindet, so ist nach der Gleichung:

$$\frac{\text{CuCl}(\text{Cl}')^2}{\text{CuCl}_3''} = k$$

die Menge der komplexen Ionen dem Quadrat der Menge des freien Chlorionen proportional. Auch hier gilt dieselbe Beziehung, auch wenn dem Cuprochlorid die Formel Cu_nCl_n , den komplexen Ionen also die Formel $\text{Cu}_n\text{Cl}''_{(n+2)}$ zukommt.

Verbindet sich ein Molekül Cuprochlorid mit drei Chlorionen, so ist die Menge der komplexen Ionen der dritten Potenz der Chlorionen proportional.

Nach den Versuchen von ENGEL schien die Menge des Cuprochlorids dem Quadrat der Chlorionen proportional anzusteigen; es war zu prüfen, ob dieselbe Beziehung auch für die verdünnten Lösungen gilt, die hier allein in Betracht kommen, oder ob nicht in ihnen Moleküle $\text{Cu}_n\text{Cl}_{n+1}$ vorhanden sind.

Für die Entscheidung der Frage, auf die es uns hauptsächlich ankam, war es ferner von Wichtigkeit zu wissen, ob die freien Cuproionen ein- oder zweiatomig sind, ob ihnen die Formel:

Cu' oder Cu_2'' zukommt.

Die Löslichkeit des Cuprochlorids ist ja nicht so groß, daß man direkt die Haftintensität der Cuproionen in normalen Lösungen bestimmen konnte. Bestimmt man sie aber bei geringerer Konzentration, so war es für die Umrechnung auf normale Konzentration nötig, die Anzahl der Ladungen zu kennen, welche jedes Ion trägt.

Ist die Konzentration eines Ions p -normal und seine Entladungsspannung bei dieser Konzentration $= e$, so ist seine Haftintensität in normalen Lösungen

$$E = e + \frac{0.058}{n} \log p.$$

Für die Berechnung von E aus e ist also wichtig, aufer der Konzentration p auch die Anzahl n der Ladungen jedes Ions festzustellen. Haben die Cuproionen die Formel Cu^+ , so ist $n = 1$, haben sie die Formel Cu_2^{++} , so ist $n = 2$.

Die Lösung dieser für unseren nächsten Zweck sekundären Fragen haben wir in Angriff genommen und fortgeführt, obwohl uns bekannt war, daß ein Teil von ihnen auch schon im Laboratorium von NERNST durch ABEL bearbeitet wurde.

Es geschah dies, weil vor der Entscheidung dieser Fragen die Lösung der Hauptaufgabe, der Bestimmung der Haftintensität der freien Cuproionen, nicht möglich war. Es sind bei unseren Untersuchungen neue Methoden in Anwendung gekommen, so daß, was der Erfolg bestätigte, von ihnen eine neue Beleuchtung des Gegenstandes erwartet werden konnte.

Darstellung des Cuprochlorids.

Zur Darstellung des Cuprochlorids wurde Cuprichlorid mit starker Salzsäure und Kupferspänen in einem geräumigen Kolben so lange gekocht, bis die anfangs tief dunkelgrün gefärbte Mischung eine hellgrüne Färbung annahm und das gebildete Cuprochlorid sich auszuschcheiden begann. Um das heftige Stofsen beim Kochen möglichst zu vermeiden, verwandten wir lange spiralförmige Kupferstreifen, die bis in den Hals des Kolbens hineinragten; auch wurde die Kolbenöffnung mit einem Trichter bedeckt, um einem zu schnellen Verdampfen der Salzsäure vorzubeugen. Die Mischung wurde von dem Ungelösten in einen bis zur Hälfte mit ausgekochtem Wasser angefüllten Kolben abgegossen, dieser mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen und die Flüssigkeit im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom abgekühlt. Nach dem Erkalten schied sich das Cuprochlorid zum größten Teil in prachtvoll schneeweissen Krystallen ab, die durch mehrfaches Auswaschen mit luftfreiem Wasser von dem beigemengten Cuprichlorid und der Salzsäure gereinigt wurden. Nachdem die Salzsäure vollständig ausgewaschen war, trat eine schön rote Färbung auf, die durch die unter Abscheidung von Kupfer erfolgende Zersetzung des Cuprochlorids bedingt war. Ein Beweis dafür, daß die rote Trübung nicht allein von Kupferoxydul, sondern auch von metallischem Kupfer herrührte, wurde dadurch geliefert, daß sich die

Trübung in luftfreier konzentrierter Salzsäure nicht klärte, was geschehen wäre, wenn nur Kupferoxydul vorhanden gewesen wäre.

Fig. 1.

Fig. 2.

Erst auf Zusatz von Oxydationsmitteln, z. B. Bichromat, ging das Kupfer in Lösung.

Um während des Auswaschens des Niederschlages und für die Löslichkeitsbestimmungen das Kupferchlorür vor der Oxydation durch den Luftsauerstoff vollständig zu schützen, hatte der etwa zwei Liter fassende Kolben, in welchem sich das Kupferchlorür befand, die Form Figur 1. Durch zwei Öffnungen des dreifach durchbohrten Stopfens führten kurze, rechtwinklig gebogene Röhren

zum Zu- und Ableiten des Wasserstoffs oder der Kohlensäure und zum Einfüllen der Flüssigkeiten. In der dritten Bohrung war das zweimal rechtwinklig gebogene Heberrohr *h* befestigt, durch das die Lösung ziemlich vollständig aus dem Kolben entleert werden konnte. Zum Auswaschen des Niederschlages und zur Herstellung der gesättigten Lösungen diente ausgekochtes und in einer inaktiven Atmosphäre erkaltetes Wasser oder ebenso behandelte Lösungen von Salzen. Die Einfüllung erfolgte, ohne daß die Luft Zutreten konnte, unter dem Druck des inaktiven Gases, indem die Flüssigkeit aus dem Kolben, in dem sie ausgekocht und erkaltet war, durch Glasröhren und Schlauchverbindungen in den Kolben 1 gedrückt wurde, während das Gas aus diesem Kolben durch das zweite Rohr unter einem Wasserventil austrat.

Mit dem Heber *h* war die Filtriervorrichtung *f* verbunden. Sie bestand aus einem dünnen Glasrohr, das mit einem weiteren, welches sich unten verjüngte und in eine Spitze auslief, verbunden war. Die weitere Glasröhre enthielt in ihrem verjüngten Teil den zum Filtrieren dienenden Wattepfropfen. Der Kolben, Figur 2, welcher das Filtrat aufzunehmen hatte, war ebenfalls mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen; das zum Boden führende Rohr war nur einmal gebogen und das eine kurze Zuleitungsrohr war gerade, damit es mit der Bürette verbunden werden konnte.

Vor der Filtration wurde der Kolben mit sauerstofffreier Kohlensäure gefüllt, das zum Boden führende Rohr mit der Filtriervorrichtung verbunden und das rechtwinklig gebogene mit einer anderen Glasröhre, die in Wasser tauchte, vereinigt, so daß die Filtration unter Kohlensäuredruck stattfand und ein Luftzutritt in jedem Falle ausgeschlossen wurde. Beim Titrieren mußte natürlich, um ein Zufliessen aus der Bürette zu ermöglichen, die den Kolben anfüllende Kohlensäure vorsichtig angesogen werden.

Das Cuprichlorid wurde mittels $\frac{1}{20}$ Normal-Natriumthiosulfat, deren Titer auf 0.01 Normal-Kupfersulfatlösung wiederholt eingestellt wurde, titriert und zwar in der Weise, daß ca. 10 g Jodkalium¹

¹ Ein großer Überschuss an Jodkalium war für die Titration nötig, weil sonst die Entbindung des dem Cuprikupfer äquivalenten Jods äußerst langsam erfolgt. Der Entbindung des Jods muß die Abscheidung des Cuprojodids vorangehen; diese wird durch den Überschuss von Jodkalium wegen der Löslichkeitserniedrigung erleichtert.

in wenig Wasser gelöst und mit wasserlöslicher Stärke versetzt, ausgekocht und noch heiß unter Vermeidung von Luftzutritt dem Filtrat zugesetzt wurden. Da das Cuprichlorid mit Jodkalium, Cuprojodid, Jod und Chlorkalium bildet nach der Gleichung:

so konnte dasselbe durch die Bindung des freien Jods mittels Natriumthiosulfat leicht bestimmt werden.

Versuche, die freie Salzsäure durch Baryumhydroxyd mittels Methylorange oder Phenolphthalein als Indikator nach der Cupritrierung in derselben Flüssigkeit zu bestimmen, waren nur möglich, wenn in der Wasserstoffatmosphäre gearbeitet wurde, da die Kohlensäure auf den Indikator reagiert hätte. Da aber aus Gründen, die später erwähnt werden, die Bestimmung in der Kohlensäureatmosphäre vorzuziehen war, und da ferner die Hydrolyse des Cuprochlorids, die auch schon von LESCOEUR und HAYWOOD untersucht war, nur untergeordnetes Interesse besaß, so konnte in den meisten Fällen die direkte Bestimmung der Hydrolyse unterlassen werden, zumal deren Betrag sich auch auf indirektem Wege aus den Versuchszahlen ermitteln läßt.

Die Titration von Cuprochlorid mit Kaliumpermanganat unter Zusatz von Schwefelsäure gab keine zuverlässigen Resultate und zumal bei Gegenwart von Chlorkalium. Je nachdem langsam oder schneller titriert wurde, war der Verbrauch von Kaliumpermanganat ein verschiedener, so daß die Annahme wohl gerechtfertigt erscheint, daß der störende Einfluß der Gegenwart von Chloriden zuzuschreiben ist. Es ist möglich, daß das in Form komplexer Verbindungen vorhandene Cuprochlorid durch Permanganat gar nicht oder nur sehr langsam oxydiert wird. Wie die Reduktion des Cuprichlorids durch Kupfer bei Gegenwart von Chloriden erleichtert wird, wird der umgekehrte Prozeß, die Oxydation des Cuprochlorids durch die Gegenwart von viel Chloriden erschwert.

Die Lösung, welche zur Bestimmung des Cuprochlorids gedient hatte, oder eine frische Portion des Filtrates — 1 bis 2 Liter — wurde sowohl zur Bestimmung des Chlors auf gewichtsanalytischem Wege als auch zur Bestimmung des Gesamtkupfers nach elektrolytischer Methode verwandt, indem nach Ausfällung des überschüssigen Silbers und Abfiltrieren mit Schwefelsäure eingedampft und nach Zusatz von Salpetersäure elektrolysiert wurde.

Zur Ausschließung des Luftsauerstoffs wurde zuerst in einer Wasserstoffatmosphäre gearbeitet. Gelegentlich der Bestimmung der Leitfähigkeit dieser Lösungen zeigte sich aber, daß aus ihnen Wasserstoff auf platinisiertem Platin fast das gesamte Kupfer in kurzer Zeit metallisch niederschlug. Bei Abwesenheit von Platin wurde eine solche Reduktion nicht beobachtet. Es war aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß eine solche Reduktion doch einmal eintreten konnte, und es wurde deshalb meist in einer Kohlensäureatmosphäre gearbeitet. Die Versuche in einer Kohlensäureatmosphäre hatten übrigens dieselben Ergebnisse, wie die unter sonst gleichen Bedingungen angestellten Versuche in der Wasserstoffatmosphäre.

Der Ausschluss des Luftsauerstoffs war für das Gelingen der Versuche die wichtigste Bedingung. Das konnte nur erreicht werden, wenn der mit bestschließenden Stopfen und Schläuchen verschlossene Kolben beständig während der Sättigung und Filtration unter dem Druck eines inaktiven Gases stand, so daß auch die Diffusion von Sauerstoff in den Kolben ausgeschlossen war. Um das zu erreichen, mußte aber darauf verzichtet werden, die Sättigung bei durchaus konstanter Temperatur in einem Thermostaten vorzunehmen. Vielmehr erfolgte sie durch 6—8stündiges Schütteln bei Zimmertemperatur auf einer Schüttelmaschine, wobei der Kolben durch Glasröhren und Schläuche immer mit dem Kohlensäureapparat und der Waschvorrichtung verbunden blieb. Die Resultate zeigen, daß die Schwankungen der Zimmertemperatur die Resultate nicht wesentlich beeinflussen.

Es kam in jedem Falle darauf an, das Gesamtkupfer, das in Form von Cuprerverbindungen vorhandene Kupfer, das Chlor, das Cuprokupfer und die freie Salzsäure zu bestimmen.

Die drei ersten Bestimmungen geben scharfe Resultate, namentlich wenn bei der Bestimmung des Cuprikupfers die oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln innegehalten wurden.

Sehr unzuverlässig war dagegen die Bestimmung des Cuprokupfers und der freien Salzsäure. Es konnte aber das Cuprokupfer genauer indirekt ermittelt werden, indem das Cuprikupfer von dem Gesamtkupfer abgezogen wurde. Auch die Salzsäure läßt sich

¹ Dadurch, daß sich im Kolben immer fein verteiltes metallisches Kupfer befand und Salzsäure durch Hydrolyse entsteht, werden Spuren eintretenden Sauerstoffs unschädlich gemacht.

berechnen, wenn man vom Gesamtchlor das an Cupri- und Cuprokupfer gebundene Chlor bei Gegenwart von Chlorkalium auch das daran gebundene abzieht; indessen ist diese Berechnung weniger zuverlässig, weil ihr alle event. Analysenfehler anhaften.

Tabelle 1.

Löslichkeit des Cuprochlorids in mg-Atomen im Liter.

Temp.	Ges. Kupfer	CuCl ₂ mafs- analytisch	Cl	CuCl berechnet	CuCl mafs- analytisch	HCl berechnet
a) in Wasserstoffatmosphäre.						
—	2.752	2.124	5.672	0.628	—	0.796
20.2	2.919	2.254	5.525	0.665	0.420	0.352
19.6	2.971	2.294	5.464	0.677	0.474	0.199
19.3	2.861	2.245	5.464	0.616	0.499	0.358
b) in Kohlensäureatmosphäre.						
20.6	2.818	—	5.235	—	0.525	—
21.7	2.805	2.243	5.430	0.562	0.516	0.382
—	2.880	2.258	5.312	0.662	0.391	0.274
19.7	2.805	2.138	5.390	0.667	0.336	0.447
im Mittel						
	2.851	2.222	5.436	0.634	0.451	0.401

In der vorstehenden Tabelle sind die Bestimmungen der Löslichkeit des Cuprochlorids in reinem Wasser in einer Wasserstoff- und einer Kohlensäureatmosphäre zusammengestellt. Wenn auch die Versuchsergebnisse Schwankungen ergeben, so zeigt sich doch, daß die Menge des Cuprichlorids und Cuprochlorids annähernd konstant ist.

Es ist diese Konstanz ein weiterer Beweis dafür, daß das Cuprisalz aus dem Cuprosalz unter Abspaltung von metallischem Kupfer und nicht durch zufällige Oxydation des Cuprochlorids entsteht.

Löslichkeit des Cuprochlorids in Chlorkalium.

Es ist schon in der Einleitung hervorgehoben worden, daß keineswegs das gesamte Cuprokupfer der Lösungen in Form freier Cuproionen vorhanden ist und daß ein Teil in Form komplexer Verbindungen mit den Chlorionen zugegen sein muß. Die Menge der freien Cuproionen konnte nur ermittelt werden, wenn derjenige

Teil des Cuprokupfers, welches als komplexes Salz vorhanden, in Abzug gebracht wird.

Da Cuprochlorid sich in Lösungen von Salzsäure und Chloriden löst, ist es als sicher anzusehen, daß die Chlorionen das Cuprochlorid als neutralen Teil addieren und damit komplexe Anionen bilden. Es muß sich ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen den freien Chlorionen und den kupferhaltigen Anionen bei Gegenwart von festem Cuprochlorid herstellen. Sind die Bedingungen dieses Gleichgewichtes, insbesondere auch seine Konstanten bekannt, so läßt sich daraus berechnen, wie viel von der komplexen Cuproverbindung neben einer bestimmten Menge freier Chlorionen sich in der mit Cuprochlorid gesättigten Lösung befindet, wobei es gleichgültig ist, ob die Chlorionen von der Dissoziation von Chlorkalium oder von Salzsäure oder wie in unserem Falle von der Dissoziation des Cuprichlorids oder des freien Cuprochlorids herrühren.

Quantitative Bestimmungen der Löslichkeit von Cuprochlorid in Salzsäure rühren, wie oben erwähnt, von LE CHATELIER und ENGEL her. Beide Forscher untersuchten die Löslichkeit in recht konzentrierten Salzsäurelösungen; die geringste angewandte Salzsäurekonzentration betrug 0.8975 normal, die höchste 10.4 normal. Wenn wir nur die kleineren Konzentrationen in Betracht ziehen, für welche eine Veränderung des Lösungsmittels noch nicht angenommen zu werden braucht, so lassen sich die Resultate in der folgenden Tabelle zusammenstellen.

Tabelle 2.

Löslichkeit von Cuprochlorid in Salzsäure.

Autor	Salzsäure- konzentration a	Cuprochlorid- konzentration b	$\frac{a}{b}$	$\frac{a^2}{b}$
LE CHATELIER	0.8975	0.0475	18.9	17
LE CHATELIER	1.57	0.14	11.2	17.6
ENGEL . . .	1.75	0.15	11.7	20.4
LE CHATELIER	1.82	0.1575	11.6	21.1
ENGEL . . .	2.86	0.29	8.97	23.3
LE CHATELIER	3.45	0.45	7.75	26.4

Die Konzentrationen sind in Grammmolekülen im Liter angegeben, wobei für Cuprochlorid die Formel CuCl angenommen wurde. Wie die vorletzte Spalte der Tabelle ergibt, erfolgt die

Zunahme des gelösten Cuprochlorids nicht dem Chlorgehalt proportional, sondern schneller als dieser; es besteht aber auch keine Proportionalität des gelösten Kupfers mit dem Quadrate der Chlorkonzentrationen. Es ist also in keinem Fall zulässig, aus diesen Bestimmungen auf die Menge des Cuprochlorids zu extrapolieren, die in Form komplexer Ionen in den an Chlor weit ärmeren Lösungen vorhanden sind.

Besser für unsere Berechnung eignen sich die Bestimmungen, welche ABEL kürzlich veröffentlicht hat. Auch ABEL bestimmte die Löslichkeit des Cuprochlorids in Salzsäure, ging aber dabei von kleineren Konzentrationen aus. Die niedrigste Konzentration war 0.04222, die höchste 2.7 normal. Die Bestimmungen beziehen sich auf 15° C. Die Sättigung der Lösung mit Cuprochlorid suchte ABEL dadurch zu erreichen, daß er das Cuprochlorid erst mit konzentrierter Salzsäure schüttelte und die klare Lösung mit Wasser versetzte. Es scheidet sich hierbei Cuprochlorid aus; er ließ absetzen und pipettierte einen Teil der Lösung für die Analyse ab. Er glaubte dabei wirklich das Gleichgewicht erhalten zu haben, weil dieses von oben, d. h. durch Ausscheidung von Salz aus einer übersättigten Lösung sich einstellte. Da er aber nach dem Versetzen mit Wasser nicht mehr schüttelte, sondern nur absetzen ließ, ist zwar Untersättigung ausgeschlossen, wohl aber eine Übersättigung möglich. Bedenklicher ist ferner, daß zwar mit ausgekochtem Wasser und Salzsäure gearbeitet wurde, aber bei der Entnahme der Proben und der Titrierung die Oxydation durch den Luftsauerstoff nicht genügend ausgeschlossen war. Die Bestimmung des gelösten Cuprochlorids erfolgte durch Titration mit Kaliumpermanganat; es sind hierbei zwei Fehler möglich, einmal ein Verbrauch von Permanganat durch Oxydation der Salzsäure unter Entbindung von Chlor und ferner dadurch, daß lange Zeit anhaltende Rötung durch Permanganat eintritt, noch ehe alles Cuprochlorid oxydiert ist. Wartet man das Verschwinden der Rötung ab, so bleibt unsicher, ob die Entfärbung durch die Einwirkung der Salzsäure oder durch die des Cuprochlorids bewirkt wird.

Da diese Fehlerquellen gerade bei kupferarmen Lösungen einen erheblichen Einfluß üben, erklärt es sich, daß für das Gleichgewicht zwischen Salzsäure und Cuprochlorid ABEL gerade bei den verdünntesten Lösungen — 0.04222 bis 0.63 normal HCl — „Kon-

¹ Vergl. CAVEN und HILL, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **16** (1897), 981—983.

stanten“ erhielt, die von den übrigen sehr erheblich abweichen und auch mit unseren Resultaten am wenigsten im Einklang stehen.

ABEL prüfte, ob ein konstantes Verhältnis zwischen dem gelösten komplexen Salz und der ersten oder zweiten Potenz der freien Salzsäure besteht. Er findet, daß nur bei höheren Konzentrationen der Salzsäure zwischen 0.5—2 normal eine angenäherte Konstanz für den Ausdruck $\text{Cl} : \sqrt{\text{CuCl}}$ besteht, bei niedrigeren Konzentrationen steigt dieser Ausdruck mit der Konzentration an, während der Ausdruck $\text{Cl} : \text{CuCl}$ langsam abnimmt.

Bei der theoretischen Untersuchung dieses Gleichgewichtes zwischen Cuprochlorid und Salzsäure kommt ABEL zu dem Schluß, daß die Formel der freien Cuproionen aus diesen Versuchen nicht ermittelt werden kann, daß es also unentschieden ist, ob ihnen die Formel Cu^+ oder Cu_2^{++} zuzuschreiben ist. Diese Folgerung ist richtig. Nicht richtig ist es dagegen, daß das Gleichgewicht über die Zusammensetzung der komplexen Verbindung vollkommenen Aufschluß erteilen kann. Die komplexen Verbindungen aus Cuprochlorid und Salzsäure entstehen, indem sich ein oder mehrere Moleküle Salzsäure an ein oder mehrere Moleküle Cuprochlorid anlagern. Die Anionen entstehen durch Anlagerung von ein oder mehreren Chlorionen an ein oder mehrere Moleküle Cuprochlorid. Wir können die Bildung der komplexen Anionen ausdrücken durch die Gleichung:

wo m und n ganze Zahlen sein müssen. Die Gleichgewichtsbedingung ist im ersten Falle:

$$[\text{CuCl}]^m \cdot [\text{Cl}]^n = k \cdot [(\text{CuCl})_m \cdot \text{Cl}_n]$$

im zweiten Falle:

$$[(\text{CuCl})_m] \cdot (\text{Cl})^n = k [(\text{CuCl})_m \cdot \text{Cl}_n]$$

Da bei den Löslichkeitsversuchen Cuprochlorid Bodenkörper ist, geht seine aktive Masse in die Konstante ein und wir erhalten aus beiden Gleichungen dieselbe Beziehung:

$$\frac{[\text{Cl}]^n}{[(\text{CuCl})_m \cdot \text{Cl}_n]} = k.$$

Experimentell kann man nur ermitteln, welchen Wert n besitzt, d. h. ob die erste, zweite oder n te Potenz der Chlorkonzentrationen dem in Form der komplexen Anionen gelösten Kupfer proportional ist. Die Formel des Cuprochlorids und damit die Formel der freien Cuproionen ist auf diesem Wege, wie auch ABEL auf andere Weise nachwies, nicht zu ermitteln. Aber auch die Formel des komplexen Salzes wird auf diese Weise nicht vollständig festgestellt, da die Konstanz der Beziehung gänzlich unentschieden läßt, welchen Wert m besitzt. Nur über die Anzahl n der von einem Molekül Kupferchlorür addierten Chloratome in dem komplexen Anion giebt die Konstanz irgend eines Ausdruckes Aufschluß. Wenn ABEL aus der Konstanz des Ausdruckes: $\text{Cl}^2:\text{Cu}$ bei höheren Salzsäurekonzentrationen schließt, daß dem komplexen Anion die Formel $\text{Cu}_2\text{Cl}_4''$ zukommen müsse, so ist das irrig; es kann nur geschlossen werden, daß ihnen die Formel: $(\text{CuCl})_m\text{Cl}_2$ zukommt, wobei m jede beliebige ganze Zahl, die Formel also CuCl_3' oder $\text{Cu}_2\text{Cl}_4''$ oder $\text{Cu}_3\text{Cl}_5'''$ sein kann. In Wirklichkeit trifft nicht die von ABEL angenommene Formel, sondern die Formel CuCl_3' zu, wie weiter unten gezeigt wird.

Bei geringen Salzsäurekonzentrationen ist der Ausdruck $\text{Cl}:\text{Cu}$ konstant, daraus folgt nicht notwendig, daß bei kleinen Salzsäurekonzentrationen die Formel der komplexen Anionen CuCl_2' sein muß: sie kann auch $\text{Cu}_2\text{Cl}_3'$ oder $\text{Cu}_3\text{Cl}_4'$ u. s. w. sein.

Um die Menge des bei verschiedenen Konzentrationen der Chlorionen gelösten Cuprochlorids zu bestimmen, wurden in der oben angegebenen Weise luftfreie Chlorkaliumlösungen bekannter Konzentrationen mit Cuprochlorid 6—8 Stunden lang in einer Kohlensäureatmosphäre geschüttelt. Da dem Cuprochlorid von der vorhergehenden Behandlung mit Wasser immer eine gewisse Menge metallischen Kupfers beigemischt war, konnte eine Bildung von Cuprichlorid durch Oxydation nicht stattfinden, selbst wenn Spuren von Sauerstoff Zutritt gefunden hätten. Auch durch Zersetzung von Cuprochlorid entsteht kein Cuprichlorid, wenn die Chlorkaliumkonzentration 0.1 normal und höher ist. Das ergab die Prüfung mit Jodkalium, wodurch keine Spur von Jod aus den Lösungen entbunden wird. Wenn keine meßbaren Mengen von Cupriionen vorhanden sind, können sich auch keine meßbaren Mengen von freien Cuproionen in der Lösung befinden. Das gesamte Kupfer muß deshalb in der Lösung in Form des komplexen Salzes und seiner Ionen zugegen sein.

Tabelle 3.

Löslichkeit von Cuprochlorid in konzentrierteren Chlorkaliumlösungen.

Nr.	Tempe- ratur	Chlorkalium	Kupfer	K ₁	K ₂	K ₃
		g-Mol	g-Atom			
im Liter						
1	18.3	0.05	0.002411	19.74	0.940	0.848
2	16	0.1	0.004702	20.27	1.931	1.75
3	16	0.2	0.009458	20.15	3.84	3.47
4	19.2	1.0	0.0970	9.31	8.40	6.70
5	16.4	2.0	0.3840	4.21	6.80	3.95

Es war zu prüfen, ob der Ausdruck $\frac{[Cl']}{[Cu]}$ oder $\frac{[Cl']^2}{[Cu]}$ oder ein anderer konstant ist.

Wenn das Cuprochlorid nur ein Chlorion addiert, also ein einwertiges Anion $(CuCl)_m Cl'$ bildet, so ist in der gemeinsamen Lösung das Salz $K (CuCl)_m Cl$ ebenso stark dissoziiert wie das Chlorkalium. Wir können also für das Verhältnis der Anionen das Verhältnis der Gesamtkonzentrationen der Salze setzen, wobei von dem angewandten Chlorkalium der Teil abzuziehen wäre, der in Form des komplexen Salzes in der Lösung vorhanden ist. Da m , wie aus unten zu beschreibenden elektrometrischen Messungen sich ergibt, gleich 1 ist, so müssen wir für jedes gelöste Kupferatom ein Chlorkaliumatom abziehen, es ist also die Konstante:

$$\frac{[Cl']}{[(CuCl)_m Cl]} = \frac{[KCl] - [Cu]}{[Cu]} = K_1.$$

Die Werte von K_1 sind in der fünften Spalte der Tabelle angegeben. Sie sind bis zu einer Chlorkaliumkonzentration von 0.2 konstant. Daß K_1 in der 0.05 normalen Lösung etwas kleiner ist, liegt daran, daß in ihr nicht das gesamte Kupfer als komplexes Salz vorhanden ist. Vielmehr läßt sich in dieser Lösung mit Jodkalium noch die Gegenwart von Cuprichlorid qualitativ und quantitativ nachweisen und ihr entspricht eine kleine Menge freier Cuproionen. Es ist also der Nenner etwas zu groß, da in ihm die Gesamtkupfermenge eingesetzt ist, wodurch es sich erklärt, daß der Quotient etwas zu klein ist.

Jedenfalls ist zu schliessen, dafs bis zu Konzentrationen von 0.2 Chlorkalium ein Chlorion mit dem Cuprochlorid verbunden ist, wobei es unentschieden bleibt, ob letzteres die Formel CuCl , Cu_2Cl_2 , Cu_3Cl_3 u. s. w. besitzt, ob also dem komplexen Anion die Formel CuCl_2' oder $\text{Cu}_2\text{Cl}_3'$ oder $\text{Cu}_3\text{Cl}_4'$ zukommt.

In den normalen und doppelt normalen Chlorkaliumlösungen mufs dagegen ein Anion von anderem Typus vorhanden sein. Die einfachste Annahme ist, dafs diesem die Formel:

zukommt, dafs mit einem Molekül des einfachen oder polymerisierten Cuprochlorids zwei Chlorionen verbunden sind. Es mufs dann nach dem Massenwirkungsgesetz die Beziehung gelten:

$$\frac{(\text{Cl})^2}{[\text{CuCl}_3]} = K_2,$$

wobei Cl die freien Chlorionen, CuCl_3 die freien komplexen Ionen bedeuten. Diese Gleichung wird auch nicht verändert, wenn den komplexen Anionen die Formel $\text{Cu}_2\text{Cl}_4''$ zukäme. Wenn wir aber von den Ionen zu dem Gesamtsalz übergehen, so ergeben die beiden Annahmen verschiedene Werte. Ist α_1 der Dissoziationsgrad des Chlorkaliums, so können wir $[\text{KCl}.\alpha]$, für [Cl] einsetzen, wobei [KCl] das gesamte nicht zur Bildung des komplexen Salzes verwendete Chlorkalium bedeutet. Für $[\text{CuCl}_3]$ können wir $[\text{Cu}.\alpha_2]$ einsetzen, wo [Cu] das gesamte Kupfer, α_2 den Dissoziationsgrad des komplexen Salzes bedeutet. Wir erhalten also:

$$\frac{[\text{KCl}]^2 \cdot [\alpha_1]^2}{[\text{Cu}] \cdot [\alpha_2]} = k_2.$$

In jedem Falle ist das komplexe Salz zwei- und einionig, sei es, dafs es die Formel: K_2CuCl_3 , sei es, dafs es die Formel: $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_4$ besitzt.

Es ergibt sich nun beim Vergleich der Dissoziationsgrade der Salze vom Typus des Chlorkaliums mit denen eines zwei- und einionigen Salzes, dafs bei gleicher Konzentration das Quadrat des einen der ersten Potenz des anderen gleich ist. Das folgt z. B. aus der nachstehenden, nach den Zahlen von KOHLRAUSCH berechneten Tabelle, in welcher als Dissoziationsgrade von RCl_2 die Mittelwerte der Dissoziationsgrade von Chlorbarium und Chlorzink aufgeführt sind.

Tabelle 4.

Konzentration	KCl		RCl ₂
	α_1	α_1^2	
0.01	0.938	0.880	0.87
0.05	0.880	0.774	0.768
0.1	0.855	0.731	0.737
0.5	0.780	0.608	0.602

Machen wir nun die Annahme, daß in einer Lösung, die ein- und einionige neben ein- und zweiionigen Salzen enthält, der Dissoziationsgrad jedes von beiden so ist, wie wenn die Gesamtkonzentration nur von diesem Salz herrührte, so müßte in unserem Falle der Dissoziationsgrad α_2 des komplexen Kupfersalzes dem Quadrat des Dissoziationsgrades α_1 des Chlorkaliums gleich sein; wir erhielten also:

$$\frac{[\text{KCl}]}{[\text{Cu}]} = K_2.$$

Die Menge des nicht zur Bildung des Doppelsalzes verbrauchten Chlorkaliums ist gleich dem angewandten Chlorkalium vermindert um die einfache oder doppelte Konzentration des gelösten Kupfers, je nachdem dieses in Form des Salzes K_2CuCl_3 oder $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_4$ vorhanden ist. Im ersten Falle müßte also konstant sein: $\frac{[\text{KCl} - \text{Cu}]^2}{[\text{Cu}]}$

im anderen Falle $\frac{[\text{KCl} - 2\text{Cu}]^2}{[\text{Cu}]}$, wo KCl diesmal die gesamte Menge des angewandten Chlorkaliums bedeutet.

In der Tabelle 3 sind unter K_2 und K_3 die nach beiden Annahmen berechneten Werte der Konstanten eingetragen. Wir erkennen, daß bei kleineren Konzentrationen die Werte von K_2 und K_3 stark ansteigen, daß also in diesen Lösungen keinesfalls zwei Moleküle Chlorkalium sich mit einem Molekül Cuprochlorid vereinigen. Aber auch bei den höheren Konzentrationen ergibt sich weder für die eine noch für die andere Annahme eine Konstanz des theoretischen Ausdrucks.

Immerhin zeigen die Werte von K_2 für normale und doppelt-normale Lösung eine größere Annäherung aneinander, als die von K_1 und K_3 . Daß die Konstanz nicht vollständig ist, liegt daran, daß unsere Annahme über die Dissoziationsgrade der Salze in der gemischten Lösung ungenau ist.

Die elektrometrischen Messungen, über die weiter unten berichtet wird, ergeben mit größter Sicherheit, daß in konzentrierten Lösungen die Formel des komplexen Salzes K_2CuCl_3 ist.

Nachdem ermittelt worden ist, wie viel Cuprochlorid bei einem bestimmten Gehalt an Chlorionen unter Bildung komplexer Anionen addiert wird, können wir berechnen, wie viel von dem Cuprochlorid der reinwässerigen Lösung in Form von undissoziierten Salz, wie viel in Form von freien Cuproionen und wie viel in Form des komplexen Salzes bzw. seiner Anionen vorhanden ist. Der Gesamtchlorgehalt der reinwässerigen Lösung ist 0.005436 normal, die komplexen Anionen haben demnach in diesen Lösungen sicher die Formel $(CuCl)_mCl'$, da sich erst bei Chlorkonzentrationen von mehr als 0.5 die Gegenwart der höheren Komplexe $CuCl_3''$ bemerkbar macht. Wie wir oben gesehen haben, ist das Verhältnis $Cl' : (CuCl)_mCl'$ für 0,1 normale Chlorkaliumlösungen 20.27, für 0.2 normale 20.15, im Mittel also 20.2. Die Konzentration der Chlorionen in der reinwässerigen Lösung ergibt sich aus der Gesamtkonzentration des Chlors und dem Dissoziationsgrad der einzelnen Salze. Es sind von den 0.005436 Grammatomen Chlor (S. 12) 0.004444 in Form von Cuprichlorid vorhanden, 0.000363 in Form von Salzsäure und der Rest 0.000629 in Form von komplexen und freien Cuproverbindungen. Enthielte die Lösung nur Cuprichlorid, so wäre der Dissoziationsgrad nach der Analogie mit $ZnCl_2$ und $BaCl_2$ etwa 0.9. Unsicher ist es, ob dabei das Cuprichlorid nur in Cu^+ und $2Cl'$ zerfällt oder auch zum Teil in $CuCl'$ und Cl' oder in $2CuCl_3'$ und Cu^+ . Wenn nur die Dissoziation nach dem ersten Schema verläuft, würden vom Cuprichlorid geliefert werden $2 \cdot 0.002222 \cdot 0.9 = 0.004$ Chlorionen. Die Salzsäure kann als vollständig dissoziiert angesehen werden, sie liefert 0.000363 Chlorionen. Das freie Cuprochlorid würde, nach der Analogie mit dem Chlorkalium zu schließen, in einer Lösung, die 0.005436 Chlor enthält, zu 0.955 dissoziiert sein. Setzen wir die Menge des in Form der komplexen Anionen vorhandenen Kupfers = x , so ist die Menge des freien Cuprochlorids $0.000629 - x$ und die Menge der von ihnen gelieferten Chlorionen $(0.000629 - x) \cdot 0.955$. Die Gesamtmenge der freien Chlorionen ist also:

$$0.004 + 0.000363 + (0.000629 - x) \cdot 0.955 = 0.00498 - 0.955 x.$$

Die Menge der komplexen Ionen ist x , also ist:

$$\frac{0.00498 - 0.955 x}{x} = 20.2 \quad x = 0.00023.$$

Da anzunehmen ist, daß das Salz ebenso stark dissoziiert ist, wie Chlorkalium in einer Lösung, die 0.005436 Chlor enthält, also zu 0.955, so ist die Menge des gesamten komplexen Salzes = 0.000241. Die Menge des gesamten freien Cuprochlorids ist also: 0.000629 — 0.000241 = 0.000388. Die Menge der gesamten freien Chlorionen ist 0.00498 — 0.955 · 0.00023 = 0.00476. Die Menge der freien Cuproionen ist = 0.000388 · 0.955 = 0.000371, wenn das freie Cuprochlorid die Formel CuCl besitzt und ebenso dissoziiert ist wie KCl in entsprechender Lösung. Wenn dagegen das freie Cuprochlorid die Formel Cu_2Cl_2 besitzt, ist es ebenso wie das Cuprichlorid in dieser Lösung zu 0.90 dissoziiert; die Menge der Cuproionen Cu_2^{++} wäre dann: $\frac{1}{2} \cdot 0.000388 \cdot 0.9 = 0.0001746$.

Es wurde versucht, die Frage, ob die freien Cuproionen die Formel Cu^+ oder Cu_2^{++} besitzen, experimentell durch Untersuchung der Löslichkeit von Cuprochlorid bei Gegenwart eines Überschusses von Cupri- oder Chlorionen zu entscheiden.

Löslichkeit von Cuprochlorid in Gegenwart überschüssiger Cupriionen.

Es ist zwischen den beiden Annahmen zu entscheiden, ob die freien Cuproionen die Formel Cu^+ oder Cu_2^{++} besitzen.

Für die Spaltung der Cuprosalze in Kupfer und Cuprisalze er giebt sich dann entweder die Gleichung:

daraus folgt nach dem Massenwirkungsgesetz entweder:

$$\frac{(\text{Cu}^+)^2}{\text{Cu}^{++}} = k \text{ oder } \frac{(\text{Cu}_2^{++})}{\text{Cu}^{++}} = k.$$

Wenn also bei Gegenwart von metallischem Kupfer und wechselnden Mengen von Cupriionen ein Cuprosalz in Lösung gebracht wird, — wobei die Lösung für das Cuprosalz nicht gesättigt zu sein braucht, — so müßte sich aus der Konstanz für den einen oder anderen Ausdruck eine Entscheidung unserer Frage ergeben.

Es wurde deshalb die Löslichkeit des Cuprochlorids bei Gegenwart von metallischem Kupfer bestimmt, wobei die Menge der Cupriionen durch Zusatz wechselnder Mengen Cuprisulfat variiert

wurde. Es wurde wie in den oben angeführten Versuchen die Menge des Cuprikupfers, des Gesamtkupfers und des Chlors quantitativ bestimmt, die Menge des Cuprokupfers aus der Differenz des Cuprikupfers und des Gesamtkupfers ermittelt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 5.

Löslichkeit von Kupferchlorür in Kupfersulfatlösungen.
Milligrammmoleküle im Liter.

Nr.	Temperatur	Konz. des Cuprisulfats	Cuprikupfer	Gesamtkupfer	Cuprokupfer berechnet	Chlor gefunden
1	19.7	—	2.258	2.880	0.622	5.312
2	16.3	0.49375	2.746	3.125	0.379	4.805
3	18.6	0.9875	3.145	3.602	0.457	4.908
4	17.5	1.4812	3.315	3.915	0.600	4.530
5	19.4	1.975	4.131	4.553	0.422	4.687
6	20.4	2.4687	4.349	4.786	0.437	4.287
7	20.5	2.9625	4.625	5.193	0.509	4.256
8	20.1	4.9375	6.546	7.276	0.730	4.329

Die Menge des gelösten Cuprochlorids steigt nicht beständig bei zunehmenden Cuprigehalt der Lösung, sondern sie fällt und steigt in scheinbar unregelmässiger Weise. Das liegt zum Teil daran, daß bei Zunahme der Cupriionen zwar die Menge der Cuproionen steigen muß, daß aber andererseits dadurch, daß Cupriionen durch das Cuprisulfat geliefert werden, die Menge des Cuprichlorids abnehmen muß; damit fällt die Menge der Chlorionen und hierdurch die Menge der komplexen Ionen CuCl_2' , so daß das Steigen der freien Cuproionen einer Abnahme der komplexen Ionen entspricht. Der Gesamtgehalt an Cuprokupfer kann also fallen, weil die Menge der komplexen Ionen abnimmt, obwohl die Menge der Cuproionen zunimmt. Da auch noch andere Störungen z. B. in Folge der Bildung komplexer Cuprosulfationen möglich sind, so erscheint eine Berechnung der Menge der freien Cuproionen und damit eine Prüfung der theoretischen Formel unmöglich.

Unabhängig von jeder Annahme über die Formel der freien Cuproionen müßte sich noch eine Beziehung zwischen den Mengen der Cupriionen und der Chlorionen ergeben.

Sei die Formel des undissoziierten Cuprochlorids $(\text{CuCl})_n$, so kann dessen Zerfall in Cuprichlorid und Kupfer durch die Gleichung ausgedrückt werden.

Wenn festes Cuprochlorid und metallisches Kupfer Bodenkörper sind, muß die Menge des undissoziierten Cuprichlorids konstant sein und damit das Produkt $(\text{Cu}^+)(\text{Cl}^-)^2$.¹ Die Tabelle ergibt in der That, daß der Chlorgehalt fällt, während der Cuprigeht zunimmt. Wäre alles Cuprikupfer und alles Chlor in Form freier Ionen in der Lösung vorhanden, so müßte, wenn der Gehalt an Cuprikupfer von 2.258 auf 4.625 also etwa auf das doppelte steigt (Versuch 1 und 7), der Chlorgehalt von 5.3 auf 2.6 fallen; er fällt aber nur auf 4.25.

Eine quantitative Bestätigung ergibt sich auch nicht angenähert, selbst wenn das in Form der komplexen Ionen CuCl_2' gebundene Chlor berücksichtigt wird.

Der Grund liegt darin, daß die Dissoziation des Cuprichlorids und noch mehr die des Cuprisulfats ziemlich gering ist und sich bei steigender Konzentration sehr ändert. Eine genaue Berechnung des Dissoziationsgrades, die schon bei Salzen vom Typus des Chlorkaliums sehr schwer ist, ist bei Salzen wie das Cuprichlorid und Cuprisulfat noch dazu in gemischten Lösungen zur Zeit unmöglich.

Löslichkeit des Cuprochlorids bei Zusatz von Chlorkalium.

Etwas einfacher liegen die Verhältnisse, wenn nur ein- und zweiwertige neben ein- und einwertigen Salzen vorhanden sind. Bestimmen wir die Löslichkeit des Cuprochlorids in Gegenwart von Chlorkalium, so wird durch die Vermehrung der Chlorionen die Menge der Cuproionen verringert werden. Da Cuprochlorid Bodenkörper ist, so muß entweder das Produkt $(\text{Cu}^+)(\text{Cl}^-)$ oder $(\text{Cu}_2^+)(\text{Cl}^-)^2$ konstant sein, je nachdem die freien Cuproionen ein- oder zweiatomig sind. Das Experiment läßt also hier die Entscheidung zu. Auch auf einem anderen Wege mußten dieselben Versuche eine Entscheidung bringen. Es ist in jedem Fall neben dem Cuprochlorid metallisches Kupfer Bodenkörper. Das Verhältnis zwischen Cupro- und Cupriionen muß ebenso, wie oben dargelegt wurde, eine Entscheidung geben, ob die

¹ Auf anderen Wege ist ABEL zu demselben Schlusse gelangt.

Cuproionen ein- oder zweiatomig sind. Ferner muß unabhängig hiervon in jedem Falle das Produkt aus der Konzentration der Cupriionen in das Quadrat der Chlorionen konstant sein. Die nachfolgende Tabelle gibt die experimentell gefundenen Zahlen.

Tabelle 6.

Löslichkeit von Kupferchlorür in Gegenwart wechselnder Mengen Chlorkalium.
Konzentrationen in Millimolen.

Nr.	Temperatur	KCl	Cuprikupfer	Gesamtkupfer	Cuprokupfer berechnet	Chlor
1	20°	0	2.222	2.851	0.629	5.436
2	19	1	1.901	2.385	0.484	5.287
3	19	2	1.571	2.150	0.589	5.614
4	19	2.5	1.421	1.955	0.534	6.015
5	19	3	1.523	1.983	0.460	6.247
6	16	5	1.008	1.522	0.514	7.525
7	18	10	0.475	1.236	0.761	11.735
8	20	15	0.322	1.344	1.022	16.437
9	19	20	0.324	1.446	1.122	21.356
10	19	30	0.1308	1.761	1.630	31.911
11	18	50	0.1088	2.411	2.302	} nicht bestimmt
12	16	100	0	4.702	4.702	
13	16	200	0	9.485	9.485	
14	19	1000	0	97.0	97.0	
15	16	2000	0	384.0	384.0	

Eine Schwierigkeit bietet auch hier die Berechnung der freien Cupri- und Cuproionen und auch die der Chlorionen. Wenn alle in den Lösungen vorhandenen Chloride gleich stark dissoziiert wären wie Chlorkalium, so könnte man aus dem Gesamtchlorgehalt der Lösung die Menge der komplexen Cuproverbindung berechnen. Es müßte nach der oben S. 20 gefundenen Beziehung $(Cl) - 2(KCuCl_2) = 20.2$ sein, woraus sich ergibt $(Cl) : (KCuCl_2) = 22.2$. Nach dieser Formel wurde aus dem Gesamtchlorgehalt die Gesamtmenge des komplexen Cuprosalzes berechnet. Diese Berechnung ist ungenau, weil das in den Lösungen immer vorhandene Cuprichlorid schwächer dissoziiert ist als das Chlorkalium und sein Chlor deshalb voraussichtlich weniger komplexes Salz bildet. Eine genauere Berechnungsweise konnte aber nicht angewandt werden, weil der Dissoziationsgrad des Cuprichlorids

insbesondere bei Gegenwart von Chlorkalium nicht bekannt ist. Aus dieser Quelle entspringt hauptsächlich die Unsicherheit in den nachfolgenden Rechnungen. Wird das doppelte der Konzentration des komplexen Salzes KCuCl_2 von dem Gesamtchlorgehalt abgezogen, so erhält man das in Form freier Ionen oder in Form von undissoziierten KCl oder CuCl gelöste Chlor. Die Menge der Chlorionen a wurde berechnet, indem ein durchschnittlicher Dissoziationsgrad α für CuCl_2 und KCl der Rechnung zu Grunde gelegt wurde. Das gesamte Cuprokupfer ergab sich aus der Differenz zwischen Gesamtkupfer und dem maaßanalytisch gefundenen Cuprikupfer. Wurde hiervon das wie oben berechnete KCuCl_2 abgezogen, so erhielt man das freie Cuprochlorid und durch Multiplikation mit α die freien Cupriionen b . Aus dem Gehalt an Cuprisalz ergibt sich durch Multiplikation mit α die Menge der Cupriionen c . Die folgende Tabelle 7 enthält die auf diesem Wege berechneten Zahlen.

Tabelle 7.

Löslichkeit von Kupferchlorür in Chlorkaliumlösungen.
Millimole im Liter.

Nr.	Konzentration des KCl	durchschnittlicher Dissoziationsgrad für die Chloride α	Gesamt- KCuCl_2	freie Chlorionen berechnet a	Freies CuCl berechnet	freie Cupriionen b	freie Cupriionen c
1	0	0.91	0.248	4.55	0.398	0.362	2.05
2	1	0.91	0.238	4.38	0.246	0.224	1.73
3	2	0.91	0.253	4.65	0.336	0.306	1.43
4	2.5	0.92	0.271	5.03	0.263	0.242	1.31
5	3	0.93	0.282	5.28	0.178	0.165	1.42
6	5	0.93	0.339	6.37	0.175	0.162	0.938
7	10	0.93	0.528	9.97	0.233	0.216	0.442
8	15	0.92	0.740	13.76	0.282	0.259	0.289
9	20	0.91	0.917	17.80	0.205	0.186	0.295
10	30	0.90	1.437	26.10	0.193	0.173	0.118
11	50	0.88	2.360	42.00	0.051	0.0499	0.0957

Es sind nur die 11 ersten Reihen der Tabelle 6, in denen noch Cuprichlorid in meßbaren Mengen vorhanden war, berücksichtigt worden.

Die Tabelle 8 enthält die Bezeichnung der Größen, welche in dem einen oder dem anderen Falle hätten konstant sein müssen.

Tabelle 8.

Löslichkeit von Kupferchlorür in Chlorkaliumlösungen.
Fortsetzung von Tabelle 6 und 7.

Nr.	$\frac{b}{c}$	Abweichung vom Mittelwert	$\frac{b^2}{c}$	Abweichung vom Mittelwert	$c \cdot a^2$	Abweichung vom Mittelwert	b.a	Abweichung vom Mittelwert	$b \cdot a^2$	Abweichung vom Mittelwert
1	0.176	+0.274	0.0640	+0.0254	42.5	+ 19.4	1.65	+0.42	7.51	+25.66
2	0.129	+0.321	0.0290	+0.0604	33.1	+ 28.8	0.98	+1.09	4.29	+28.88
3	0.214	+0.236	0.0654	+0.0240	30.9	+ 31.0	1.42	+0.65	6.60	+26.57
4	0.185	+0.265	0.0448	+0.0446	33.1	+ 28.8	1.22	+0.85	6.13	+27.04
5	0.117	+0.333	0.0194	+0.0700	39.5	+ 22.4	0.87	+1.19	4.62	+28.55
6	0.173	+0.277	0.0282	+0.0612	60.3	+ 1.6	1.04	+1.03	6.60	+26.57
7	0.490	-0.040	0.1060	-0.0166	43.9	+ 18.0	2.26	-0.19	22.60	+10.57
8	0.897	-0.447	0.2320	-0.1426	54.7	+ 7.2	3.57	-1.50	49.10	-15.93
9	0.633	-0.183	0.1180	-0.0286	93.3	- 31.4	3.32	-1.25	59.10	-25.93
10	1.470	-1.020	0.2560	-0.1666	80.4	- 18.5	4.54	-2.47	119.00	-85.83
11	0.469	-0.019	0.0211	+0.0683	169.0	-107.1	1.88	+0.19	79.30	-46.13
Mittelwert	0.450	± 0.310	0.0894	± 0.0644	61.9	+ 28.6	2.07	± 0.98	33.17	± 31.60

Die Resultate sind keineswegs befriedigend. Unabhängig von jeder Hypothese sollte die Beziehung gelten $(Cu^{++})(Cl')^2 = c a^2 = \text{konstant}$. Es beträgt aber die mittlere Abweichung dieser Werte vom Mittelwert 46.1%. Die grösste Abweichung zeigen die Versuche mit hohem Chlorkaliumgehalt. Das liegt sehr wahrscheinlich daran, daß bei Gegenwart von viel Chlorionen die Dissoziation des Cuprichlorids nicht einfach nach dem Schema $CuCl_2 = Cu + 2Cl$ erfolgt, sondern daß daneben in beträchtlicher Menge Ionen $CuCl$, $CuCl_3$ oder andere auftreten. Unsere Kenntnis der Menge der Cu^{++} -Ionen ist deshalb sehr unsicher.

Die Unsicherheit der Werte von c beeinflusst naturgemäfs die Werte $\frac{b}{c}$ und $\frac{b^2}{c}$; es kommt hinzu die grofse Unsicherheit in den experimentellen und theoretischen Grundlagen der Berechnung der freien Cuproionen. Schon das Cuprokupfer ergibt sich aus der Differenz zweier direkt bestimmter Gröfsen und ist deshalb mit den Fehlern beider Bestimmungsarten behaftet. Hiervon mufs wieder das in Form der komplexen Verbindung vorhandene Cuprokupfer abgezogen werden, dessen Bestimmung gleichfalls ungenau ist, und es mufs der Einflufs des ungenau bekannten Dissoziationsgrades berücksichtigt werden. Die Abweichungen

der berechneten Werte vom Mittelwert betragen durchschnittlich 69 bzw. 72%. Eine Entscheidung, welcher von beiden Ausdrücken weniger von der Konstanz entfernt ist, kann demnach nicht getroffen werden.

Etwas günstiger liegen die Verhältnisse für die Berechnung der Ausdrücke $b.a$ bzw. $b.a^2$. Die Menge a der freien Chlorionen ist voraussichtlich nicht mit sehr großen Fehlern behaftet und nur die Unsicherheit in den Werten von b , d. h. der Menge der freien Cuproionen bleibt bestehen. Die mittlere Abweichung vom Durchschnittswert beträgt für den Ausdruck $b.a$ 47.5% für den Ausdruck $a.b^2$ 95.3%.

Wenn man aus Berechnungen, die mit so großen experimentellen und theoretischen Fehlern behaftet sind, einen Schluss ziehen darf, so wäre es der, daß eher der Ausdruck $b.a$ als $b.a^2$ konstant ist, daß also die freien Cuproionen einatomig sind.

Der vorläufigen Mitteilung¹ lagen nur einzelne von den hier angeführten Versuchen zu Grunde, welche die Annahme einatomiger Cuproionen besser begründet erscheinen ließen. Andere Versuche, deren Deutung voraussichtlich geringeren theoretischen Schwierigkeiten begegnen wird, sind zur Erscheinung der Frage nach der Wertigkeiten der freien Cuproionen in Angriff genommen; sie betreffen die Löslichkeit des Cuprobromids bei Gegenwart von Bromkalium.

Bevor die Frage nach der Formel der freien Cuproionen entschieden ist, soll auf die Frage nach ihrer Haftintensität und nach der freien Energie des Überganges der Cupro- in die Cuprionen nicht eingegangen werden.

Messungen von Konzentrationsketten.

Es war oben gezeigt worden, daß die Löslichkeit des Kupferchlorürs in Chloridlösungen verschiedener Konzentration nur die Entscheidung liefert, daß in Lösungen von geringerem Chlorkaliumgehalt Moleküle der Formel $(\text{CuCl})_n\text{KCl}$, in solchen von höherem Chlorkaliumgehalt Moleküle der Formel $(\text{CuCl})_m\text{K}_2\text{Cl}_2$ enthalten sind. Dagegen läßt sich auf diesem Wege nicht feststellen, welchen Wert n und m besitzen. Die Entscheidung dieser Frage ist durch Messungen von Konzentrationsketten möglich.²

¹ *Chem.-Ztg.* 24 (1900), 82. Versammlg. deutscher Naturf. u. Ärzte in Aachen, Sitzung für Chemie, Vortrag v. BODLÄNDER.

² Vergl. G. BODLÄNDER. Die Untersuchung von komplexen Verbindungen. Aus der Festschrift für RICHARD DEDEKIND. Braunschweig 1901. S. 153—182.

Wenn die Verbindungen die Formel KCuCl_2 , ihre Anionen also die Formel CuCl_2' besitzen, so sind diese ihrerseits wieder in geringem Umfange in Cuproionen und Chlorionen gespalten:

Es ist also:

$$\frac{(\text{Cu}')(\text{Cl}')^2}{(\text{CuCl}_2')} = k,$$

wo die Klammerausdrücke die Konzentration der Ionenarten bedeuten.

Wenn wir in zwei Gläser *a* und *b* dieselbe mit Cuprochlorid nicht gesättigte Lösung von Kaliumcuprochlorid bringen, die einen sehr beträchtlichen Überschufs von Chlorkalium enthält, und zu der Lösung in dem einen Gefäfs noch eine Lösung von Chlorkalium, welche dieselbe Konzentration besitzt, wie diejenige, die zur Herstellung der Kaliumcuprochloridlösung gedient hatte, so ist der Gehalt an Chlorionen in beiden Gefäfsen nahe derselbe; dagegen enthält das Gefäfs *a* infolge der Verdünnung durch die Chlorkaliumlösung weniger Kaliumcuprochlorid.

Wenn die Verdünnung in dem Verhältnis 1 : *n* erfolgt, so ist (CuCl_2') im Gefäfs *b* *n*mal so grofs als im Gefäfs *a*, also $(\text{CuCl}_{2b}') = n(\text{CuCl}_{2a}')$. Nun ist:

$$\frac{(\text{Cu}_a') \cdot (\text{Cl}_a')^2}{(\text{CuCl}_{2a}')} = \frac{(\text{Cu}_b') \cdot (\text{Cl}_b')^2}{(\text{CuCl}_{2b}')} = k,$$

(Cl_a') ist gleich (Cl_b') , mithin

$$\frac{(\text{Cu}_a')}{(\text{Cu}_b')} = \frac{(\text{CuCl}_{2a}')}{(\text{CuCl}_{2b}')} = \frac{1}{n}.$$

Befindet sich in beiden Gefäfsen eine Kupferelektrode und sind die Gefäfs durch einen die Chlorkaliumlösung enthaltenden Heber verbunden, so erhalten wir eine Konzentrationskette.

Es wird das Kupfer in dem Gefäfs *b* positiver Pol und die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette ist, da die elektromotorische Kraft der Flüssigkeitskette = 0 ist,

$$E = 0.058 \log n.$$

Wenn die Formel des komplexen Salzes K_2CuCl_3 ist, die der Anionen also CuCl_3'' , so ist:

$$\frac{(\text{Cu}')(\text{Cl}')^3}{(\text{CuCl}_3'')} = k.$$

Da auch hier wieder die Konzentration der Chlorionen in beiden Fällen dieselbe ist, die Menge des komplexen Salzes in b aber n mal so groß als in a , so ist:

$$\frac{(\text{Cu}_a')}{(\text{Cu}_b')} = \frac{(\text{CuCl}_{3a}'')}{(\text{CuCl}_{3b}'')} = \frac{1}{n}.$$

Die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette ist also auch hier:

$$E = 0.058 \log n.$$

Es läßt sich also durch die Messung dieser elektromotorischen Kräfte nicht entscheiden, ob das komplexe Salz die Formel KCuCl_2 oder K_2CuCl_3 oder K_3CuCl_4 u. s. w. besitzt.

Wenn aber die Formel des komplexen Salzes KCu_2Cl_3 ist, wenn es also entsteht, indem 1 Molekül Chlorkalium ein Doppelmolekül Cu_2Cl_2 addiert, so wird ein sehr kleiner Teil der komplexen Anionen nach der Gleichung zerfallen:

es ist mithin:

$$\frac{(\text{Cu}')^2(\text{Cl}')^3}{(\text{Cu}_2\text{Cl}_3')} = k;$$

auch hier ist in den beiden Gefäßen (Cl') konstant. Dagegen ist:

$$(\text{Cu}_2\text{Cl}_{3a}') : (\text{Cu}_2\text{Cl}_{3b}') = \frac{1}{n}, \text{ mithin:}$$

$$\frac{(\text{Cu}_a')^2}{(\text{Cu}_b')^2} = \frac{(\text{Cu}_2\text{Cl}_{3a}')}{(\text{Cu}_2\text{Cl}_{3b}')} = \frac{1}{n},$$

$$\frac{(\text{Cu}_a')}{(\text{Cu}_b')} = \sqrt{\frac{1}{n}}.$$

Wenn die freien Cuproionen einatomig sind, so ist die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette

$$E = 0.058 \log \sqrt{n} = 0.029 \log n.$$

Das Gleiche ergibt sich, wenn die Formel des komplexen Salzes K_2CuCl_4 oder K_3CuCl_5 ist, d. h. immer dann, wenn 1, 2, 3 n -Moleküle Chlorkalium sich mit einem Doppelmolekül Cu_2Cl_2 vereinigen. Auch wenn die einfachen Cuproionen nicht ein-, sondern zweiatomig sind, erhalten wir dieselben Werte für die Konzentrationsketten.

Ist die Formel des komplexen Salzes $KCuCl_2$, die der freien Cuproionen aber $Cu_2^{..}$, so gilt die Beziehung:

$$2CuCl_2' = Cu_2^{..} + Cl',$$

$$\frac{(Cu_2^{..})(Cl')^4}{(CuCl_2')^2} = k.$$

Wir erhalten wieder bei gleicher Anordnung wie oben eine Konzentrationskette. Die Konzentration der Chlorionen ist in a und b dieselbe, die Konzentration der Ionen $CuCl_2'$ ist in b n mal so groß, wie in a ; nun ist:

$$\frac{(Cu_{2a}^{..})}{(Cu_{2b}^{..})} = \frac{(CuCl_{2a}')^2}{(CuCl_{2b}')^2} = \left(\frac{1}{n}\right)^2.$$

Da die freien Cuproionen zweiwertig sind, so ist die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette:

$$E = 0.029 \log n^2 = 0.058 \log n,$$

sie ist also ebenso groß, wie wenn die freien Cuproionen einatomig wären. Über die Atomigkeit der freien Cuproionen giebt diese Konzentrationskette mithin keinen Aufschluss.

Dasselbe ergibt sich auch, wenn man annimmt, daß das komplexe Salz vom Typus KCu_2Cl_3 oder $K_2Cu_2Cl_4$ u. s. w. ist. Die elektromotorische Kraft ist dann, auch wenn die freien Cuproionen zweiatomig sind, $0.029 \log n$ Volt.

Wir erfahren aus diesen Konzentrationsketten nichts über die Formel der einfachen Cuproionen und auch nichts über die Anzahl der Moleküle Chlorkalium, die sich mit einem Molekül Cuprochlorid vereinigen. Wohl aber giebt uns die Konzentrationskette darüber Aufschluss, ob ein Molekül der komplexen Verbindung ein, zwei oder drei Atome Kupfer enthält.

Es war notwendig, bei diesen Messungen die Oxydation der Lösungen durch den Luftsauerstoff vollständig auszuschließen. Dies wurde erreicht, indem den Zellen, in denen die Messungen erfolgten,

die Form Fig. 3 gegeben wurde. Sie bestanden aus zwei weithalsigen Glasflaschen von ca. 200 ccm Inhalt, die durch dreifach durchbohrte Gummistopfen verschlossen waren. Sie trugen je ein bis auf den Boden reichendes Glasrohr *l* und ein kurzes Glasrohr *k*, die mit Schläuchen und Quetschhähnen verschließbar waren, sowie ein mit Dreiweghahn versehenes Heberrohr *h*. Außerdem waren in ihnen die elektrolytisch verkupferten Kupferelektroden *e* gasdicht

Fig. 3.

befestigt. Außen war eine Papierskala *s* angebracht, die die Flüssigkeit in den Gefäßen abzumessen gestattete.

Vor der Benutzung wurden beide Gefäße mit Kohlensäure gefüllt. Dann wurde in ein Gefäß aus dem früher beschriebenen Kolben die mit Kupferchlorür nahezu gesättigte Lösung filtriert, indem das Filterrohr mit *l* verbunden wurde, während die Kohlensäure durch *k* und ein Wasserventil austrat. Die Kupferchlorürlösung wurde dann mit einer gemessenen Menge derselben luftfreien Chlorkaliumlösung verdünnt, welche zur Sättigung mit Kupferchlorür verwendet worden war, so daß die Lösung jetzt für Kupferchlorür sicher untersättigt war. Sie wurde durch Kohlensäuredruck, der von *k* aus wirkte, durch die Röhren *l* und zwischengeschobene Glas-

und Kautschukverbindungen aus dem einen Gefäß in das zweite geprefst, dann wieder zurück und schliesslich in beiden Gefäßen gleichmäfsig verteilt, wobei der Heber h mit der Flüssigkeit gleichfalls gefüllt wurde. Es wurde ein etwaiger Spannungsunterschied zwischen den Elektroden, der meist kleiner als 2 Millivolt war, festgestellt, und zur Korrektur der Messungen verwendet. Dann wurde die Lösung in dem einen Gefäß unverändert gelassen; die andere aber wurde mit der kupferfreien Chlorkaliumlösung verdünnt, so dafs jetzt der Chlorkaliumgehalt an beiden Elektroden der gleiche, der Kupfergehalt ein verschiedener war. Die Messungen der elektromotorischen Kraft erfolgten mittelst des von BODLÄNDER und BREULL¹ beschriebenen Apparates nach dem Kompensationsverfahren. Der Hahn des Heberrohrs blieb dabei meist geschlossen, da die den Rükken benetzende Flüssigkeit genügend gut leitete.

Ein Versuch, in dem der Chlorkaliumgehalt beider Lösungen 0.1 war, die Kupfergehalte aber im Verhältnis 1:4 standen, ergab eine elektromotorische Kraft von 0.0351 Volt.

Die elektromotorische Kraft dieser Zelle ist nicht ausschliesslich durch die Verschiedenheit im Kupfergehalt der beiden Lösungen bedingt, sondern zu einem kleinen Teil auch durch die Verschiedenheit des Chlorgehaltes. Zwar waren die angewandten Chlorkaliumlösungen identisch; von dem freien Chlorkalium den Chlorionen ist aber ein Teil durch Bildung der komplexen Ionen verbraucht worden. Es addiert, wie die nachfolgenden Messungen ergaben, jedes Äquivalent Cuprochlorid ein Molekül Chlorkalium in Lösungen, die für Chlorkalium etwa 0.1 normal sind. Die Lösung in Zelle b war für Kupfer 0.004 normal, die Lösung in a 0.001, folglich war der Gehalt an freiem Chlorkalium in b nicht 0.1, sondern nur 0.096, in $a = 0.099$. Dieser Unterschied im Chlorgehalt bedingt, wie weiter unten gezeigt wird, eine elektromotorische Kraft von der Gröfse $0.058 \log \left(\frac{0.099}{0.096} \right)^2 = 0.0015$ Volt von demselben Vorzeichen wie diejenige, die durch den Unterschied der Kupferkonzentration bedingt ist. Letztere ist also $0.0351 - 0.0015 = 0.0336$.

Wenn die Lösung das Kupfer in Form des Salzes K_nCuCl_{n+1} enthielt, so mufste die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette sein:

¹ Die Bildung des Natriumbikarbonats. *Zeitschr. angew. Chem.* 14 (1901), 409.

$$E = 0.058 \log 4 = 0.0348,$$

während sich die elektromotorische Kraft:

$$E = 0.029 \log 4 = 0.0174$$

ergeben mußte, wenn die Formel des komplexen Salzes $K_n Cu_2 Cl_{n+2}$ wäre.

Die nahe Übereinstimmung des gefundenen Wertes 0.0336 mit dem theoretischen Werte 0.0348 beweist, daß nur 1 Atom Kupfer in dem Molekül des komplexen Salzes vorhanden ist, ohne über die Anzahl der Kalium- und Chloratome Aufschluß zu geben.

Eine kleinere elektromotorische Kraft ergab sich in Versuchen, in denen die Chlorkaliumkonzentration in beiden Zellen nur 0.05 normal war. Bei dem Kupferverhältnis von 1:4 ergab sich die elektromotorische Kraft 0.0229 Volt statt 0.0348. Indessen ist diese Abweichung nur eine scheinbare. In den 0.2 und 0.1 norm. Lösungen läßt sich durch die Reaktion mit Jodkalium die Gegenwart der Cuprerverbindung nicht mehr feststellen, dagegen enthält die Lösung von Cuprochlorid in 0.05 normaler Chlorkaliumlösung 0.0001088 mg Moleküle $CuCl_2$. Wäre das gesamte Kupfer in Form von Cupriionen vorhanden, so müßten diese bei der Verdünnung der Lösung auf das vierfache eine elektromotorische Kraft von $0.029 \log 4 = 0.0174$ ergeben, da die Cupriionen zweiwertig sind. Wären dagegen gar keine Cupriionen und nur freie Cuproionen vorhanden, so wäre die elektromotorische Kraft wie oben $0.058 \log 4 = 0.0348$ Volt; daß der gefundene Wert in der Mitte liegt, bestätigt, was die quantitative Untersuchung der Lösung ergeben hatte, daß Kupfer zum Teil als Cuprichlorid bzw. Cupriionen, zum Teil in Form des komplexen Salzes $K_n CuCl_{n+1}$ bzw. seiner Ionen zum Teil in Form freier Cuproionen vorhanden ist.

Um zu ermitteln, in welcher Form das Kupfer in den konzentrierteren Lösungen vorhanden ist, wurde auch ein Versuch mit normaler Chlorkaliumlösung unternommen. Es wurden in der oben beschriebenen Weise zwei Lösungen verglichen, die für Chlorkalium 1 normal waren. Lösung *a* enthielt 0.0162 Grammoleküle Cuprochlorid (als $CuCl$ berechnet), Lösung *b* 0.0485 Grammoleküle.

Die Löslichkeitsversuche S. 18 ergaben, daß in normaler Lösung zur Bildung des komplexen Salzes für ein Molekül $(CuCl)_n$ zwei Moleküle Chlorkalium verbraucht werden. Nun ist unbekannt und soll erst ermittelt werden, ob das komplexe Salz die Formel $CuCl_3 K_2$

oder $\text{Cu}_2\text{Cl}_4\text{K}_2$ besitzt. Im ersten Falle würden zur Bildung des komplexen Salzes in Lösungen $2 \times 0.0162 = 0.0324$ Grammmoleküle Chlorkalium verbraucht werden, die Lösung enthielte also an freiem Chlorkalium nur noch 0.9676 Grammmoleküle Chlorkalium, die Lösung *b* enthält unter derselben Annahme $1-2 \times 0.0485 = 0.9030$ Grammmoleküle Chlorkalium. Es sind also die Lösungen für Chlor nicht mehr gleich konzentriert. Wenn die Formel der komplexen Ionen CuCl_3'' ist, besteht die Gleichung:

Daraus ergibt sich für den Gehalt der beiden Lösungen an Cuproionen (Cu) und $(\text{Cu})_1$ die Beziehung:

$$\frac{(\text{Cu})}{(\text{Cu})_1} = \frac{(\text{CuCl}_3)}{(\text{CuCl}_3)_1} \cdot \frac{(\text{Cl})_1^3}{(\text{Cl})^3}.$$

Die elektromotorische Kraft müßte dann sein:

$$E = 0.058 \log \frac{(\text{CuCl}_3)}{(\text{CuCl}_3)_1} \cdot \frac{(\text{Cl})_1^3}{(\text{Cl})^3}$$

Wir könnten mit einiger Annäherung annehmen, daß das komplexe Salz ebenso wie das Chlorkalium in beiden Lösungen gleich stark dissoziiert ist und für die Konzentration der Ionen die der Salze selbst einsetzen. Der berechnete Wert wäre dann:

$$E = 0.058 \log \frac{0.0486 \cdot (0.9676)^3}{0.0162 \cdot (0.9030)^3} = 0.0328.$$

Gefunden wurde 0.0285 Volt.

Ist aber die Formel des komplexen Salzes $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_4$, so bindet ein Atom Kupfer nur ein Atom Chlorkalium, und der Gehalt an Chlorkalium in beiden Lösungen ist 0.9838 und 0.9515 . Für die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette erhält man dann:

$$E = 0.029 \log \frac{0.0486 \cdot (0.9838)^3}{0.0162 \cdot (0.9515)^3} = 0.0151.$$

Der Versuch spricht zweifellos zu Gunsten der ersten Annahme, daß also auch in den komplexen Salzen, die in konzentrierteren Lösungen vorhanden sind, nur ein Atom Kupfer im Molekül vorhanden ist.

In Kombination mit den Ergebnissen der Löslichkeitsversuche folgt für das komplexe Salz die Formel:

Dieser Schlufs wird auch durch die Messung der elektromotorischen Kräfte der Ketten der zweiten Art bestätigt.

Konzentrationsketten bei verschiedenem Chlorkaliumgehalt.

Durch Messung der Konzentrationsketten war nur über die Anzahl der Kupferatome im Molekül und den Ionen des Kaliumcuprochlorids Aufschluß gewonnen worden und es hatte sich ergeben, dafs zwischen Chlorkaliumkonzentrationen von 0.05—2 normal immer nur ein Atom Kupfer in dem Salz vorhanden ist. Unentschieden bleibt es, wie viel Moleküle Chlorkalium mit einem Molekül Cuprochlorid verbunden sind, ob also das komplexe Salz die Formel KCuCl_2 oder K_2CuCl_3 oder $\text{K}_n\text{CuCl}_{m+n+1}$ besitzt. Auch darüber kann Aufschluß gewonnen werden, wenn man die Konzentrationsketten von Chlorkaliumlösungen mißt, die das komplexe Salz enthalten, ohne mit Cuprochlorid gesättigt zu sein; doch muß hierbei die Chlorkonzentration in den beiden Zellen des Elementes verschieden sein, während die Kupferkonzentration zweckmäfsig gleich gemacht wird.

Wenn das komplexe Salz die Formel $\text{K}_m\text{Cu}_n\text{Cl}_{m+n}$, seine Anionen also die Formel $\text{Cu}_n\text{Cl}_{m+n}$ besitzen, so unterliegen diese einer teilweisen Dissoziation nach der Gleichung:

woraus sich die Gleichgewichtsbedingung ergibt:

$$\frac{(\text{Cu})^n \cdot (\text{Cl})^{m+n}}{(\text{Cu}_n\text{Cl}_{m+n})} = k.$$

Ist die Kupferkonzentration in zwei Lösungen identisch, so können wir in erster Annäherung auch die Konzentration der Anionen $\text{Cu}_n\text{Cl}_{m+n}$ für gleich ansehen. Bei verschiedenem Chlorkaliumgehalt der beiden Lösungen ist allerdings der Dissoziationsgrad des komplexen Salzes etwas verschieden, so dafs bei gleichem Gesamtkupfergehalt die Mengen der Anionen in der an Chlorkalium konzentrierten Lösung etwas kleiner sein wird. Nehmen wir aber, was

in erster Annäherung zutreffen wird, an, daß die Menge der Anionen $\text{Cu}_n\text{Cl}_{m+n}$ praktisch gleich ist, so ergibt sich für die Konzentration der Cuproionen in den Lösungen a und b die Bedingung:

$$\frac{(\text{Cu}_a)^n}{(\text{Cu}_b)^n} = \frac{(\text{Cl}_b)^{m+n}}{(\text{Cl}_a)^{m+n}} \quad \text{oder} \quad \frac{(\text{Cu}_a)}{(\text{Cu}_b)} = \left[\frac{(\text{Cl}_b)}{(\text{Cl}_a)} \right]^{\frac{m+n}{n}}$$

sind die freien Cuproionen einatomig, so ist bei Anwendung von Kupferelektroden die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette:

$$E = 0.058 \log \frac{(\text{Cu}_a)}{(\text{Cu}_b)} = \left(\frac{m+n}{n} \right) 0.058 \log \frac{(\text{Cl}_b)}{(\text{Cl}_a)}$$

Dieselbe Formel ergibt sich auch, wenn die Cuproionen nicht einatomig, sondern zwei- oder mehratomig sind. Sind sie nämlich zweiatomig, so erfolgt der Zerfall der komplexen Anionen nach der Gleichung:

woraus sich die Gleichgewichtsbedingung ergibt:

$$\frac{(\text{Cu}_{2a})^{\frac{n}{2}}}{(\text{Cu}_{2b})^{\frac{n}{2}}} = \frac{(\text{Cl}_b)^{m+n}}{(\text{Cl}_a)^{m+n}} \quad \frac{(\text{Cu}_{2a})}{(\text{Cu}_{2b})} = \left[\frac{(\text{Cl}_b)}{(\text{Cl}_a)} \right]^{2\left(\frac{m+n}{n}\right)}$$

Da die Cuproionen als zweiatomig angenommen werden, ist die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette:

$$\begin{aligned} E &= 0.029 \log \frac{(\text{Cu}_{2a})}{(\text{Cu}_{2b})} = 2 \left(\frac{m+n}{n} \right) 0.029 \log \frac{(\text{Cl}_b)}{(\text{Cl}_a)} \\ &= \left(\frac{m+n}{n} \right) 0.058 \log \frac{(\text{Cl}_b)}{(\text{Cl}_a)} \end{aligned}$$

Die Formel ist also identisch mit der obigen, so daß auch hier die Messung der elektromotorischen Kraft nichts über die Anzahl der Kupferatome in den freien Cuproionen ergibt. Es wird ferner auch nicht direkt die Zahl $m+n$ der Chloratome in den komplexen Anionen gefunden, sondern nur das Verhältnis $\frac{m+n}{n}$. Da aber die Konzentrationsketten bei wechselndem Kupfergehalt und gleichem

Chlorgehalt der Lösung zweifellos ergeben hatten, daß $n = 1$ ist, so erhält man direkt die Anzahl der Chloratome in den komplexen Anionen. Die Art, wie diese Konzentrationsketten gemessen wurden, ergibt sich aus folgendem Beispiel:

Die Anordnung der Zellen war dieselbe wie bei den oben beschriebenen Messungen; es wurden in eine Zelle 20 ccm 0.1 normaler luftfreier Chlorkaliumlösung gegeben und dazu 120 ccm einer nahezu gesättigten Lösung von Cuprochlorid in 0.1 normaler Chlorkaliumlösung filtriert. Die gut durchgeschüttelte Mischung wurde zur Hälfte in die zweite Zelle hinübergetrieben. Die von Verschiedenheiten der Elektroden herrührende elektromotorische Kraft betrug 0.0019 Volt und zwar war das Kupfer in Zelle *a* positiv. Es wurden nun zu den 70 ccm in *a* 30 ccm einer luftfreien 0.5 normalen Chlorkaliumlösung und zu den 70 ccm in *b* 30 ccm einer luftfreien 0.1 normalen Chlorkaliumlösung hinzugefügt. Der Kupfergehalt beider Zellen war also jetzt identisch; der Chlorkaliumgehalt in *a* war $0.01 (70 \cdot 0.1 + 30 \cdot 0.5) = 0.22$ normal, während der Chlorkaliumgehalt in *b* 0.1 normal war. Bei der Messung erwies sich das Kupfer in *a* gegen *b* negativ und zwar betrug die elektromotorische Kraft 0.0355. Korrigieren wir für die ursprüngliche Potentialdifferenz der beiden Kupferelektroden, so ergibt sich die elektromotorische Kraft zu 0.0374.

Den Wert $\left(\frac{m+n}{n} \right)$ erhalten wir aus obiger Gleichung:

$$\left(\frac{m+n}{n} \right) = \frac{0.0374}{0.058 \log \frac{Cl_a}{Cl_b}} = \frac{0.0374}{0.058 \log 2.2} = 1.9.$$

Man kann den wahren Wert in Anbetracht der mannigfachen Fehlerquellen unbedenklich gleich 2 ansetzen; da $n = 1$ ist, so ergibt sich für m der Wert 1 und es hat somit das komplexe Salz in Lösungen, die für Chlorkalium 0.1—0.22 normal sind, die Formel:

seine Anionen haben also die Formel: $CuCl_2'$.

Würden wir nicht die Anzahl der Kupferatome in dem komplexen Salz von den früheren Messungen kennen, so wäre die elektromotorische Kraft dieser Kette auch vereinbar mit der Annahme, daß das komplexe Salz die Formel:

Die folgende Tabelle ergibt in der ersten Spalte die Konzentrationen des Kupfers, in den beiden folgenden die des Chlorkaliums in Normalitäten, in der vierten und fünften das Verhältnis beider Konzentrationen, in der sechsten die für die ursprüngliche Potentialdifferenz der Metalle korrigierten elektromotorischen Kräfte, in der siebenten und achten den Werth $\left(\frac{m+n}{n}\right)$ bzw. $\left(\frac{m+n}{n}\right)'$.

Tabelle 9.

Konzentrationsketten mit gleichem Kupfer- und wechselndem Chlorgehalt.

Kupfergehalt g-Atome	Chlorkalium- gehalt g-Moleküle		Chorionen- Verhältnis		E' Volt	$\left(\frac{m+n}{n}\right)$	$\left(\frac{m+n}{n}\right)'$
	(KCl) ₁	(KCl)	(Cl) ₁ '	(Cl) ₁ ''			
0.00008	0.2	0.05	3.73	3.73	0.0680	2.05	2.05
0.0002	0.22	0.1	2.1	2.1	0.0374	2.00	2.00
0.00014	0.3	0.1	2.8	2.8	0.0524	2.01	2.01
0.00007	0.4	0.1	3.69	3.69	0.0734	2.23	2.23
0.05	2.0	0.642	3.0	3.2	0.0805	2.90	2.75
0.0425	2.0	0.66	2.87	3.02	0.0803	3.03	2.89

Die Messung der elektromotorischen Kräfte und Ketten der zuerst beschriebenen Art hatte ergeben, daß auch in den konzentrierteren Chlorkaliumlösungen die komplexen Ionen nur je ein Atom Kupfer enthalten. Für die Berechnung des Verhältnisses der Chlorionen ist es wichtig, zu wissen, wie viel von dem Chlorkalium unter Bildung des Komplexsalzes gebunden wird; um nicht das, was zu beweisen ist, schon als bewiesen annehmen zu müssen, wurde die Berechnung so geführt, daß für jedes Kupferatom der Lösung ein oder zwei Moleküle des Chlorkaliums als gebunden angesehen wurden.

Die Spalten vier und fünf, bzw. sieben und acht zeigen, daß sich daraus für die verdünnten Chlorkaliumlösungen kein Unterschied im Resultat ergibt; aber auch für die konzentrierteren Lösungen ist der Unterschied ziemlich klein und nicht geeignet, das Gesamtergebnis zu modifizieren.

Es zeigt sich also, daß auf ein Atom Kupfer in den verdünnten Chlorkaliumlösungen zwei Atome, in den konzentrierteren

drei Atome Chlor kamen. In den verdünnteren Lösungen enthalten die Moleküle — wie die früheren Versuche gezeigt haben — nur ein Atom Kupfer, die Formel des komplexen Salzes ist also: KCuCl_2 .

Auffällig könnte es erscheinen, daß auch die 0.05 normale Chlorkaliumlösung gegen die 0.2 normale nahezu die berechnete elektromotorische Kraft giebt, wie wohl doch in ihr neben den komplexen Ionen auch Ionen des Cuprisalzes vorhanden sind.

Die Störung, welche durch diesen Umstand bei den Versuchen mit gleichbleibender Chlorkonzentration beobachtet wurde, fällt aber hier fort, weil in Berührung mit dem Kupfer in der konzentrierten Chlorkaliumlösung das Cuprichlorid zu Cuprochlorid reduziert wird, welches als komplexes Salz in Lösung geht. Dafür spricht, daß die elektromotorische Kraft dieser Kette beim schnellen Schütteln dieser Lösung um 5—8 Millivolt zurückging, daß aber der normale Wert sich sofort einstellte, wenn die Lösung auch nur eine Minute wieder in Ruhe sich befindet. So lange geschüttelt wird, kommt immer eine an Cupriionen reichere Lösung in der konzentrierteren Chlorkaliumlösung mit der Kupferelektrode in Berührung, sowie die Lösung steht, werden Cupriionen aus der unmittelbaren Nachbarschaft der Elektrode durch das Kupfer reduziert, da sie in der konzentrierten Chlorkaliumlösung neben Kupfer nicht existenzfähig sind; dadurch wird beim Stehen die Menge der freien Cuproionen in der konzentrierteren Lösung vermindert und die elektromotorische Kraft steigt. Die Formel der in den für Chlorkalium stärker als 0.05 normalen Lösungen enthaltenen Komplexionen muß $\text{Cu}_n\text{Cl}_{3n}$ sein, wobei n den Wert eins, zwei u. s. w. haben könnte. Aus der oben angeführten Messung der elektromotorischen Kraft bei verschiedenem Kupfergehalt in beiden Lösungen ergibt sich, daß n den Wert 1 besitzt, daß also die Formel der komplexen Ionen CuCl_3 ist, die des komplexen Kaliumsalzes K_2CuCl_3 ist.

Die Grenze zwischen den Chlorkaliumkonzentrationen, in denen die Komplexionen die Formel CuCl_2 und CuCl_3 haben, ist natürlich nicht scharf, es ergibt sich aus der Tabelle 9, daß in 0.4 normalen Lösungen schon Ionen CuCl_3 neben den überwiegenden Ionen CuCl_2 vorhanden sind.

Es ist hierdurch nachgewiesen, daß die Annahme von ABEL, wonach die konzentrierteren Lösungen Ionen der Formel Cu_2Cl_4 ent-

halten, irrig ist. ABEL¹ und HAUSRATH² haben für diese Formel auch darin eine Stütze zu finden geglaubt, daß der Gefrierpunkt normaler Salzsäure auf Zusatz von Cuprochlorid steigt; eine Verminderung der Zahl der freien Moleküle und Ionen ist dadurch sicher bewiesen; eine solche tritt aber nicht nur ein, wenn durch Zufügung von Cuprochlorid aus zwei Chlorionen ein Ion Cu_2Cl_4 entsteht, was ABEL annimmt, sondern auch, wenn aus zwei Chlorionen ein Ion CuCl_3 entsteht. Nur müßte im ersteren Falle die Gefrierpunktserhöhung für jedes Atom Kupfer halb so groß sein, als im zweiten Falle, wie die Gleichungen:

ergeben. ABEL und HAUSRATH beobachteten in der That eine größere Gefrierpunktserhöhung, als nach der von ihnen angenommenen ersten Gleichung zu erwarten war. Eine sichere Entscheidung konnte aber nur die Messung der Konzentrationskette ergeben.

Die Ergebnisse vorstehender Arbeit lassen sich in Kürze wie folgt zusammenfassen:

1. Cuprochlorid erleidet durch Wasser eine Spaltung einerseits in Kupferhydroxydul und freie Salzsäure, anderseits und überwiegend in Cuprichlorid und metallisches Kupfer.

2. Die letztere Spaltung wird durch Zusatz steigender Mengen von Chloriden zurückgedrängt, so daß in Lösungen, die stärker als 0.05 normal für Chlorkalium sind, das Cuprochlorid sich ohne Zersetzung löst.

3. Es wurde die Löslichkeit des Cuprochlorids in reinem Wasser und in Chlorkaliumlösungen bestimmt.

4. In den Lösungen in Wasser ist das Cuprochlorid zum Teil in freiem Zustande bzw. als dessen freie Ionen, zum Teil in Form komplexer Ionen enthalten.

5. Es wurde eine auf der Messung von Konzentrationsketten beruhende Methode zur Bestimmung der Formel, welche komplexe Salze in Lösung haben, erprobt.

¹ l. c. S. 405.

² Inaugural-Dissertation Göttingen 1901.

6. Lösungen von 0.05—0.4 normal Chlorkalium lösen Cuprochlorid unter Bildung der Verbindung KCuCl_2 auf, während in Chloridlösungen von höherer Konzentration die Formel des komplexen Salzes K_2CuCl_3 ist.

7. Während die Moleküle der komplexen Cuprosalze sicher nur ein Atom Kupfer enthalten, konnte noch nicht endgültig entschieden werden, ob die freien Cuproionen ein- oder zweiatomig sind.

Braunschweig, Elektrochemisches Laboratorium der Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Januar 1902.