

Diese einfache Superposition eines reversiblen und eines irreversiblen Vorganges an der Sauerstoffelektrode ist Herrn Lorenz offenbar entgangen, da er sonst wohl nicht an den strengen Konsequenzen der Energiegesetze zweifeln würde, wie das in dem Satze zum Ausdruck kommt:

„Der Glaube an die Reversibilität rührte davon her, daß man die EMK eines umkehrbaren galvanischen Elementes überhaupt immer für den Ausdruck der maximalen Arbeit des betreffenden Systemes zu halten pflegte.“

Als Begründung dafür zieht Herr Lorenz die verschiedenen Werte heran, welche für das Potential einer „Sauerstoff“elektrode erhalten worden sind. Bei der nur sehr langsam erfolgenden Oxydation bisher unoxydierten Platins durch Luftsauerstoff von Atmosphärendruck dürfte es aber kaum verwunderlich erscheinen, daß verschiedene Potentialwerte erhalten werden. Je nach der Anschauung von dem Wesen der Platinoxydelektrode, welche man sich bilden will, kann man sagen, daß das Potential der Elektrode verschieden sein wird, je nach dem Verhältnis von oxydierter zu unoxydierter Platinfläche, oder je nach der stets außerordentlich geringen Dicke der Oxydschicht, oder je nach der Konzentration der festen Lösung von Oxyd im Platin, und dergleichen mehr.

Wenn aber Herr Lorenz kurzer Hand die Ueberzeugung ausspricht (die er noch dazu als allgemein verbreitet voraussetzt), „daß auch chemisch umkehrbare Elemente thermodynamisch nicht reversibel zu sein brauchen“, so ist diese Konsequenz aus dem Verhalten der „Sauerstoff“elektrode jedenfalls durchaus nicht zu ziehen, dazu sind die Energiegesetze und ihre strengen Konsequenzen denn doch wirklich zu fest begründet. Der zitierte Satz wäre als eine Trivialität anzusehen, wenn Herr Lorenz nicht die in praxi unvermeidlichen Irreversibilitäten, wie „Ver-

armungen, Schichtenbildungen, Konzentrationsketten und dergl.“ ausdrücklich ausnimmt. Der Standpunkt des Herrn Lorenz ist demnach nicht trivial, aber für den denkenden Leser einfach unverständlich, und bei den Lesern „hat sich die Ueberzeugung wohl allgemein verbreitet, daß“ dies auch von dem folgenden Satze des Lorenzschen Artikels gilt:

„Hieraus ergibt sich, daß die freie Energie weder aus Knickpunkten der bekannten Spannungs-Stromstärkekurven allein, noch aus der Messung von EMK von Elementen allein, noch aus der Uebereinstimmung beider ermittelt werden kann, so lange nicht alle Störungen ausgeschlossen sind.“

Hätte Herr Lorenz hier gesagt, man darf nicht eher aus einer elektromotorischen Kraft die freie Energie einer Reaktion berechnen wollen, ehe man nicht genau weiß, welche Reaktion sich in diesem Falle reversibel abspielt, so würde ich ihm vollständig Recht geben, und benutze die Gelegenheit, zu erklären, daß meine früheren Gaskettenmessungen nicht die freie Energie der Wasserbildung aus den Elementen, sondern nur die freie Energie der Wasserbildung aus Wasserstoff und Platinoxyd einer bestimmten Provenienz oder Vorgeschichte ergeben.

Was übrigens die Methode der Polarisationsentladung betrifft, die Herr Lorenz im Abschnitt II seiner Abhandlung empfiehlt, so ist dieselbe keineswegs etwas Neues, sondern schon vielfältig in der Elektrochemie gebraucht worden. Herr Lorenz hat dieselbe offenbar nur auf recht kleine Elektroden angewendet und ein eigens eingerichtetes „Entladungsgalvanometer“ hinzugefügt, das wohl nur durch einen Druckfehler an einer anderen Stelle der Abhandlung als ein Voltameter von außerordentlich hohem Widerstand bezeichnet wird.

(Eingegangen: 2. Dezember.)

## EIN BEITRAG ZUR KENNTNIS DER ELEKTROLYSE VON KUPFERLÖSUNGEN<sup>1)</sup>.

Von Jean Meyer.

(Aus dem Elektrochemischen Laboratorium der Ecole des Mines et Faculté polytechnique du Hainant in Mons, Belgien.)



Es ist seit langem bekannt, daß die Gegenwart von Kupferoxydul in dem kathodisch niedergeschlagenen Kupfer bei der elektrolytischen Kupferraffinerie große Unbequemlichkeiten im Gefolge hat, da es die Eigenschaften des Metalles vollkommen verändert.

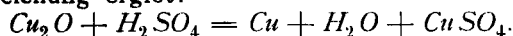
Zahlreiche Autoren haben sich mit diesem Gegenstand beschäftigt, unter anderen von Hübl (Mitteilungen aus dem k. u. k. Militär-

geographischen Institut), dem es gelungen ist, die Beziehungen zwischen den zur Elektrolyse verwandten Stromdichten und den wichtigsten mechanischen Eigenschaften des niedergeschlagenen Metalles festzustellen. Aus seinen Arbeiten und aus denen anderer Autoren, die ich im folgenden anführen werde, ergibt sich, daß im wesentlichen drei Umstände die Eigenschaften des elektrolytischen Kupfers beeinflussen, nämlich: 1. der Säuregehalt der Lösung, 2. die Stromdichte und 3. die Temperatur. — Der Niederschlag ist in neutraler Lösung stets

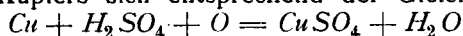
<sup>1)</sup> Uebersetzt von P. Askenasy.

körnig und brüchig, was auf die Gegenwart von Kupferoxydul zurückzuführen ist. Es bildet sich um so leichter, je geringer die Stromdichte und je höher die Temperatur ist. Allzu hohe Stromdichte veranlaßt Kupferschwammbildung als Folgeerscheinung einer Kupferhydrürbildung und der Entwicklung von Wasserstoff. — Gute Resultate erhält man in saurer Lösung, wenn die Stromdichte richtig gewählt wird: ist sie zu niedrig, so bleibt der Niederschlag allerdings noch körnig, steigt sie aber auf 1 bis 2 Amp/qdm, so bekommt man Kupfer mit ganz ausgezeichneten Eigenschaften; bei höherer Stromdichte zeigt der Niederschlag wiederum die Tendenz, schwammig zu werden, wenigstens unter den üblichen Bedingungen, wie man sie bei Elektrolysen gewöhnlich anwendet. Auch eine Temperatursteigerung verschlechtert die Qualität des Niederschlages, und es ist bekannt, daß in den Kupferraffinerien die Badtemperatur 40° niemals übersteigen darf.

Die Kupferelektrolyse kleinsten Maßstabes hat für den Elektrochemiker dauernd ein wesentliches Interesse, und zwar in Form ihrer Anwendung im Kupfervoltameter, dessen Benutzung für die exakte Messung von Elektrizitätsmengen allgemein bekannt ist. Der Niederschlag muß in diesem Falle natürlich ebenfalls aus ganz reinem Kupfer bestehen, wenn man einwandfreie Resultate erzielen will, und überdies müssen die Arbeitsbedingungen während der Elektrolyse derart getroffen werden, daß der Kupferniederschlag dem Faradayschen Gesetz ganz exakt entspricht. Die hierher gehörigen Fragen sind in exakter Weise bearbeitet worden von Oettel (Chemiker-Ztg. 17, 1893), Abel (Zeitschr. f. anorg. Chemie 26, 361 bis 437 [1901]), Richards, Collins und Heimrod (Zeitschr. f. physik. Chemie 32 [1900]), Foerster und Seidel (Zeitschr. f. anorg. Chemie 14). Diese Forscher haben gezeigt, daß die Anwendung neutraler Lösungen im Voltameter Bildung von Kupferoxydul veranlaßt und dementsprechend zu hohe Resultate ergibt. Das Ansäuern der Lösungen hilft über diese Schwierigkeit hinweg, wie sich aus folgender Gleichung ergibt:



Man bekommt aber bei schwachen Stromdichten einen zu leichten Kupferniederschlag, da bei Gegenwart von (Luft) Sauerstoff ein Teil des Kupfers sich entsprechend der Gleichung:

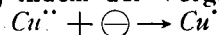


wieder auflöst.

Selbst bei Luftabschluß waren die Resultate noch nicht ganz befriedigend und blieben unter der theoretischen Gewichtsgrenze.

Abel versucht dies dadurch zu erklären, daß er annimmt, ein Teil des Stromes werde

dazu verwandt, Kuproion zum Teil in Kupriion zu verwandeln, indem der Vorgang:



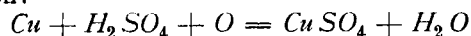
so lange stattfindet, bis ein Gleichgewicht zwischen diesen Ionen entsprechend



sich eingestellt hat; er hat festgestellt, daß eine Verminderung der Konzentration des Kupfersulfates in der Lösung des Voltameters die Grenze dieses Gleichgewichtes verschiebt, indem die relative Menge der Kuproionen kleiner wird, und daß man also beim Arbeiten mit einer geeigneten Lösung mit der Konzentration  $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}} = 0,00255$ , die vorher mit Kupferspänen gekocht wurde, um das Gleichgewicht:



zu realisieren, bei Luftabschluß im reinen Wasserstoffstrom zu wirklich brauchbaren Resultaten gelangt. Diese Ueberlegungen sind nur dann von besonderer Wichtigkeit, wenn man mit schwachen Stromdichten unter 0,06 Amp/qdm arbeitet. Bei Stromdichten über diesem Werte ist das Defizit des Kupferniederschlages relativ klein; die Bedeutung der Reaktion:

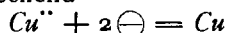


ist keine sehr erhebliche und mit Rücksicht auf die Quantität des Kupferniederschlages kann der hier mögliche Fehler vernachlässigt werden. Natürlich darf man die Stromdichte von 1,5 bis 2 Amp/qdm nicht überschreiten, um die Bildung von Kupferschwamm zu vermeiden.

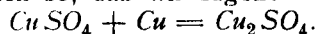
Oettel hat beobachtet, daß der Zusatz von etwa 5% Alkohol zur Voltameterlösung die Ergebnisse günstig beeinflusst. Er erklärt diese Erscheinung mit der Annahme, daß sich ohne Anwesenheit von Alkohol während der Elektrolyse an der Anode ein Körper vom Charakter der Superoxyde bilde, der durch Diffusion zur Kathode gelangt und dort durch das Kupfer reduziert wird, somit Veranlassung zu einem Manko an Kupfergewicht ergibt, während bei Gegenwart von Alkohol dieses Superoxyd stets wieder zerstört würde. Ich halte die Annahme nicht für zutreffend, denn die Superoxyde bilden sich nur bei niedriger Temperatur und bei hohen Stromdichten. Ich werde überdies im folgenden zeigen, daß die Gegenwart von Alkohol in neutraler Lösung und ohne Stromwirkung die Bildung von Kupferoxydul wesentlich vermindert, und es scheint damit klargestellt zu sein, daß der Alkohol vielmehr einfach dazu beiträgt, die Grenze des Gleichgewichtes zu verschieben und damit die Konzentration der Kuproionen zu verringern.

Im Voltameter würde sich also neben dem normalen kathodischen Vorgang der Entladung

von Kupriionen unter Bildung von metallischem Kupfer entsprechend



(einer Erscheinung, die in der gewöhnlichen chemischen Sprache mit dem Ausdruck der Zersetzung des Kupfersulfates in Metall und Schwefelsäure belegt wird und welche einer Abscheidung 1 g Atomes durch 2.96540 Coulomb entspricht) ein anderer abspielen, der sich in der üblichen chemischen Umgangssprache nicht wohl ohne Zuhilfenahme der Wirkung des metallischen Kupfers selbst ausdrücken läßt, nämlich so, daß wir sagen:

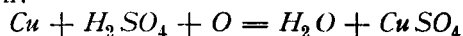


Die Ionentheorie ermöglicht es, diesen Vorgang so zu formulieren:



womit also gesagt ist, daß sich durch kathodische Reduktion auf Kosten von Kuprisalz Kuprosalz bildet; 96540 Coulomb genügen in diesem Fall, um 1 g Atom gelöstes Kupfer der Kupriform in die Kuproform überzuführen. Wir haben in dieser unwillkommenen Bildung des Kuprosalzes die Ursache der Oxydulbildung und die Ursache der voltametrischen Differenzen zu erblicken.

Diese Ueberlegungen haben mich veranlaßt, daran zu denken, ob es nicht möglich sei, eine geeignete vollkommene Voltameterlösung zu erhalten, indem man die Schwefelsäure durch Hydroperoxyd ersetzt, um von vornherein das Auftreten von Kuproionen zu vermeiden. Ich habe mich auch davon überzeugen können, daß Kuprosalz durch Zusatz von Hydroperoxyd augenblicklich oxydiert wird, die Resultate, die ich erzielt habe, sind jedoch nicht günstig gewesen. Das erklärt sich so, daß das Hydroperoxyd sekundäre Reaktionen veranlaßt, vielleicht die Bildung von überschwefelsauren Salzen. Ich habe auch in saurer Lösung keinen besonderen Erfolg gehabt. Die Störungen sind in diesem Falle wahrscheinlich auf die Reaktion:



oder

$\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4$   
zurückzuführen. In beiden Fällen wurde das Hydroperoxyd auch katalytisch durch die Elektroden zersetzt. Die Ergebnisse einiger Versuche sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

Ein Silbervoltameter war mit den zwei Kupfervoltametern in Reihe geschaltet und von denen das eine ein normales Voltameter mit 20 % Kupfersulfat, 5 % Schwefelsäure und 5 % Alkohol, das andere ein sonst damit identisches mit eben derselben Lösung, jedoch unter Zusatz von Hydroperoxyd war.

Man sieht, daß der Zusatz von Hydroperoxyd im Versuch 1 ein erheblicheres Defizit veranlaßt hat; im Versuch 2, für den ich dieselben

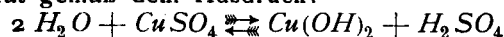
Tabelle 1.

Versuchsnummer	Stromstärke	Kupfergewicht, berechnet aus der Gewichtszunahme eines gleichzeitig benutzten Silbervoltameters	Kupfergewicht gefunden. Voltameterlösung:		Beschaffenheit des Kupferrückschlages	Bemerkungen
			Schwefelsäure und Alkohol	Schwefelsäure und Alkohol unter Zusatz von Hydroperoxyd		
1	0,020	0,093	0,087	0,0645	Reines Kupfer	Platinkathode (etwa 1 qdm).
2	0,020	0,475	0,432	0,4307	Dasselbe	Ebenso. Dieselbe Lösung wie in Versuch Nr. 1.
3	0,030	0,568	0,496	0,4666	Dasselbe	

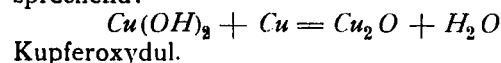
Lösungen wie im Versuch 1 verwandte, haben sich merklich identische Resultate ergeben, nachdem einmal das Hydroperoxyd schon während der Dauer des Versuches 1 ganz zerstört worden war. Für den Versuch 3 hatte ich der normalen Voltameterlösung eine Hydroperoxydmenge hinzugeführt, von der 10 ccm 18,45 ccm 0,1 n. Permanganatlösung entsprach. Nach Schluß des Versuches ließ sich Hydroperoxyd mit Manganat nicht mehr nachweisen. Wenn das Hydroperoxyd auch die Eigenschaft besitzt, alles Kuprosalz oder alle Kuproionen aus einer Kuprilösung zu beseitigen, so zersetzt es sich doch andererseits im Voltameter vollkommen und überaus rasch, kann also mit Aussicht auf Erfolg keine Verwendung finden. Immerhin habe ich mich entschlossen, mit Rücksicht auf gewisse Ueberlegungen das Problem der Bildung von Kupferoxydul bei der Elektrolyse doch noch ausführlicher zu bearbeiten.

In dem Komplex von Fragen, welche bei der Elektrolyse von Kupferlösungen auftreten, ist die wichtigste, über die, wie bekannt, keineswegs Uebereinstimmung herrscht, diejenige nach der Ursache des Auftretens von Kupferoxydul und nach der seines Vorkommens im elektrolitischen Kupferrückschlag unter gewissen Versuchsbedingungen.

Oettels Anschauung geht dahin, daß sein Auftreten eine Folge der Hydrolyse von Kuprisulfat gemäß dem Ausdruck:



ist; kommt das so gebildete  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  in Berührung mit der Kathode, so bildet sich entsprechend:



Foerster und O. Seidel (Zeitschr. f. anorg. Chemie 14, 106) und Foerster und C. Coffetti (Z. f. Elektroch. 1904, 736) nehmen zum Ausgangspunkt ihrer Theorie eine von Bose beobachtete und von E. Heiberg (Z. f. Elektroch. 1903, 137) bestätigte Erscheinung, welche besagt, daß man bei der Aufnahme der Kurven der Zersetzungsspannung von Kupferlösungen eine kathodische Entladung schon dann beobachtet, wenn das Potential der Elektrode noch 0,1 Volt unter der wirklichen Zersetzungsspannung der Lösung liegt. Auch bei Anwendung aller möglichen Reinigungsmethoden für das Kupfersalz ist dieses Phänomen unverändert bestehen geblieben. Benutzt man jedoch zur Elektrolyse eine Lösung, die bereits mehrfach vorher elektrolysiert wurde, so bemerkt man, daß die nacheinander aufgenommenen Kurven ein allmähliches Ansteigen des ersten Zersetzungspunktes aufweisen; viel auffälliger wird die Erscheinung andererseits dann, wenn man eine vorher mit metallischem Kupfer gekochte Kupfersalzlösung benutzt.

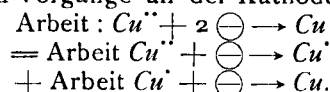
Die verschiedenen Autoren gehen zur Erklärung dieser Tatsache von dem Gleichgewichtszustand aus, welcher sich in einer Kupfersalzlösung zwischen den beiden Oxydationsstufen des Kupfers einstellt, so z. B. in einer  $\text{CuSO}_4$ -Lösung zwischen  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CuSO}_4$ , d. h. zwischen den einwertigen und den zweiwertigen Ionen  $\frac{\text{Cu}^{++}}{(\text{Cu}^+)_2} = K$ . Für jede  $\text{Cu}^{++}$ -Ionenkonzentration besteht eine  $\text{Cu}^+$ -Ionenkonzentration, die mit ihr im Gleichgewicht ist und nicht überschritten werden kann. Diese Konzentration steigt mit steigender Temperatur, und zwar beträchtlich an. Eine mit metallischem Kupfer erwärmte Kupferlösung kann man demgemäß als mit Kuproion gesättigt betrachten. Hiernach kann man die Beobachtungen von Bose in zweifacher Weise auslegen. Heiberg nimmt mit Bodländer und Stahrbeck an, daß die Entladung der Kuproionen an der Kathode bei einem niedrigeren Potential stattfinden kann, also demjenigen entspricht, bei welchem die Zersetzung der Kupriionen stattfindet. Das Bosesche Phänomen ist in einer Kupferlösung nach dem Kochen mit metallischem Kupfer deutlicher bemerkbar, infolge der hohen Konzentration an Kuproion; führt man mehrere Elektrolysen mit derselben Lösung nacheinander aus, so verringert sich deren Konzentration durch die kathodische Entladung der einwertigen Ionen, und dann zeigen die nacheinander aufgenommenen Zersetzungskurven ein allmähliches Verschwinden der anfangs beobachteten Abweichung.

Abel und Foerster vertreten eine andere Anschauung: Sie betrachten als Ursache des Boseschen Phänomens die Reduktion von

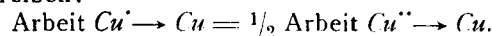
Kuprisulfat zu Kuprosulfat gemäß der Ionen-gleichung;  $\text{Cu}^{++} + \ominus = \text{Cu}^+$ . Diese partielle Entladung der Kupriionen kann in der gewöhnlichen chemischen Sprache nur unter der Zuhilfenahme der Mitwirkung von metallischem Kupfer erklärt werden, gemäß der Gleichung:  $\text{Cu} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu}_2\text{SO}_4$ , also durch eine solche des kathodischen Kupferniederschlags auf die Kupfersulfatlösung.

Für die zuletzt zitierten Autoren kommt jedoch eine partielle Entladung des Kupriions im Kontakt mit der Elektrode ohne die Mitwirkung von metallischem Kupfer in Frage.

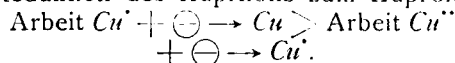
Abel stellt für den Vorgang die folgenden Gleichungen auf, welche sich auf die verschiedenen Vorgänge an der Kathode beziehen:



Die totale Entladung des zweiwertigen Kupfers erfordert einen Arbeitsaufwand, welcher gleich ist der Summe der beiden Partialenergien, die denselben Vorgang in zwei Etappen realisieren. Ist die Lösung an Kuprosalz gesättigt, so erfordert jede dieser beiden Partialentladungen denselben Arbeitsaufwand, und man kann schreiben:



Wenn dagegen Gleichgewicht zwischen den beiden Ionenarten nicht besteht, dann erfordert die Entladung des Kuproions mehr Energie, als die Reduktion des Kupriions zum Kuproion:

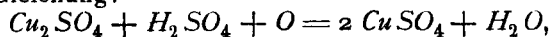


Dann findet der Vorgang der Reduktion von Kuprisalz vorzugsweise und bei dem niedrigsten Potential statt, wenigstens solange die maximale Konzentration an Kupriion noch nicht erreicht ist. Unter diesen Umständen findet also eine Abscheidung von Metall auf der Kathode nicht statt, mit zunehmender Reduktion nähert sich die Lösung jedoch dem Zustande der Sättigung an Kuprosalz, und der Reduktionsvorgang vollzieht sich jetzt weniger leicht. Diese Art der Darstellung stimmt also mit einer der von Bose beobachteten Erscheinungen überein, auf der anderen Seite kann man sich aber nur schwer eine Vorstellung davon machen, worauf es zurückzuführen ist, daß diese Erscheinung in einer mit metallischem Kupfer gekochten Lösung in so auffälliger Form auftritt, da diese doch an Kuproionen gesättigt ist. Aus diesem Grunde nehmen Abel und Foerster auch an, daß die Lösung mit Kuproion „übersättigt“ ist, und daß es sich hier um ein durch die Erwärmung gestörtes Gleichgewicht handelt, eine Annahme, die jedoch durch nichts gerechtfertigt wird.

Auf experimentellem Wege wird sich wohl nur sehr schwierig eine eindeutige Entscheidung zwischen den verschiedenen fundamentalen

Punkten dieser beiden gegeneinanderstehenden Theorien treffen lassen.

Hält man sich jedoch einmal an die letztere, so besteht noch das Bedürfnis, zu verstehen, woher es kommt, daß man, wenn einmal die Sättigung an Kuproion durch die Elektrolyse erreicht ist, dann doch noch einen Strom an der Kathode unterhalb der Abscheidungs-spannung des Kupfers beobachten kann. Das rührt nach Foerster davon her, daß die Kuproionen in dem Maße, wie sie sich kathodisch bilden, auf Grund zweier verschiedener Vorgänge verschwinden können: 1. durch die Reoxydation des Kuprosalzes mit Hilfe des Sauerstoffes der Luft in saurer Lösung, entsprechend der Gleichung:



2. auf Grund der Zersetzung des Kuprosulfates durch Wasser, also auf Grund einer Hydrolyse unter Oxydulbildung, dann nämlich, wenn die Flüssigkeit freie Säure nicht enthält, entsprechend der Gleichung:



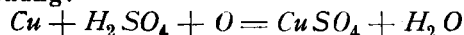
Zwei sekundäre Vorgänge, die mit der Elektrolyse nichts zu tun haben, beseitigen also die elektrolytische Wirkung selbst; der eine beseitigt das Kuprosulfat vollkommen und der andere veranlaßt die Bildung von festem Kupferoxydul auf der Kathode. Auf diese Weise kann man also, wie Foerster gezeigt hat, mit einer sehr schwachen Stromdichte auf einer Platin-kathode einen reinen Oxydulfiederschlag bekommen.

Bei höherer Temperatur, 70 bis 90°, ist die dem Gleichgewichte entsprechende Menge der Kuproionen sehr viel größer, und die Hydrolyse des  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  ist eine so rapide, daß das Gleichgewicht niemals erreicht wird. Der Beweis dafür, daß der Strom unter solchen Bedingungen im wesentlichen nur die Kupri- in Kuproionen verwandelt, wird, so sagt Foerster, dadurch geliefert, daß man in saurer Lösung überhaupt keinen kathodischen Niederschlag mehr erhält. Wir werden später die Bedeutung dieses Beweises unter den von Foerster eingehaltenen Bedingungen zu betrachten haben.

Foerster hat zur Stütze seiner Theorie eine Reihe von Elektrolysen bei verschiedenen Temperaturen in saurer und neutraler Lösung folgendermaßen ausgeführt: Er nahm ein kleines, rechtwinkliges Glasgefäß von  $7,5 \times 5,5 \times 15$  cm (Höhe), welches in ein großes Wasserbad behufs genauer Einhaltung der Temperatur zwischen 70 und 90° gestellt wurde, und brachte zwei Elektroden parallel zueinander, und zwar eine Kupferanode und eine Platin-kathode, letztere auf einer Glasplatte befestigt, hinein. Jede Elektrode maß  $6,5 \times 9 = 58,5$  qcm. Der Elektrolyt enthielt ungefähr 580 g  $\text{CuSO}_4$  im Liter und beim Arbeiten in saurer Lösung so viel

Schwefelsäure, daß die Lösung an ihr nahezu normal war. Der Elektrolyt wurde zwecks Messung des Kathodenpotentials mittels eines Hebers mit einem Gefäß verbunden, welches eine 1 n. Kupfersulfatlösung und eine 0,1 n. Kalomelelektrode enthielt. Das Potential dieser Elektrode wurde  $E_h = -0,337$  Volt gesetzt. Das andere Ende des Hebers in der Kupfersulfatlösung war nach der Seite umgebogen, wurde mit einem Papierpfropfen verschlossen und mit einigem Druck gegen die Elektrode gepreßt. Das Potential der Kupferelektrode gegen die Lösung ließ sich auf diese Weise bestimmen, und die Messungen wurden jedesmal auch am Schluß eines jeden Versuches nach Stromunterbrechung wiederholt. Die Beschaffenheit des Niederschlages wurde durch eine Elektroanalyse kontrolliert, wobei zu bemerken ist, daß die Formel  $\text{Cu}_2\text{O}$  einem Kupfergehalt von 88,83 % entspricht. In der Tabelle 2 sind die Resultate von Foerster und Coffetti angegeben.

Diese Ergebnisse lassen in der Tat erkennen, daß, wenn man durch eine Kupfersulfatlösung einen Strom unter dem Potential des Kupfers hindurchgehen läßt, das Potential dauernd anzusteigen strebt, natürlich vorausgesetzt, daß die Stromintensität sich nicht ändert. Das scheint einen Beweis dafür zu liefern, daß das Gleichgewicht  $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$  sich einstellt, aber der Umstand, daß man nur reines Oxydul bezw. im Falle der Elektrolyse einer sauren Lösung gar kein Metall erhält, kann uns doch von der Realität des Vorganges  $\text{Cu}^{2+} + \ominus \rightarrow \text{Cu}^+$  keineswegs überzeugen. Die Oxydulbildung kann in der Tat ebenso gut mit der Hypothese von Oettel erklärt werden, und man kann sich nicht wundern, daß Foerster in saurer Lösung einen Niederschlag nicht erhalten hat, denn da er unter dem Kupferpotential und unter Zutritt von Luft gearbeitet hat, ist es sehr wohl möglich, daß der kleine Niederschlag, der sich hätte bilden können, sich gemäß der Gleichung:



wieder aufgelöst hat. Ueberdies läßt sich erweisen, daß die Niederschläge dann, wenn man über dem Kupferpotential bleibt, noch ein Manko bis 80 % gegenüber der nach dem Faradayschen Gesetze berechneten Zahl aufweisen. Ich gebe in folgender Tabelle 3 die von Foerster und Coffetti in saurer, warmer Lösung erhaltenen Zahlen mit variablem Kathodenpotential und die aus der Stromstärke mit annähernder Genauigkeit berechneten Ziffern, wie sie sich unter Berücksichtigung des Ausdruckes  $1\text{Cu} = 2\text{Farad}$  oder  $2 \times 96540$  Coulomb für den Kupferrniederschlag ergeben.

Die Stromausbeute erhöht sich also, wie man sieht, mit der Stromdichte und dem Potentia

Tabelle 2.

Eigenpotential des Kupfers $\epsilon_h$ in Volt	Kathodenpotential $\epsilon_h$ in Volt	Lage des Kathoden- potentials gegen das Kupferpotential	Stromstärke in Amp.	Versuchs- dauer in Minuten	Gewicht des Kathoden- niederschlags in Gramm	Prozent Cu im Kathoden- niederschlag
a) Temperatur 70 bis 72°. Elektrolyt neutral.						
— 0,361	— 0,426 bis — 0,401	— 0,055 bis — 0,040	0,01	1080	0,000	—
— 0,360 bis — 0,364	— 0,377 bis — 0,366	— 0,017 bis — 0,002	0,05	330	0,3027	88,5
b) Temperatur 70 bis 72°. Elektrolyt $\frac{1}{1}$ n. sauer.						
— 0,355 bis — 0,354	— 0,354 bis — 0,337	— 0,00 bis + 0,08	0,05	330	0,000	—
c) Temperatur 90 bis 92°. Elektrolyt neutral.						
— 0,377	— 0,387 bis — 0,383	— 0,01 bis — 0,006	0,025	240	0,2685	88,6
— 0,377 bis — 0,370	( — 0,385 — 0,383 )	etwa 0,01	( 0,035 0,060 )	( 70 90 )	0,169	88,4
— 0,374	— 0,401 bis — 0,393	— 0,027 bis — 0,019	0,04	420	0,299	86,4
— 0,375 bis — 0,373	— 0,401 bis — 0,375	— 0,026 bis — 0,002	0,095	240	0,582	86,9
— 0,370 bis — 0,367	— 0,357 bis — 0,347	+ 0,02 bis + 0,013	0,14	120	0,433	87,0
— 0,369 bis — 0,379	— 0,353 bis — 0,346	+ 0,016 bis + 0,033	0,24	75	0,4243	88,3
— 0,372 bis — 0,379	— 0,24 bis — 0,25	+ 0,13	0,95 — 1,0	60	1,3868	96,5
d) Temperatur 90 bis 92°. Elektrolyt $\frac{1}{1}$ n. sauer.						
— 0,372	— 0,380	— 0,008	0,05	160	0,000	—
— 0,379 bis — 0,370	— 0,379 bis — 0,357	0,00 bis + 0,02	0,10	360	0,000	—
— 0,372 bis — 0,367	— 0,357 bis — 0,337	+ 0,02 bis + 0,04	0,17	180	0,1248	100
— 0,375 bis — 0,374	— 0,337 bis — 0,329	+ 0,004 bis + 0,05	0,25	120	0,218	100
— 0,370	— 0,273	+ 0,097	0,50	90	0,557	100

Tabelle 3.

Kathodenpotential, bezogen auf dasjenige des Kupfers	Stromstärke in Amp.	Zeit in Minuten	Gewicht des reinen kathodisch abgeschiedenen Kupfers	Kupfergewicht, berechnet für Cu = 2 Farad 100 Coulomb = 0,0329 Cu	Prozentische Stromausbeute
— 0,008	0,05	160	0,000	480 Coulomb = 0,158	0
0,00 zu + 0,02	0,10	360	0,000	2160 „ = 0,71	0
+ 0,02 zu + 0,04	0,17	180	0,1248	1835 „ = 0,603	20,8
+ 0,04 zu + 0,05	0,25	120	0,218	1800 „ = 0,592	36,8
+ 0,097	0,50	90	0,557	2700 „ = 0,888	63,4

außerordentlich rasch, entsprechend allen bekannten Angaben.

Ich habe die Versuche von Foerster unter genauer Einhaltung seiner Bedingungen wiederholt und versucht, mir dabei fortwährend Rechenschaft zu geben von der Beziehung, welche zwischen der erhaltenen Menge Oxydul und der Strommenge besteht. Zu dem Zwecke war es nicht erforderlich, jedesmal das Kathoden- und Anodenpotential zu messen, ich habe mich vielmehr damit begnügt, die Bedingungen so zu treffen, daß der Niederschlag aus reinem Oxydul bestand. Ich habe ferner ein für allemal Potentialmessungen mit einer Normalelektrode vorgenommen, um in dieser Hinsicht eine Vergleichbarkeit mit den Versuchen von Foerster zu schaffen. Ein Silbervoltmeter wurde in den Stromkreis geschaltet und Temperatur, Stromstärke und Spannung beobachtet, wie aus der Tabelle 4 hervorgeht. Die Elektroden steckten in einem Stopfen, mit Hilfe dessen das Versuchsgefäß geschlossen war; zwei in ihm eingebrachte Glasröhren erlaubten, einen Kohlen-säure- oder Wasserstoffstrom hindurch zu leiten, wodurch sowohl eine gute Rührung, als auch im Bedarfsfalle vollkommener Abschluß gegen

Luft sich erreichen ließ. Ich habe bei meinem ersten Versuche kleine Kathoden verwandt; sie überzogen sich auf beiden Seiten mit einem Niederschlag. Nach dem Konstantwerden der Badtemperatur wurde beobachtet, daß bei konstanter Spannung an den Klemmen des Voltameters die Stromstärke sich allmählich verminderte. Diese Erscheinung läßt sich, wie ich glaube, leicht erklären, wenn man annimmt, daß sie auf den Oxydulniederschlag zurückzuführen ist, welcher bekanntlich ein schlechter Leiter ist und dementsprechend den Widerstand des Bades erhöhen muß.

K. Streintz hat in seinem Buch: „Das Leitvermögen von gepreßten Pulvern“ (Enke, Stuttgart 1903) gezeigt, daß im allgemeinen nur die dunklen Oxyde leiten, aber auch unter diesen sind einige Nichtleiter, z. B.  $\text{CuO}$ . Wenn das hohe Oxydationsstadium nicht leitet, dann leitet das andere auch nicht, also ist  $\text{Cu}_2\text{O}$  Nichtleiter.

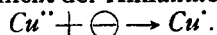
Der Niederschlag besteht aus schönen transparenten Oxydulkristallen von rötlich dunkelblauer Farbe.

Die in der Tabelle 4 zusammengestellten Zahlen lassen die folgenden überraschenden Tatsachen erkennen.

Tabelle 4.

Nummer	Zeit	Temperatur in Grad	Spannung	Stromstärke	Elektrodenoberfläche	Niederschlag im Silber-voltmeter in Gramm	Gewicht des Niederschlages, berechnet für $1 \text{ Cu}_2\text{O} = 4 F$	Gewicht des erhaltenen Niederschlages	Natur des Niederschlages	Oxydul auf der Anode	Totaler anodischer Kupferverlust	Bemerkungen
1	10 <sup>h</sup>	65	0,095	0,021	etwa 4 ccm	0,334	0,1105	0,1085	—	—	—	20prozentige $\text{CuSO}_4$ -Lösung, 150 ccm. Vorher mit metallischem Kupfer gekocht. Rührung durch $\text{CO}_2$ -Strom. Am Schluß des Versuches schwacher Niederschlag eines grünlichen Salzes am Boden des Gefäßes.
	11 <sup>h</sup>	85	0,095	0,027								
	12 <sup>h</sup>	85	0,095	0,030								
	13 <sup>h</sup>	85	0,095	0,018								
	14 <sup>h</sup>	85	0,095	0,015								
2	9 <sup>h</sup>	85	0,095	0,042	etwa 4 ccm	0,264	0,0873	0,0685	—	—	—	20prozentige $\text{CuSO}_4$ -Lösung, 150 ccm. Nicht mit Kupfer gekocht. $\text{CO}_2$ -Strom. Schwacher Niederschlag.
	9 <sup>h</sup> 3/4	85	0,095	0,024								
	10 <sup>h</sup>	85	0,095	0,021								
	10 <sup>h</sup> 1/4	85	0,095	0,019								
	12 <sup>h</sup> 1/2	85	0,095	0,012								
3	11 <sup>h</sup> 10	46	0,095	0,051	etwa 25 ccm	0,6064	0,2007	0,2277	$\text{Cu}_2\text{O}$ , rein	—	—	400 ccm nicht gekochte, 20prozentige $\text{CuSO}_4$ -Lösung. $\text{CO}_2$ -Strom keinen Niederschlag.
	11 <sup>h</sup> 30	65	0,095	0,075								
4	1 <sup>h</sup>	74	0,095	0,045	etwa 25 ccm	0,6064	0,2007	0,2145	—	—	—	Desgl., aber keine Rührung.
	2 <sup>h</sup> 40	74	0,095	0,042								
5	9 <sup>h</sup> 3/4	65	0,095	0,060	etwa 25 ccm	0,8439	0,2793	0,2925	—	—	—	Lösung aus Versuch 3 u. 4 keinen Niederschlag. $\text{CO}_2$ -Strom.
	2 <sup>h</sup> 1/4	75	0,095	0,040				0,3223				
7	9 <sup>h</sup> 3/4	75	0,095	0,060	etwa 25 ccm	0,9785	0,3238	0,3025	$\text{Cu}_2\text{O}$ , rein	0,3061	0,4278	Ebenso, $\text{H}_2$ -Strom.
	2 <sup>h</sup> 1/4	75	0,095	0,050				0,333				
8	2 <sup>h</sup> 1/4	75	0,095	0,050				0,295 $\text{Cu}_2\text{O}$ 0,038 $\text{Cu}$		0,3060	0,446	Ebenso, ohne $\text{H}_2$ .

1. Der Niederschlag besteht zwar offenbar aus reinem Kupferoxydul, sein Gewicht entspricht aber durchaus nicht der Annahme von Foerster:



Da sich nur Oxydul bildet, würde man, wenn ausschließlich ein solcher Vorgang stattfände, 1 g/Mol  $\text{Cu}_2\text{O}$  für 2·96540 Coulomb erhalten müssen, da 2·96540 Coulomb 1 Mol  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  bilden können, welches sich unter dem Einfluß des Wassers in  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt. Nun zeigt sich aber bei unseren Versuchen, daß vielmehr 4·96540 Coulomb und nicht 2·96540 Coulomb für ein  $\text{Cu}_2\text{O}$  gebraucht werden. Wenn wir uns, wie die folgende kleine Tabelle 5 zeigt, unter Berücksichtigung des Vorangegangenen die Zahlen von Foerster und Coffetti ansehen, welche leider ein Silbervoltmeter in ihrem Stromkreis nicht benutzt haben, so können wir sehen, daß ihre Ergebnisse in dieser Hinsicht sehr schwankend sind.

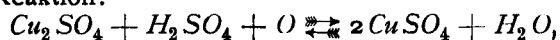
Nur beim Versuch 1 stimmt die Menge  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit der Annahme dieser Forscher überein, bei den Versuchen 2, 3, 7 und 8 mit dem Ergebnis unserer Versuche, ebenso bei den Versuchen 5 und 6, wenn auch wenig exakt,

Tabelle 5.  
Temperatur 90 bis 92°. Elektrolyt neutral.

Nummer	Stromstärke	Dauer	Erhaltener Niederschlag	Niederschlag, berechnet für $1 \text{ Cu}_2\text{O} = 4 F$
1	0,025	240	0,2685	0,133
2	0,035	70	0,169	0,0544
3	0,060	90		0,120
4	0,040	420	0,299	0,372
5	0,095	240	0,582	0,508
6	0,14	120	0,433	0,372
7	0,24	75	0,4243	0,400
8	0,95	60	1,3868	1,29

während bei Versuch 4 die Menge  $\text{Cu}_2\text{O}$  noch deutlich unterhalb derjenigen liegt, welche 4·96540 für ein  $\text{Cu}_2\text{O}$  verlangt.

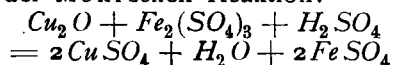
Dieses wichtige Ergebnis, das offenbar der Theorie von Abel, Foerster usw. widerspricht, verdient eine Aufklärung, die ich geben zu können glaube. Die Frage lautet: Woher kommt das Defizit an Oxydul, das wir hier beobachten? Es ist keinesfalls eine Folge der Reaktion:



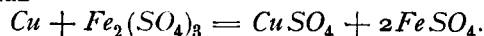
denn ich habe in einigen Fällen bei Luftabschluß und immer in neutraler Lösung gearbeitet. Auch dieser Punkt widerspricht der Theorie von Oettel, welcher gleicherweise Zweiwertigkeit verlangt.

2. Man bekommt auch auf die Anode Oxydul. Foerster spricht bei der Beschreibung seiner Versuche hiervon nicht, von Hübl hat auf die Gegenwart dieser Substanzen im Anodenschlamm, wie man ihn bei der Kupferraffinerie bekommt, hingewiesen und Richards und seine Mitarbeiter sprechen in der vorher zitierten Abhandlung davon, daß ein Kupferblech in Berührung mit einer neutralen Kuprisalzlösung schwerer wird, indem es sich mit Kupferoxydul bedeckt. Diese Erscheinung, die „völlig unabhängig ist“, von der Erscheinung der Auflösung von Kupfer in sauren Kuprisalzlösungen findet nach ihnen ihre Berechtigung in der Hydrolyse von Kupfersulfat; mit steigender Temperatur steigt die Reaktionsgeschwindigkeit, das Hinzufügen von beträchtlichen Mengen Natriumsulfat vermindert sie; der Zusatz von Rohrzucker hat keinen Einfluß. Diese Erscheinungen sind von Foerster und Abel zwar beschrieben worden, aber keiner von beiden hat ihr Bedeutung beigemessen. Beide haben die Erscheinungen als nebensächliche Folge der Neutralität der Lösung angesehen. Ich bin anderer Anschauung und vielmehr zu der Ueberzeugung gekommen, daß das Studium der Oxydulbildung vielmehr zur Aufklärung der hier auftretenden Fragen beitragen könnte.

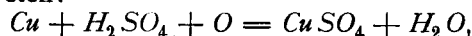
Zur Erzielung genauer Resultate bestand die Notwendigkeit der Bestimmung von Oxydul in Gegenwart von metallischem Kupfer, und zwar auch dann, wenn das Oxydul auf dem Kupfer aufsaß. Die Reduktion von  $Cu_2O$  in einem Wasserstoffstrom ließ genaue Resultate nicht voraussehen, da anzunehmen war, daß die Reduktion nur langsam vor sich gehen würde, denn das Oxydul befand sich als kompakte Masse auf der Kupferplatte und die auf der Oberfläche reduzierte Schicht, müßte als Deckschicht die Reduktion der darunter liegenden verhindern. Ebenso unsichere Resultate hätte das Glühen und nachträgliche Wiegen von Kupferoxydul gegeben. Ich habe mich dann mit der Methode von G. Bertrand (Herr Dony macht mich darauf aufmerksam, daß unser Landsmann Vanderstichele schon vor zehn Jahren diese Bestimmungsmethode für die reduzierenden Zuckerarten angegeben hat) für die Bestimmung der reduzierenden Zuckerarten durch Fehlingsche Lösung (Bull. des sc. pharmacol. 14 [Januar 1907]) bedient, welcher Oxydul in eine sauren Lösung von Ferrisulfat gemäß der Mohrschen Reaktion:



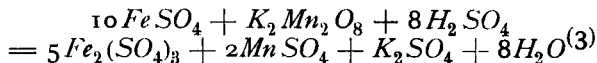
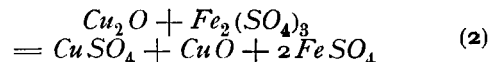
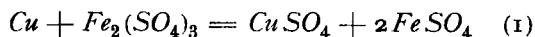
auflöst und das dabei gebildete Ferrisulfat durch Permanganat titriert. Das vorhandene Kupfer, wie ich sah, reagiert jedoch ebenfalls, und zwar gemäß



Außerdem kann in saurer Lösung und unter der Einwirkung von Luft folgende Reaktion eintreten:



dagegen gelingt es bei Anwendung einer neutralen Lösung von Eisenalaun, die überdies unverändert bleibt und mit der bequemer gearbeitet werden kann, als mit Ferrisulfatlösung, das Oxydul sehr leicht zu lösen, ohne daß andere störende Reaktionen auftreten. Man verfährt am besten folgendermaßen: Man wiegt das mit  $Cu_2O$  bedeckte Kupferblech und behandelt es mit einer konzentrierten neutralen Lösung von Eisenalaun, dann hat man:



Sobald das Kupferblech eine rein metallische Oberfläche erkennen läßt, wäscht man es sorgfältig ab und wiegt es wieder. Dann säuert man es wieder mit Schwefelsäure an und titriert mit Permanganat (3)  $K_2Mn_2O_8$  entspricht also  $10FeSO_4$ , also entsprechend (1)  $5Cu$  und gemäß (2)  $5Cu_2O$ . Von einer 0,1-Normallösung entspricht also 1 ccm

$$\frac{716 \cdot 0,00316}{316} = 0,00716 Cu_2O$$

oder

$$\frac{318 \cdot 0,00316}{0,00316} = 0,00318 Cu.$$

Ich will annehmen, daß bei diesen Operationen ein Gewichtsverlust  $p$  des Kupferbleches beobachtet worden ist und bei der Titration  $n$  ccm 0,1 n.  $KMnO_4$  verbraucht worden sind. Wenn diese  $n$  ccm für Oxydul verbraucht worden wären, dann hätte der Gewichtsverlust  $0,00716 \cdot n$  sein müssen. Er besteht aber in  $p$ , wir haben also eine Differenz von  $0,00716 \cdot n - p$ . Nun wird man jedesmal, wenn 1 ccm Permanganat für Kupfer gemäß (1) verwandt wird, im Gegensatz zu dem Ergebnis bei der Anwendung für Oxydul gemäß (2) eine Differenz zwischen dem berechneten und beobachteten Verlust von  $0,00716 - 0,00318 = 0,00398$  finden. Da die gefundene Differenz  $0,00716 \cdot n - p$  beträgt, so wird man für die Reaktion (1)  $\frac{0,00716 \cdot n - p}{0,00398}$  ccm  $KMnO_4$  gebraucht haben, also ist das Gewicht des Oxyduls durch die Gleichung:



$$x = \left[ n - \frac{0,00716 \cdot n - p}{0,00398} \right] 0,00716 \text{ Cu}_2\text{O}$$

gegeben.

Bei der Ausrechnung findet man:

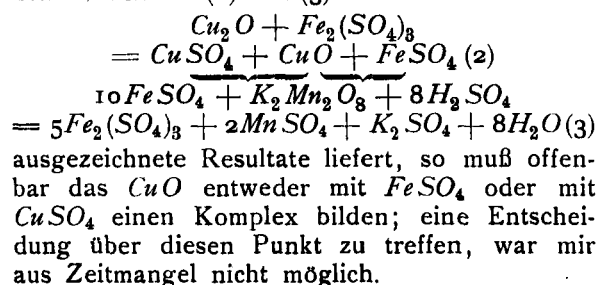
$$x = (p - 0,00318 \cdot n) 1,8.$$

In dieser Formel ist 1,8 ein konstanter Faktor gleich dem Bruch  $\frac{0,00716}{0,00716 - 0,00318}$

also unabhängig von der Permanganatkonzentration bei der Titration und 0,00318 ein variabler Faktor, welcher die Kupfermenge darstellt, die äquivalent ist 1 ccm der verwandten Permanganatlösung, gemäß der Rechnung bei den Reaktionen (1) und (3).

### Prüfung der Methode.

a) Prüfung der Reaktion  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{FeSO}_4 + \text{CuO} + \text{CuSO}_4$ . Das Oxydul löst sich in Eisenalaun ohne Gasentwicklung und ohne Bildung eines Niederschlages, da anderseits, wie wir sehen werden, die nach den Reaktionen (2) und (3) berechnete Titration:



0,2 g  $\text{Cu}_2\text{O}$  wurden in der neutralen Alaunlösung gelöst, die Lösung angesäuert und titriert, wobei 28 ccm 0,1 n. Permanganat verbraucht wurden.

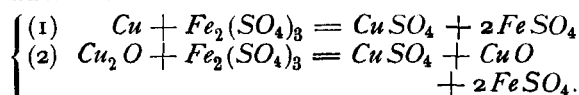
1 ccm entspricht 0,00716  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,

$$28 \text{ ccm} = 28 \cdot 0,00716 = 0,20048.$$

Die Anwendung der obigen Formel würde ergeben:

$$(p - 0,00318 \cdot n) 1,8 = (0,200 - 0,00318 \cdot 28) 1,8 = 0,1998.$$

b) Gleichzeitige Prüfung der Reaktionen:



1. 0,1 g  $\text{Cu}_2\text{O}$  wurden zusammen mit einem Kupferblech von 4,586 g mit einer neutralen Lösung von Eisenalaun behandelt. Nach einiger Zeit wurde das Kupferblech herausgenommen, gewaschen, getrocknet und gewogen. Es ergab sich ein Gewicht von 4,571 g, also ein Verlust von  $4,586 - 4,571 = 0,015 \text{ Cu}$ . Die Lösung wurde mit 0,1 n. Permanganat titriert

und verbraucht 18,8 ccm, in Summa hat man also in Lösung ein Gemisch von 0,115  $\text{Cu}_2\text{O}$  + Cu und also nachfolgender Formel zu rechnen:

$$(p - 0,00318 \cdot n) 1,8 = (0,115 - 0,00318 \cdot 18,8) 1,8 = 0,09954 \text{ Cu}_2\text{O}.$$

Ich gebe in der Tabelle 6 noch drei weitere Versuche an.

Tabelle 6.

Ge- löstes $\text{Cu}_2\text{O}$	Kupfer- blech vor dem Versuch	Nach dem Versuch	Ge- löstes Kupfer	Ge- löstes $\text{Cu}_2\text{O}$ + Cu	Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter A $\text{KMnO}_4$ (1 ccm = 0,0081464 Fe)	$\text{Cu}_2\text{O}$ , berechnet nach (p - 0,00318 · n) 1,8
0,100	0,8528	0,8100	0,0428	0,1428	18,7	0,1013
0,150	1,628	1,537	0,091	0,241	34,1	0,14994
0,200	1,261	1,1727	0,0883	0,2883	37,9	0,2034

Ich will jetzt in der Diskussion der Resultate meiner Versuche fortfahren:

3. Sowohl bei Luftzutritt, wie bei Abwesenheit von Luft, mit oder ohne Rührung, erhält man keine voneinander abweichenden Resultate.

4. Setzt man die Elektrolyse während einer genügend langen Zeit, bei etwa 90°, fort, so bildet sich, gleichgültig, ob man bei Luftabschluß oder bei Luftzutritt arbeitet, ein grüner Niederschlag, der zu Boden fällt und aus einem basischen Kupfersulfat besteht. Die Bildung dieses Körpers ist auf eine Wiederauflösung des Oxyduls in Kupfersulfat zurückzuführen. Man kann sich hiervon überzeugen, wenn man Oxydul eine Zeit lang mit einer neutralen Lösung von Kupfersulfat erwärmt, wobei man dasselbe basische Salz bekommt. Ich habe 0,05 g Oxydul mit 200 ccm einer 30 prozentigen Kupfersulfatlösung zwei Tage lang im Wasserbad erwärmt; dabei verschwand das Kupferoxydul vollkommen und ich gewann 0,465 g basisches Salz. Beim 1½ stündigen Trocknen auf 150° verlor diese Menge 0,0125 g. Nimmt man an, daß dieses Salz ausschließlich aus  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  besteht, so läßt sich seine prozentuale Zusammensetzung folgendermaßen bestimmen:

$$\begin{aligned} \text{Cu}_2\text{O} &= 0,050. \quad \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \\ &= 0,465. \quad \text{H}_2\text{O} = 0,0125, \text{ also } \text{CuSO}_4 \\ &= 0,4025, \text{ was } 36 \text{ CuSO}_4, 10 \text{ H}_2\text{O}, 5 \text{ Cu}_2\text{O} \end{aligned}$$

entspricht. (Sonderbarerweise bekommt man kein basisches Salz mehr, wenn man eine Lösung von Kupfersulfat mit zu viel Kupferoxydul kocht.)

(Fortsetzung folgt.)