weniger grosses Intervall constant ist, um darauf rasch auf einen Grenzwert zu sinken. Bei der concentrirtesten sowohl wie bei der verdünntesten Säure (XXI und XXV) zeigt sich dann ein sehr rasches Anschwellen des Widerstandes, während er bei den mittleren Verdünnungen durch eine grosse Temperaturstrecke nur ganz kleine Schwankungen erfährt; die Temperaturen, bei welchen voraussichtlich auch bei diesen Lösungen das Leitungsvermögen abzunehmen anfängt, konnten bei den Versuchen nicht erreicht werden. Es ist wohl kein Zweifel, dass auch hier die Unregelmässigkeiten im Verlauf der Erscheinungen die Folge von eintretenden Aenderungen in dem Mischungsverhältnisse der untersuchten Lösungen sind. Für die bei $t = 120^\circ$ beobachteten ist auch wohl die Verdampfung der Flüssigkeit in ähnlicher Weise von Einfluss, wie dies bei der Salzsäure angenommen wurde. Bei höheren Temperaturen findet jedenfalls eine partielle Zersetzung der Salpetersäure in gasförmige Producte statt, und es liegt die Vermuthung sehr nahe, dass hierdurch die Erscheinungen hervorgerufen werden, die in den Unregelmässigkeiten ihren Ausdruck finden. Für diese Ansicht spricht auch, dass die meisten Röhren bei ca. $t = 240^\circ$ explodirten.

**V. Ueber die Electrolyse des essigsauren Kupferoxydes und das sogenannte allotrope Kupfer;
von G. Wiedemann.**

Hr. P. Schützenberger¹⁾ hat neuerdings mitgetheilt, dass sich bei der Electrolyse einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd das Kupfer in Form von bronzebraunen, brüchigen, leicht pulverisirbaren Krusten vom specifischen Gewichte 6,9 auf der negativen Electrode absetzt. Dasselbe entlässt beim Erhitzen in einem indifferen-

---

1) Compt. rend. LXXXVI. p. 1265, 1397, 1878.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. VI.

ten Gase etwa 0,3 bis 0,5 Procent an Dämpfen, nachher verliert es beim Erhitzen im Wasserstoff noch etwa 1 Procent seines Gewichtes. Es soll einige Procente, etwa 5 bis 10 Procent Kupferoxyd (verursacht durch seine leichte Oxydirbarkeit) enthalten. Hr. Schützenberger sieht dieses Kupfer als eine allotrope Modification des gewöhnlichen Kupfers an, zumal da es sich abweichend vom letzteren in 10-procentiger Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxydul, nicht von Stickoxyd auflöst. Analysen des sogenannten allotropen Kupfers sind nicht angegeben, auch nicht, ob in den Stromkreis ein Voltameter eingefügt war.

Ich erlaube mir daran zu erinnern, dass ich bereits im Jahre 1856¹⁾ verschieden concentrirte Lösungen von essigsaurem Kupferoxyd electrolysirt und ebenfalls den Absatz von schwarzbraunen, brüchigen Krusten an der negativen Electrode beobachtet habe. Zugleich war aber in den Schliessungskreis ein Silbervoltameter eingefügt. Im Hinblick auf die Angaben des Hrn. Schützenberger sei es mir gestattet, statt der damals publicirten Endresultate, jetzt auch die directen Versuchsergebnisse nebst einigen neuen Electrolysen mitzuthellen. In den früheren Versuchen 1 bis 4 diente der l. c. beschriebene Apparat, unter Anwendung eines Kupfer- (1) oder Platinbleches (2 bis 5) als positiver, eines Platinbleches als negativer Electrode.

1) Lösung enthaltend 3,83 Procent essigsaures Kupferoxyd. Im Silbervoltameter abgesetzt 1,862 g Ag, äquivalent 0,5517 g Cu oder 0,6898 g Cu O. Auf der Electrode abgeschieden 0,7203 g braunes Kupfer. Das letztere wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung ohne Verlust abgedampft und der Rückstand geglüht; es blieben 0,8375 g Cu O. Subtrahirt man hiervon die dem Silber im Voltameter äquivalente Menge Kupferoxyd (0,6898 g), so bleiben 0,1479 g CuO; diese addirt zu 0,5517 g Cu, welche ohne secundäre Umstände auf

---

1) Pogg. Ann, XCIX. p. 193. 1856.

der — Electrode abgeschieden worden wären, geben 0,6996 g, statt der beim Versuche daselbst niedergeschlagenen 0,7203 g. Abgesehen von der Differenz von 0,0207 g (2,9 Procent des Niederschlages) besteht der letztere also aus:

$$0,5517 \text{ g Cu} + 0,1479 \text{ g Cu O}$$

oder:

$$1 \text{ Aeq. Cu} + 0,214 \text{ Aeq. Cu O},$$

enthält also 21,1 Procent Kupferoxyd.

2) Lösung 1) auf das Doppelte verdünnt. Im Silbervoltameter abgesetzt 1,4915 g Ag, äquivalent 0,4419 g Cu oder 0,5524 g Cu O. Auf der — Electrode niedergeschlagen 0,5218 g, welche geben 0,6400 g Cu O. Der Niederschlag besteht also aus:

$$0,4419 \text{ g Cu} + (0,6400 - 0,5524 =) 0,0876 \text{ g Cu O}$$

oder:

$$1 \text{ Aeq. Cu} + 0,158 \text{ Aeq. Cu O}.$$

Er enthält also 16,5 Procent Kupferoxyd.

3) Lösung 1) auf das vierfache verdünnt. Im Silbervoltameter abgesetzt 0,9945 g Ag äquivalent 0,2956 g Cu oder 0,3683 g Cu O. Auf der — Electrode niedergeschlagen 0,3440 g, welche geben 0,4200 g Cu O. Der Niederschlag besteht also aus:

$$0,2956 \text{ g Cu} + (0,4200 - 0,3683 =) 0,0517 \text{ g Cu O}$$

oder:

$$1 \text{ Aeq. Cu} + 0,140 \text{ Aeq. Cu O}.$$

Er enthält also 14,1 Procent Kupferoxyd.

4) Lösung enthaltend 2,85 Procent essigsäures Kupferoxyd. Im Silbervoltameter abgesetzt 2,776 g Ag äquivalent 0,8162 g Cu. Auf der — Electrode niedergeschlagen 1,0665 g. Der Niederschlag besteht also aus:

$$0,8162 \text{ g Cu} + (1,0665 - 0,8162 =) 0,2503 \text{ Cu O}$$

oder:

$$1 \text{ Aeq. Cu} + 0,245 \text{ Cu O}.$$

Er enthält also 23,5 Procent Kupferoxyd.

5) Schwach basische Lösung, enthaltend 0,37 Procent Salz (die Lösung des neutralen Salzes einige Zeit mit Kupferoxydhydrat digerirt). Im Silbervoltmeter abgesetzt 0,4975 g Ag äquivalent 0,1474 g Cu oder 0,1843 g Cu O. Auf der — Electrode niedergeschlagen 0,1665 g, welche geben 0,2045 g Cu O. Der Niederschlag besteht also aus:

$$0,1474 \text{ g Cu} + (0,2045 - 0,1843 =) 0,0202 \text{ g Cu O}$$

oder:

$$1 \text{ Aeq. Cu} + 0,109 \text{ Aeq. Cu O.}$$

Er enthält also 12,1 Procent Kupferoxyd.

Neuerdings habe ich noch zwei verschieden verdünnte Lösungen (6 und 7) gleichzeitig mit einem Kupfervitriolvoltmeter in einen und denselben Stromkreis zwischen einer positiven mit Fliesspapier umwickelten Electrode von Kupfer und einer negativen von Platin eingefügt. Die Lösungen enthielten in je 10 ccm resp. 6) 0,273 g und 7) 0,136 g Kupfer. Während sich aus der Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd im Voltmeter 0,263 g Kupfer entsprechend 0,3294 g Kupferoxyd abschieden, schlugen sich an den negativen Electroden resp. aus 6) 0,422 g und aus 7) 0,363 g nieder. Die Farbe der beiden sehr brüchigen Niederschläge war braunschwarz resp. schön indigblau, namentlich am Ende des Versuches. Nach dem Trocknen über Phosphorsäure im trocknen Kohlensäurestrom schwach geglüht verloren sie je 0,007 g, also etwa 1,7 bis 2 Procent. Die entweichenden Gase rochen nach Essigsäure; der Verlust rührt also von geringen Mengen von mechanisch eingeschlossenem essigsaurem Kupferoxyd her. Die Bestimmung des Kupfergehaltes der Niederschläge (durch Lösen in Königswasser und Fällen mit Zink) ergab für 6) 0,378 g, entsprechend 0,4733 g Cu O; für 7) 0,337 g Cu, entsprechend 0,4219 g Cu O. Hiernach bestanden die geglühten Niederschläge aus:

$$6) \quad 0,263 \text{ g Cu} + (0,4733 - 0,3294 =) 0,1439 \text{ g Cu O}$$

oder:

$$1 \text{ Aeq. Cu} + 0,4369 \text{ Aeq. Cu O,}$$

7) $0,263 \text{ g Cu} + (0,4219 - 0,3294 =) 0,0925 \text{ g Cu O}$

oder:

$1 \text{ Aeq. Cu} + 0,2808 \text{ Aeq. Cu O.}$

Die Niederschläge enthielten also 6) 35,3 Procent, 7) 25,4 Procent Kupferoxyd neben dem primär electrolytisch ausgeschiedenen Kupfer.

Das aus essigsauren Lösungen electrolytisch niedergeschlagene Kupfer enthält demnach sehr bedeutende Mengen von Kupferoxyd, und zwar um so mehr, je concentrirter die angewandte Lösung ist, je mehr Kupferoxyd also das primär gefällte Kupfer in seiner Umgebung bei seiner electrolytischen Ausscheidung vorfindet. Die Menge des neben dem secundär mit gefällten Kupferoxyd primär ausgeschiedenen Kupfers entspricht aber völlig dem electrolytischen Gesetze, sie ist die gleiche, wie sie z. B. aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd durch denselben Strom niedergeschlagen wird.

Die physikalischen Eigenschaften des aus dem essigsauren Kupfer gefällten Niederschlages erklären sich völlig aus seiner Zusammensetzung; ebenso dass er mit Salpetersäure, statt Stickoxyd, Stickoxydul liefert, da z. B. auch Acworth¹⁾ gezeigt hat, dass das aus Kupfer und Salpetersäure entwickelte Gas um so mehr Stickoxydul enthält, je mehr Kupfernitrat in der Lösung gebildet ist.

Die bisherigen Beobachtungen dürften daher wohl kaum Veranlassung geben, das aus den Lösungen des essigsauren Kupferoxyds electrolytisch abgeschiedene oxydhaltige Kupfer als eine besondere allotrope Modification des Kupfers anzusehen.

Leipzig, December 1878.

---

1) Journ. Chem. Soc. (2) XIII. p. 828. 1875.