

Über die Entwässerung des Kupferoxydhydrates und einiger seiner basischen Verbindungen bei Gegenwart von Wasser.

Von

W. SPRING und M. LUCION.¹

Mit einer Figur im Text.

1. Einleitung.

In der Natur kommt eine ziemlich große Anzahl von Mineralien: Oxyde, Silikate u. s. w. vor, welche ganz oder teilweise frei von Hydratwasser sind und aller Wahrscheinlichkeit nach ihre Entstehung den entsprechenden Hydratformen verdanken, die ihr Wasser im Laufe der Zeit abgegeben haben. Beispielsweise führen wir gewisse Varietäten von fasrigem Eisenglanz an, welche, nach allgemeiner Annahme, durch Wasserverlust aus fasrigem Hydrohämatit entstanden sind, ferner gewisse oolithische Eisenglanze, welche das Produkt der Entwässerung von Brauneisenerz darstellen, schliesslich die in gewaltigen Massen auftretenden neptunischen Silikatgesteine, welche wasserfreie Eisenoxydverbindungen enthalten.

In Belgien sind die letzteren besonders häufig in primärem Terrain, wo sie — nach der Klassifikation von DUMONT — die BURNOTSche Schicht bilden. Man beobachtet dort ausgedehnte Lagen von eisenhaltigem Sandstein, dessen rot-violette, weinartige Färbung über die Entwässerung der färbenden Eisenoxydverbindung keinen Zweifel läßt; wäre dieselbe wasserhaltig, so würde ihre Farbe naturgemäß eher bräunlich-gelb sein und an die der verschiedenen bekannten Varietäten des Brauneisenerzes erinnern.

Man ist sich wohl darüber einig, daß die Eisenverbindungen dieser Gesteine im Anfange ebenfalls wasserhaltig waren, d. h. daß sie nicht von der im Wasser erfolgten Ablagerung von Gesteinteilen herrühren, welche durch irgend eine vulkanische Aktion ausgetrocknet wurden. Eine Thatsache, welche für diese Anschauung spricht, ist das konstante Vorkommen von grünen Steinpartien, welche ihre Farbe einer wasserhaltigen Eisenoxydulverbindung verdanken, deren Ursprung zweifellos derselbe ist, wie der des benachbarten roten Gesteins. Letzteres hat sich ebenso wie das grüne als Hydrat

¹ In das Deutsche übertragen von RICH. JOS. MEYER.

abgelagert, hat aber in der Folge einen Teil seines Wassers eingebüßt.

Wie hat sich nun die Entwässerung dieser Mineralien vollzogen? Diese Frage ist, wie wir glauben, noch eine offene; wir machen es uns deshalb zur Aufgabe, einiges zu ihrer Lösung beizutragen.

Das einzige Mittel zur Entwässerung von Hydraten oder Silikaten, über welches man im Laboratorium verfügt, besteht in der Einwirkung mehr oder weniger hoher Temperaturen. Im allgemeinen ist es, um die vollständige Austreibung des Wassers aus Hydraten zu erzielen, erforderlich, dieselben mindestens nahe zur Rotglut zu erhitzen, was im besonderen für das Hydroxyd und die Hydrosilikate des Eisens gilt. Es besteht nun heutzutage kein Zweifel mehr darüber, daß unsere neptunischen Bodenschichten seit ihrer Bildung niemals derartig hohen Hitzegraden ausgesetzt gewesen sind — mit Ausnahme natürlich der relativ beschränkten Gebiete, welche möglicherweise der Schauplatz von Eruptionen von Gesteinen vulkanischen Ursprungs waren —, sondern daß die Temperaturen, welche im Laufe der Zeiten auf sie eingewirkt haben, nichts Außergewöhnliches bieten. Diese Ansicht findet eine Bestätigung in den That-sachen, welche uns das Studium der Fauna und Flora verflossener geologischer Perioden geliefert hat.

Man muß demnach notwendigerweise annehmen, daß die Entwässerung bei niedriger Temperatur, ja bei direkt feuchtem Zustande der Gesteinsmassen, vielleicht sogar mitten im Wasser vor sich gegangen ist. Allerdings berechtigt uns bisher nichts dazu, das Wasser an sich als wasserentziehendes Agens anzusehen; vielmehr erscheint das Gegenteil rationeller. Man denke an die Resultate der Forschungen über das Bestreben verschiedenartiger Körper, Gleichgewichtszustände unter sich herzustellen, und die Rolle, welche die Masse des einen von beiden bei diesen Erscheinungen spielt. Wohl aber darf man sich die Frage vorlegen, ob vielleicht wässrige Lösungen die dem reinen Wasser abgehende Fähigkeit besitzen, entwässernd zu wirken. Thatsächlich weiß man seit den Arbeiten von PFEFFER, VAN'T HOFF und anderen Forschern, daß ein gelöster Körper in seinem Lösungsmittel den Gesetzen des Gasdruckes in begrenzter Weise unterworfen ist. Wie ein Gas die Tendenz hat, den ihm angewiesenen Raum zu vergrößern, ebenso zeigt ein gelöster Körper das Bestreben, das Volum oder die Quantität der Flüssigkeit, in welcher er gelöst ist, zu vermehren. Bringt man ihn daher mit dem Lösungsmittel in Berührung und in dasselbe

hinein, so wird er eine Kraft äußern, welche den Messungen nach eine ganz beträchtliche ist. Die wässrige Lösung eines Körpers ist also ein wasseranziehendes System, eine bekannte Thatsache, der man sogar die Koagulation kolloidaler Lösungen zugeschrieben hat. Weniger klar dürfte man sich aber darüber sein, ob ein System dieser Art wie eine wasserentziehende Substanz, im chemischen Sinne des Wortes, zu wirken vermag, d. h. ob es im stande ist, Substanzen Wasser zu entziehen, welche dasselbe nur im potentiellen Zustande enthalten? Wenn dies der Fall ist, so wird man annehmen dürfen, daß analoge Vorgänge sich bei den chemischen Umwandlungen abgespielt haben, deren Resultat unsere Mineralien sind.

Unsere Untersuchungen beziehen sich nun hierauf, und es ist uns thatsächlich gelungen, den Einfluß gelöster Salze auf die Entwässerung zu konstatieren, jedoch wird der Vorgang durch verschiedene unvorhergesehene Faktoren, welche die Beziehung des osmotischen Druckes zum Entwässerungsvermögen einigermaßen verdunkeln, verwickelt.

2. Allgemeine Betrachtungen; Wahl des Kupferhydroxyds.

Um die im vorigen Kapitel aufgeworfene Frage experimentell zu entscheiden, müssen wir untersuchen, ob die Stabilität bestimmter Hydrate in wässrigen Lösungen geringer ist als in reinem Wasser und in welchem Maße dieselbe abnimmt. Wir haben unsere Untersuchungen, welche sehr weit ausgedehnt werden können, wenn man die Versuchssubstanzen variiert, mit dem Studium der Entwässerung des Kupferhydroxydes begonnen. Wir wählten gerade diesen Körper wegen seiner Unbeständigkeit; es ließen sich hier ausgeprägtere Erscheinungen erwarten, als bei einer beständigeren Verbindung. Es ist längst bekannt, daß das in der Kälte hellblaue Kupferhydroxyd sich unter dem Einflusse der Wärme in ein braunes Oxyd verwandelt, welches nach der gewöhnlichen Annahme wasserfrei ist, nach SCHAFFNER und ROSE¹ dagegen der Formel: $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Vor einiger Zeit hat D. TOMMASI² eine Arbeit über die Beständigkeit des Kupferhydroxydes veröffentlicht. Genannter Forscher hat das Hydrat bei Gegenwart von Salzlösungen oder Alkalien

¹ Gmelin-Kraut, *Handb. d. Chem.* **3**, 598.

² *Journ. soc. chim.* **37**, (1882), 197.

verschiedenen Temperaturen ausgesetzt und festgestellt, unter welchen Bedingungen die blaue Hydratfarbe sich veränderte. Auf diese Weise erreichte TOMMASI allerdings seinen Zweck, einen Ausdruck für die Beständigkeit des Kupferhydroxyds zu gewinnen, ohne jedoch den Entwässerungsprozeß aufzuklären, insofern der beobachtete Farbenwechsel häufig nicht in einer eigentlichen Entwässerung begründet war, sondern in der Bildung eines basischen Kupfersalzes von mehr oder weniger grünlicher Farbe.

Über die Entwässerung des Kupferhydroxydes ist demnach wenig bekannt; man weiß weder, bei welcher Temperatur sie beginnt, mit welcher Geschwindigkeit sie sich vollzieht, noch welchen Einfluß die Gegenwart von gelösten Körpern auf diese Geschwindigkeit ausübt.

3. Versuchsmethode.

Das blaue Kupferoxydhydrat wurde in der Kälte gefällt, gut gewaschen, in Wasser suspendiert und mit einer Pipette stets gleiche Mengen (0.4 g) in Flaschen gebracht, welche Wasser, bzw. bestimmte Mengen derjenigen Substanzen in Lösung enthielten, deren Einwirkung studiert werden sollte. Wir beschränkten uns auf die bezeichnete, verhältnismäßig geringe Quantität, um das Auswaschen zu erleichtern; übrigens haben wir uns vergewissert, daß die Menge des angewandten Hydrates ohne Einfluß auf die Art und Weise der Entwässerung ist. Bei Anwendung der doppelten oder dreifachen Menge erhält man, bei übrigens gleichen Bedingungen, stets dieselben Resultate.

Alle angewandten Salzlösungen waren 5prozentig, mit einer Ausnahme, die später Erwähnung finden wird. Bei schwächerer Konzentration ist die Reaktion dieselbe und erfordert nur mehr Zeit zu ihrer Vollendung.

Jede Flasche wurde mit demselben Volumen Flüssigkeit: 100 ccm beschickt und eine bestimmte Zeit lang in einem ARSONVALSchen Trockenkasten bei konstanter Temperatur gehalten. Die Versuchstemperaturen waren: 15°, 30° und 45°. Selbstverständlich wurden die Flüssigkeiten erst dann zusammengebracht, wenn sie im Temperaturgleichgewicht mit dem Thermostaten waren.

Der Inhalt der Flaschen wurde sofort auf Filtern gesammelt, gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Schwefelsäure-Exsiccator getrocknet, worauf der rückständige Wassergehalt sofort durch Glühen bestimmt wurde.

In dem befolgten Verfahren hatten wir also eine quantitative Methode, welche uns die Entwässerungsgeschwindigkeit, d. h. die in

der Zeiteinheit bei wechselnden Temperaturen und verschiedener Zusammensetzung des einwirkenden Mediums abgegebene Menge Wasser zu berechnen gestattete.

4. Vorläufige Beobachtungen.

Zusammensetzung des frischgefällten Kupferhydroxydes.

Versetzt man eine Lösung von Kupfersulfat bei gewöhnlicher Temperatur mit Natron- oder Kalilauge im Verhältnis der Gleichung:



so macht man die Beobachtung, daß das blaue Hydrat nach verhältnismäßig kurzer Zeit erst grün, dann schwarz wird.

Wenn man andererseits eine Lösung von Natriumsulfat zu vorher gefällttem und gut ausgewaschenem Kupferhydroxyd, bei übrigens gleichbleibenden Bedingungen giebt, so bemerkt man, daß die Entwässerung bedeutend langsamer vor sich geht. Eine Wiederholung derselben Versuche bei 30° und bei 45° liefert dieselben Erscheinungen in ausgeprägterem Maße. Dies führt zu der Annahme, daß die Zeit, welche seit der Bildung des Kupferhydroxydes verstrichen ist, bei der Entwässerung desselben eine Rolle spielt. In der Absicht, die Richtigkeit dieses Schlusses zu erweisen, wurden verschiedene Versuche mit Proben von Kupferhydroxyd ausgeführt, welche seit verschieden langer Zeit gefällt und mit kaltem Wasser ausgewaschen worden waren. Diese Versuche wurden zuerst mit dem Hydroxyd allein, dann bei Gegenwart einer 5prozentigen Natriumsulfatlösung bei Temperaturen von 30° und 45° angestellt, da die Reaktion bei 15° zu langsam verlief.

Die Tabelle enthält die Resultate, welche beim Erwärmen des Kupferhydroxyds mit reinem Wasser erhalten wurden:

Temperatur 30°.

Kupferhydroxyd gefällt und gewaschen seit:	Enthält Wasser in Prozenten:			
	nach 21 Std.	nach 28 Std.	nach 45 Std.	nach 72 Std.
1 Stunde	11.80	10.40	4.56	0.11
3 Stunden	18.46	11.90	8.90	2.89
24 Stunden	18.49	18.47	12.10	8.19
14 Tagen	18.50	18.50	18.51	11.86

Temperatur 45°.

	15 Stunden	18 Stunden	25 Stunden
1 Stunde	9.31	6.07	1.40
3 Stunden	18.43	9.11	5.45
24 Stunden	18.46	18.50	9.26

Diese Zahlen zeigen auf das deutlichste, daß das Kupferhydroxyd mit der Zeit beständiger wird. HARMS¹ hat bereits behauptet, daß dasselbe durch fortgesetztes Auswaschen Beständigkeit erlangt; diese Bemerkung ist also dahin zu berichtigen, daß nicht das Auswaschen, sondern die Zeit die größere Beständigkeit bewirkt.

Aus den mitgeteilten Zahlen ergibt sich nun eine Thatsache, welche nach unserer Ansicht von grundlegender Bedeutung für das Studium der Reaktionsgeschwindigkeit der Entwässerung, d. h. für die Erkenntnis des Verlaufes der ganzen Erscheinung ist. Wenn nämlich das gefällte Kupferhydroxyd der Formel $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht, so enthält es 18.46% Wasser. Zieht man von diesen 18.46% die Prozentzahlen der obigen Tabellen ab, so erhält man die Wassermengen, welche in gleichen Zeiträumen abgegeben wurden:

Temperatur 30°.

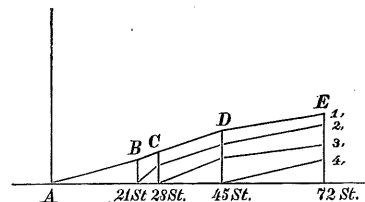
Alter des Niederschlags	Abgegebene Wassermengen nach:			
	21 Stunden	28 Stunden	45 Stunden	72 Stunden
1 Stunde	6.66	8.06	13.90	18.35
3 Stunden	0	6.56	9.76	15.57
24 Stunden	0	0	6.36	10.27
14 Tage	0	0	0	6.60

Temperatur 45°.

	nach 15 Stunden	18 Stunden	25 Stunden
1 Stunde	9.15	12.39	17.06
3 Stunden	0	9.35	13.01
24 Stunden	0	0	9.20

¹ Chem. Centralbl. (1858), 110.

Das ältere Hydrat liefert demnach nicht allein weniger Wasser nach 72 Stunden bei 30°, resp. nach 25 Stunden bei 45°, als das frisch gefällte, sondern seine Zersetzung scheint auch um ebensoviel später zu beginnen, als der Zeitpunkt seiner Darstellung zurückliegt. Die graphische Darstellung der Erscheinung liefert ergänzende Betrachtungen. Trägt man zu diesem Zweck die Stundenzahlen auf der Abscissenaxe und die entsprechenden Werte für die Wasserverluste auf der Ordinatenaxe ab, so ergibt sich folgende Skizze,



in welcher die Linien 1, 2, 3, 4 beziehungsweise den Niederschlägen von 1, 3, 24 Stunden und 14 Tagen entsprechen. Man sieht nun, da die Strecke A B offenbar die natürliche Verlängerung der Linie B C D E ist, daß die Zersetzung des einstündigen Niederschlages bei der Zeit 0 beginnt. Das steht vollständig im Einklang mit dem Umstand, daß es nicht möglich ist, durch Fällung eines Kupfersalzes mittelst Kali- oder Natronlauge bei einer Temperatur von 30° oder selbst unter 30° ein rein blaues Hydrat zu erhalten; der Niederschlag nimmt momentan eine dunklere Färbung an. Andererseits sieht man, daß die älteren Niederschläge sich zwar später zersetzen, daß aber ihre Zersetzung, wenn sie einmal im Gange ist, regelmäßig, ja parallel mit der der frisch-gefällten Niederschläge fortschreitet. Die Zeit hat hier gewissermaßen einen Widerstand zu überwinden, ehe die Reaktion ihren Lauf nehmen kann.

Worin ist nun dieses verschiedenartige Verhalten des Kupferhydroxydes begründet? Wir wollen versuchen, durch Vergleichung der Entwässerung des einstündigen Hydrates mit der des dreistündigen Aufschluß darüber zu erhalten. Da die Zeitdauer von 21 Stunden bei dem letzteren noch kein Ergebnis lieferte, so müssen wir dabei von der 28stündigen Erhitzungszeit (bei 30°) ausgehen. Wir haben demnach folgende Tabellen aufzustellen:

1. Für die Temperatur von 30°.

Zeit	Wasserverlust in Prozenten
0	0
28 Stunden	8.06
45 „	13.90
72 „	18.35

2. Für die Temperatur von 45°.

Zeit	Wasserverlust in Prozenten
0	0
15 Stunden	9.20
18 "	12.43
25 "	17.10

Dividiert man die Werte für die Wasserverluste durch die entsprechenden Zeitzahlen, so erhält man die mittlere Entwässerungsgeschwindigkeit V für verschiedene Zeitdauer:

Mittlere Geschwindigkeit für 30°.	Mittlere Geschwindigkeit für 45°.
Von 0 bis 28 Stunden... 0.289	Von 0 bis 28 Stunden... 0.613
" 0 " 45 " ... 0.309	" 0 " 18 " ... 0.690
" 0 " 72 " ... 0.255	" 0 " 25 " ... 0.681

Dieses Resultat steht mit den thatsächlichen Verhältnissen im Widerspruch, denn man kann unmöglich annehmen, daß die in der Zeiteinheit abgegebene Wassermenge sich mit der Verminderung der zersetzbaren Hydratmenge erhöht, d. h. daß die Geschwindigkeit im Zeitraum von 0 bis 45 Stunden größer sein soll, als von 0 bis 28 Stunden, da ja nach Verlauf von 45 Stunden weniger Hydrat vorhanden ist, als nach 25 Stunden. Die Tabelle für die Temperatur von 45° ist in diesem Sinne noch beweisender.

Es ist nun leicht einzusehen, daß diese Schwierigkeit einzig und allein von der Voraussetzung herrührt, die wir bezüglich der Zusammensetzung des Kupferhydroxydes gemacht haben und daß sie mit dieser Voraussetzung verschwindet. Wir nahmen die Formel $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf Grund der bekannten Analysen des getrockneten Hydrates an, vielleicht ist aber das frisch gefällte Hydrat wasserreicher und entspricht der Formel $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Wiederholen wir die obigen Berechnungen mit Zugrundelegung der Formel $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, indem wir diesmal die nach den bezeichneten Zeiträumen noch vorhandenen Wassermengen von 31.17, dem prozentischen Wassergehalt der Verbindung $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, subtrahieren, so ergeben sich folgende Werte für die Wasserverluste:

Bei 30°	Wasserverlust	Bei 45°	Wasserverlust
Zeit	in Prozenten	Zeit	in Prozenten
0	0	0	0
28 Stunden	20.99	15 Stunden	21.86
45 "	26.61	18 "	25.10
72 "	31.06	25 "	29.99

Daraus leitet sich die mittlere Geschwindigkeit ab:

Bei 30°	Bei 45°
Von 0 bis 28 Stunden... 0.742	Von 0 bis 15 Stunden... 1.457
" 0 " 45 " ... 0.591	" 0 " 18 " ... 1.394
" 0 " 72 " ... 0.431	" 0 " 25 " ... 1.190

Hier nehmen also die Werte für die Geschwindigkeiten regelmäßig ab, ohne mit fallender Hydratmenge wieder anzuwachsen. Durch dieses Resultat ist der Widerspruch also gehoben.

Geht man schliesslich von der Formel $\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oder von irgend einer anderen aus, welche mehr H_2O enthält, so kommt man wieder zu einem unhaltbaren Resultat in dem Sinne, daß die Geschwindigkeitsverminderung im Anfange der Reaktion in keinem irgend zulässigen Verhältnis zu der Geschwindigkeit bei fortgeschrittener Reaktion steht. Besonders leicht läßt sich das konstatieren, wenn man die Erscheinung graphisch darstellt; man kann sich dann davon überzeugen, daß die Formel $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ die einzig zulässige ist.

Das Studium der Reaktionsgeschwindigkeit kann demnach in gewissen Fällen zur Ermittlung der Zusammensetzung von Körpern dienen, vorausgesetzt, daß die Versuchssubstanz durch die angewandten Medien nicht zersetzt wird. Jedenfalls glauben wir, daß das angeführte Beispiel den ersten Versuch in dieser Richtung darstellt. Nimmt man nun für das frischgefällte Hydrat die Zusammensetzung $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ an, so entsteht die Frage, welche Zusammensetzung dem Hydrat später zukommt.

Verfährt man, wie oben angegeben, so kann man sich leicht davon überzeugen, daß das dreistündige Hydrat bereits der Formel $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht, da man mit Zugrundelegung derselben zu regelmäßig abnehmenden Geschwindigkeiten kommt, während die Formel $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eine abnorm hohe Zersetzungsgeschwindigkeit für den Anfang der Reaktion ergiebt.

Wir haben also nachgewiesen, daß der Unterschied in der Beständigkeit des frischgefällten und des älteren Hydrates in erster Linie auf der Verschiedenheit der Zusammensetzung beruht. Im frischgefällten Hydrat sind zwei Moleküle Wasser enthalten, von denen das eine in reinem Wasser in der Kälte abgegeben wird, während das andere nur unter der Einwirkung der Wärme oder einer wasserentziehenden Substanz sich von Kupferoxyd trennt. Hier kommt auch die Beobachtung in Betracht, daß die Farbe des frisch gefällten Hydrates heller ist, als die des älteren, ein Umstand, der

vielleicht ebenfalls durch den Wechsel der Zusammensetzung veranlaßt wird. Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß das Hydrat $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wenn es einmal gebildet ist, mit der Zeit und bei niedriger Temperatur eine Veränderung, jedenfalls physikalischer Natur, erleidet, welche schließlich die Leichtigkeit, mit der es Wasser abgibt, vermindert.

Aus der Tabelle auf Seite 200 ergibt sich thatsächlich, daß das 24stündige Hydrat bei 30° während 72 Stunden 55.5% seines Wassers verliert, während das 14tägige, welches bei 15° unzersetzt blieb, unter denselben Bedingungen nur 35.7% abgibt. Fassen wir das eben Gesagte kurz zusammen, so können wir sagen, daß die Zersetzung des älteren Hydrates nicht in demselben Augenblicke beginnt, in welchem es einer Temperatur ausgesetzt wird, bei der die Zersetzung an sich möglich ist. Es vollzieht sich zuerst eine, die Zersetzung vorbereitende Arbeit; man darf sich fragen, ob dieselbe nicht vielleicht in der Regenerierung des wenig beständigen Hydrates $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besteht, welches dann eine vollständige Zerstörung erfährt. Diese Idee wurde bei uns angeregt durch eine Arbeit von C. F. Cross,¹ welcher thatsächlich bei einer ganzen Reihe von entwässerten Oxyden Wasseraufnahme beobachtet hat, wenn dieselben feuchter Luft ausgesetzt wurden; besonders verwandelt sich das durch Fällung erhaltene Kupferoxyd CuO nach einigen Tagen in $2\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und sogar in $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Der Wechsel zwischen Wasseraufnahme und Wasserabgabe würde sich also nach der herrschenden Temperatur regulieren.

5. Beständigkeit des frischgefällten und des älteren Hydrates in Salzlösung.

Es war notwendig, sich darüber zu vergewissern, bis zu welchem Grade die im vorigen Kapitel erwähnten Unterschiede bestehen, wenn das Wasser, in welchem das Hydrat suspendiert ist, ein Salz gelöst hält. Wir haben zu diesem Zwecke unsere Versuche wiederholt, indem wir uns dieses Mal einer Natriumsulfatlösung bedienten, welche 5 Teile Na_2SO_4 in 100 Teile Wasser enthielt.

¹ Jahresber. (1879), „Über Rückbildung von Hydraten.“ 179

Folgende Resultate wurden bei 30° erhalten:

Alter des Kupferhydroxydes	Wassergehalt nach:		
	17 Stunden	25 Stunden	42 Stunden
1 Stunde	11.18	9.06	3.18
3 Stunden	18.45	12.00	8.40
24 Stunden	18.50	18.51	12.03

Bei 45° :

	11 Stunden	16 Stunden	20 Stunden
1 Stunde	9.00	4.10	2.07
3 Stunden	18.53	10.14	5.96
24 Stunden	18.49	18.51	9.16

Aus diesen Ergebnissen läßt sich offenbar folgender Schluss ziehen: Die Gegenwart des Natriumsulfats im Wasser beschleunigt zwar die Zersetzung des Hydrates, beeinträchtigt aber nicht die vorher festgestellte Thatsache: nämlich daß das Alter des Niederschlages demselben eine grössere Beständigkeit verleiht. Nach diesen Erfahrungen mußten wir bei den folgenden Versuchen, um vergleichbare Resultate zu erhalten, Hydrate desselben Alters benutzen. Wir arbeiteten stets mit einem Hydrat, welches 3 Stunden vorher gefällt worden war, wobei daß Auswaschen in der Weise geschah, daß es vor dieser Zeit beendet war. Wir gehen nun zur Darstellung der Resultate unserer Versuche über.

6. Geschwindigkeit der spontanen Entwässerung des Kupferhydroxydes.

Um den Einfluß von Salzlösungen auf die Entwässerung kennen zu lernen, war es erforderlich, zunächst die Einwirkung der Zeit und der Temperatur auf das Kupferhydroxyd zu studieren. Zu diesem Zweck haben wir die in Kapitel 4 mitgeteilten Beobachtungen vervollständigt.

Das Kupferhydroxyd zersetzt sich unter Wasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur (im Mittel 15.2°), aber so langsam, daß nach vier und einem halben Monat (138 Tage) nach 55% unangegriffen blieben. Daraus berechnet sich, daß ein Gramm-Molekül Kupferhydroxyd, d. h. 97.5 g, während dieser 138 Tage mit einer mittleren Geschwindigkeit von 0.0024 g pro Stunde Wasser verliert. Diese extreme Langsamkeit beeinträchtigt die Genauigkeit der Ver-

gleichsversuche; wir haben dieselben deshalb bei 30° und bei 45° angestellt und folgende Resultate erhalten:

Bei 30°

Zeit t	Prozente zers. Hydrates q	Differenzen		Geschwindigkeit $\frac{q}{t}$
		t	q	
16 Stunden	16.03	16	16.03	1.002
32 „	30.23	16	14.20	0.887
48 „	42.69	16	12.46	0.779
64 „	53.58	16	10.89	0.680

Bei 45°

18 Stunden	50.7	18	50.7	2.816
27 „	74.8	9	24.1	1.338
36 „	95.4	9	20.6	1.144

Schlussfolgerungen:

Bei 30° erfordern demnach 100 Teile CuO.H₂O 86 Stunden zur vollständigen Entwässerung, während bei 45° 38 Stunden genügen. Man findet daraus leicht durch Rechnung, daß bei 54° die Dauer der Entwässerung gleich 0 sein muß, d. h., daß bei dieser Temperatur die Existenz des dreistündigen Hydrates nicht mehr möglich ist. Diese Schlussfolgerung wurde experimentell geprüft. Zu diesem Zwecke wurde eine gewisse Menge des Hydrates bei der bezeichneten Temperatur von 54° genau so lange erhitzt, bis die Temperatur des Wassers, in welchem es suspendiert war, diesen Wärmegrad erreichte. Der gebildete braune Körper ergab bei der Analyse nur 0.98% Wasser.

Zieht man in Betracht, wie die Entwässerungsgeschwindigkeit bei 30° und bei 45° variiert, so ergibt sich, daß sie bei keiner dieser Temperaturen so schnell abnimmt, wie es der Fall sein müßte, wenn einzig und allein der Wärmegrad die Ursache der Entwässerung wäre. In diesem Falle müßte ja die Menge des abgegebenen Wassers in jedem Moment der Menge des vorhandenen Hydrates proportional sein und im Sinne des Ausdruckes

$$\frac{dq}{dt} = k (A - x)$$

variieren, wo A die ursprüngliche Quantität des Hydrates x, die in der Zeit t zersetzte Menge desselben bedeutet; d. h. die abgegebene

Wassermenge müßte beim Beginn am größten sein, um dann proportional mit dem Hydrate abzunehmen. Diese Proportionalität besteht thatsächlich nicht. Es kommt also hier ein neuer Faktor in Betracht, dessen Funktion zugleich mit dem Anfange der Reaktion beginnt. Dabei drängt sich die Frage auf, ob vielleicht das gebildete Kupferoxyd (CuO) auf katalytischem Wege auf das Hydrat einwirkt.

Wenn das der Fall wäre, so hätte man eine Erscheinung, welche sich mit der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Platinschwamm, oder des Eisenoxyds, oder ähnlicher Substanzen vergleichen ließe. Für diesen Fall wird die Gleichung:

$$\frac{dq}{dt} = k (a - x) + k' x.$$

Um diese Annahme zu prüfen, haben wir die besprochenen Versuche in der Weise wiederholt, daß wir von Anfang an dem Hydrat eine gewisse Menge Oxyd beimischten, welches durch Zersetzung des Hydrates unter Wasser erhalten wurde.

Um jeden Irrtum auszuschließen, stellten wir einen Kontrollversuch mit der gleichen Menge nicht mit Oxyd vermischten Hydrates an, welches dann genau unter denselben Bedingungen und dieselbe Zeit lang behandelt wurde.

Bei 30° wurden folgende Resultate erhalten:

Das Hydrat verlor ohne Zufügung von Oxyd nach 2½ Stunden 8.90% Wasser.

Mit 21.5% CuO vermischt, verlor es:

Versuch 1.....	9.62
„ 2.....	9.86
„ 3.....	9.70
„ 4.....	9.55

Im Mittel: 9.68% Wasser.

Das Kupferoxyd scheint danach wirklich katalytisch auf das Kupferhydroxyd einzuwirken, was an die Einwirkung von Oxyden auf Wasserstoffsuperoxyd erinnert.

7. Einwirkung von Kali- oder Natronlauge auf die Entwässerung.

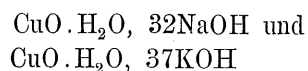
Infolge der Löslichkeit des Kupferhydroxydes in den Alkalien wird die Beobachtung einigermaßen erschwert. Diese Löslichkeit ist bereits von CHODNÉW im Jahre 1845 beobachtet worden. PROUST hat dieselbe gemessen und gefunden, daß ein Molekül CuO.H₂O sich in 38.5 Molekülen Kali oder 30 Molekülen Natron auflöst.

Nach unseren Versuchen braucht ein Molekül $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 15° zur vollständigen Lösung 32.5 Moleküle Natron und 37 Moleküle Kali. Hierauf bestimmten wir die entwässernde Wirkung dieser alkalischen Lösungen, welche 5% Alkali enthielten, auf eine bekannte Menge Kupferhydroxyd bei 15° .

Die folgenden Resultate zeigen, daß diese Wirkung eine stark ausgeprägte ist:

Zeit	Prozente zersetzten Hydrates	
	durch Natron	durch Kali
5 Tage	27.6	28.7
10 „	55.7	55.0
15 „	82.6	80.9
20 „	99.0	97.8

Die Quantitäten verhalten sich in beiden Fällen gleich. Es scheint demnach, daß in diesem Falle die Anzahl der im Wasser gelösten Moleküle bei der Entwässerung keine Rolle spielt. Wir wollten übrigens beweisen, daß es voreilig wäre, aus dem Gewicht der in Lösung befindlichen Substanz auf die Anzahl der in beiden Fällen thatsächlich freien, nicht gebundenen Moleküle einen Schluß zu machen, da wir keinerlei Kenntnis über den Dissociationszustand der Komplexe



in verdünnter Lösung haben.

Erhitzt man die alkalischen Kupferhydroxyd-Lösungen auf 30 oder 45° , so beobachtet man ihre Zersetzung; es fällt ein schwarzes Pulver nieder, während die Flüssigkeit sich fast vollständig entfärbt. Wir legten uns nun die Frage vor, ob in diesem Falle das Natron und das Kali eine spezifische Wirkung äußern.

Es wurden klare alkalische Kupferhydroxyd-Lösungen dargestellt und es ließ sich konstatieren, daß die Fällung sichtlich nach gleichen Zeiträumen vollständig war, wenn das Wasser äquivalente Mengen, d. h. gleiche Gramm-Moleküle von Natron und Kali, gelöst enthielt. Folgendes sind die analytischen Resultate:

Bei 30° :

Jede Lösung enthielt 2.573 g Kupferhydroxyd. Nach $2\frac{1}{2}$ Stunden enthielt die Natronlösung nur noch 0.043 Hydrat und die Kalilösung 0.085, während die als Oxyd gefällte Hydratmenge beziehungsweise

2.530 g und 2.488 g betrug. Diese Mengen dürfen als gleich angesehen werden.

Bei 45° .

Jede der Lösungen enthielt 0.232 g Hydrat; nach 4 Stunden 45 Minuten enthielt die Natronlösung nur noch 0.020 g Kupferhydroxyd und die Kalilösung nur 0.008 g. Bei einem Versuche wie dem vorliegenden dürfen diese Mengen als gleichartig angesehen werden. Will man die Differenz berücksichtigen, so wäre hervorzuheben, daß die Reaktion in der Kalilösung vollständiger verläuft.

Diese Versuche ergeben also, daß die alkalischen Lösungen nicht allein dem Kupferhydroxyd gegenüber wasserentziehend wirken, sondern daß außerdem diese Wirksamkeit derselben zu ihrem osmotischen Druck in Beziehung steht.

8. Einfluß von Salzlösungen auf die Entwässerungsgeschwindigkeit.

In der Mehrzahl der Fälle wird die Feststellung dieses Einflusses durch eine chemische Reaktion, welche sich zwischen dem Hydrate und dem gelösten Salze vollzieht, erschwert.

Das Kupferhydroxyd setzt eine mehr oder weniger große Quantität der Base des Salzes, selbst bei den Alkalisalzen, in Freiheit und es bilden sich mehr oder weniger komplizierte basische Produkte. TOMMASI hat bereits bei der Einwirkung von Kupferhydroxyd auf eine Lösung von Chlornatrium oder Natriumkarbonat die Bildung von Ätznatron beobachtet; diese Reaktion ist jedoch niemals einer eingehenden Prüfung unterworfen worden. Es ist natürlich, daß bei Salzen schwacher Basen die doppelte Umsetzung mit dem Kupferhydroxyd vollständiger vor sich geht. Dadurch wird unsere Untersuchung wesentlich eingeschränkt. Dieselbe erstreckt sich auf zehn Salze von Metallen mit ziemlich starker chemischer Energie.

A. Halogensalze.

1. Chlornatrium.

Bei 15° .

Zeit	Zersetztes Hydrat in Prozenten
216 Stunden	23.3
432 „	44.2
648 „	64.8
864 „	90.8

Bei 30°.

23 Stunden	38.7
46 „	65.3
69 „	92.0

Bei 45°.

14 Stunden	50.3
21 „	72.7
28 „	94.0

Daraus leitet sich ab, daß die Entwässerung vollständig ist

bei 15° in 960 Stunden

„ 30° „ 77 „
 „ 45° „ 30 „

2. Chlorkalium.

Bei 15°.

Zeit	Zersetztes Hydrat in Prozenten
192 Stunden	24.1
384 „	47.9
476 „	70.7
768 „	94.6

Bei 30°.

22 Stunden	36.3
44 „	67.2
66 „	96.5

Bei 45°.

13 Stunden	51.0
20 „	72.9
26 „	97.5

Daraus ergibt sich die vollständige Entwässerung

bei 15° in 816 Stunden

„ 30° „ 69 „
 „ 45° „ 27.5 „

3. Bromkalium.

Das Kupferhydroxyd geht die doppelte Umsetzung mit diesem Salze leichter ein, als mit den beiden ersten. Man beobachtet deutlich, besonders bei 15° und bei 30°, die Bildung eines grünlichen Körpers, welcher ein sehr basisches Kupferbromürhydrat ist; zugleich enthält die Reaktionsflüssigkeit eine kleine Menge KOH. Sehen wir von dieser Reaktion zunächst ab, so wird die Geschwindigkeit der Entwässerung durch folgende Werte ausgedrückt:

Bei 15° Zeit	Zers. Hydrat in Prozenten	Bei 30° Zeit	Zers. Hydrat in Prozenten	Bei 45° Zeit	Zers. Hydrat in Prozenten
148 Stunden	34.9	20 Stunden	12.7	12 Stunden	24.4
336 „	61.8	40 „	52.5	18 „	61.3
504 „	94.5	60 „	94.8	24 „	92.3

Daraus ergibt sich die vollständige Zersetzung:

bei 15° in 552 Stunden

„ 30° „ 62 „
 „ 45° „ 25 „

Die Produkte, welche bei 15° und bei 30° resp. nach 504, 672 und 40 Stunden gebildet waren, wurden analysirt. Das eine entspricht der Formel $\text{Cu}_2\text{Br}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden	Berechnet
Cu	49.00	49.54
Br	42.03	41.61
O	3.96 (Differ.)	4.16
H ₂ O	4.90	4.68
		99.99

Die beiden anderen stellen dasselbe Produkt mit weniger Wasser dar, wie zu erwarten war.

Es ist sehr bemerkenswert, daß hier aus der Reaktion eines gesättigten Körpers mit einer Kupferoxydverbindung eine Kupferoxydulverbindung hervorgeht und zwar ohne die Beihülfe eines reduzierenden Agens; wir werden auf diesen Punkt später zurückkommen.

4. Jodkalium.

Die doppelte Umsetzung vollzieht sich hier noch schneller als bei dem Bromkalium. Bereits nach zweistündiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur wurde ein dunkelgrüner Körper erhalten.

In diesem Produkt läßt sich das Wasser nicht mehr direkt bestimmen, weil die in der Kälte getrocknete Substanz beim Erwärmen Joddämpfe abgibt.

Eine Kupfer- und eine Jodbestimmung ergab:

Cu.....	40.27
J.....	53.71
O + H ₂ O	6.02 (Differenz)
	100.00

Die Formel Cu₂J₂·CuO·H₂O erfordert:

Cu.....	39.81
J.....	53.08
O + H ₂ O	7.10
	99.99

Es hat also wieder eine teilweise Reduktion der Kupferoxyd-Verbindung stattgefunden. Bei 30° beobachtet man dieselbe Erscheinung; es bleibt dieselbe Menge Wasser gebunden. Bei 45° vollzieht sich die Entwässerung schnell. Sie ist nach 10 Stunden vollständig und man erhält ein Produkt, welches kein Jod mehr enthält.

5. Chlorbaryum.

Bei 15° bildet sich ein wasserhaltiges Oxychlorür. Nach 8 Tagen nimmt der Chlorgehalt in dem Produkte nicht mehr zu; die Analyse desselben hat ergeben:

Cu =	58.19
Cl =	21.46
H ₂ O =	15.10
O =	5.25 (Differenz)
	100.00

Dies führt zu der Formel Cu₂Cl₂·CuO·3H₂O, welche verlangt:

Cu =	57.17
Cl =	21.47
H ₂ O =	16.29
O =	4.82
	99.99

Dieses Oxychlorür wird mit folgender Geschwindigkeit entwässert:

Bei 45°		Bei 30°		Bei 15°	
Zeit	Entwässer.	Zeit	Entwässer.	Zeit	Entwässer.
192 Stunden	21.1 %	23 Stunden	22.3 %	7 Stunden	58.6 %
384 "	62.0 "	46 "	59.7 "	14 "	99.3 "
576 "	83.0 "	69 "	92.2 "	—	—

Daraus abgeleitet, vollzieht sich die vollständige Zersetzung:

bei 15° in 720 Stunden

"	30°	"	75 "
"	45°	"	14 "

6. Zinkchlorür.

Die Bildung des Oxychlorürs ist bei 15° nach 9 Tagen vollständig.

Für die Zersetzungsgeschwindigkeit gelten folgende Werte:

Bei 15°		Bei 30°		Bei 45°	
Zeit	Entwässer.	Zeit	Entwässer.	Zeit	Entwässer.
216 Stunden	26.5 %	22 Stunden	26.5 %	8 Stunden	42.3 %
432 "	65.3 "	44 "	67.7 "	16 "	89.7 "
648 "	95.0 "	66 "	95.3 "	—	—

Die Zersetzung ist also vollständig:

bei 15° in 696 Stunden

"	30°	"	70 "
"	45°	"	18 1/2 "

B. Sulfate.

7. Natriumsulfat.

Bei 15°		Bei 30°		Bei 45°	
Zeit	Zers. Hydrat	Zeit	Zers. Hydrat	Zeit	Zers. Hydrat
288 Stunden	30.0	25 Stunden	41.0	16 Stunden	45.0
576 "	55.0	50 "	41.8	32 "	88.1
864 "	86.4	—	—	—	—

Die Zersetzung ist also vollständig:

bei 15° in 1008 Stunden

"	30°	"	61 "
"	45°	"	33 "

8. Magnesiumsulfat.

Die doppelte Umsetzung ist hier deutlich wahrzunehmen. Das gebildete basische Sulfat hat eine hellblaue Farbe und entspricht der Formel CuSO₄·2CuO·2H₂O:

	Gefunden	Berechnet
Cu	54.00	53.43
SO ₄	26.86	27.49
H ₂ O	10.26	10.10
O	8.88 (Differenz)	8.97
	100.00	99.99

Die Zersetzungsgeschwindigkeit dieses Salzes ist folgende:

Bei 15°		Bei 30°		Bei 45°	
Zeit	Zers. Hydrat	Zeit	Zers. Hydrat	Zeit	Zers. Hydrat
264 Stunden	44.5 %	26 Stunden	38.1 %	15 Stunden	50.0 %
528 „	88.3 „	52 „	90.4 „	30 „	91.4 „

Die Zersetzung ist also vollständig:

bei 15° in 600 Stunden
 „ 30° „ 57 „
 „ 45° „ 33 „

9. Mangansulfat.

Es bildet sich dasselbe basische Sulfat wie oben, nur ist seine Farbe etwas grauer.

Bei 15°		Bei 30°		Bei 45°	
Zeit	Zers. Hydrat	Zeit	Zers. Hydrat	Zeit	Zers. Hydrat
288 Stunden	48.7 %	26 Stunden	46.0 %	13 Stunden	46.5 %
576 „	90.1 „	52 „	91.8 „	26 „	90.1 „

Die Zersetzung ist also vollständig:

bei 15° in 648 Stunden
 „ 30° „ 57 „
 „ 45° „ 29 „

10. Kaliumnitrat.

Bei 15° bildet sich ein basisches Kupfernitrat, welches der Formel $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht. Bei diesem Körper läßt sich die Entwässerungsgeschwindigkeit nicht durch Erhitzen des durch partielle Entwässerung erhaltenen Produktes feststellen, weil das Salz dabei vollständige Zersetzung erleidet.

Bei 30 und 45° findet die Bildung des basischen Nitrates nicht mehr statt; es giebt sich dann:

Bei 30°		Bei 45°	
Zeit	Zers. Hydrat	Zeit	Zers. Hydrat
21 Stunden	28.9 %	12 Stunden	25.3 %
42 „	66.5 „	18 „	71.3 „
63 „	94.4 „	24 „	93.5 „

Die Zersetzung ist also vollständig:

bei 30° in 69 Stunden

„ 45° „ 26 „

9. Resultate.

Wenn man die bisher mitgeteilten Thatsachen miteinander in Beziehung setzt, so bemerkt man zunächst, daß die Temperatur einen beträchtlichen Einfluß auf die Entwässerung ausübt. Thatsächlich vollzieht sich die spontane Entwässerung des Kupferhydroxydes bei 15° erst im Laufe von 9 Monaten, während sie bei 30° in 86, bei 45° in 38 Stunden vollständig ist und sich das Hydroxyd über 54° überhaupt nicht mehr bildet. Die Kurve für die Entwässerungsgeschwindigkeit scheint erst von 20° an die Temperaturenaxe zu überschreiten. Demnach sollte es eine Temperatur geben, unterhalb welcher, wenn man so sagen darf, die Entwässerung überhaupt nicht vor sich geht. Diese Temperatur wird bei den verschiedenen Hydraten wechseln. Es ist das eine Frage, die der Untersuchung noch vorbehalten bleibt.

Befindet sich nun das Kupferhydroxyd nicht in reinem Wasser, sondern in einer Salzlösung, so verschwindet dieses Mißverhältnis zwischen der Entwässerungsgeschwindigkeit bei 15° und der bei 30 und 45°. In diesem Falle liegt eben die Temperatur von 15° bereits oberhalb der Grenze, bei welcher die Entwässerung beginnt. Andererseits ist auch die Temperatur, bei welcher die Existenz des Hydrates nicht mehr möglich ist, herabgedrückt und verschieden, je nach der chemischen Natur des gelösten Salzes. Kurz: die Gegenwart eines Salzes im Wasser bringt eine Wirkung hervor, welche mit der einer Temperaturerhöhung vergleichbar ist.

Stellt man für jede Salzlösung den Wechsel in der Entwässerungsgeschwindigkeit bei den in dieser Arbeit angewandten Temperaturen graphisch dar, indem man als Abscissenaxe eine Linie nimmt, welche dem Wassergehalte des ursprünglichen Hydrates entspricht und als Ordinatenaxe die Zersetzungsgeschwindigkeiten,

d. h. den Quotienten aus den abgegebenen Wassermengen und den dafür erforderlichen Zeiten: $\frac{q}{t}$ (siehe Kapitel 6), so sieht man, daß die Geschwindigkeit nicht Schritt für Schritt mit der allmählichen Erschöpfung des Wassergehaltes abnimmt, sondern langsamer. Hier macht sich die katalytische Wirkung des bereits gebildeten Oxydes geltend. Da die Quantität des letzteren sich mit fortschreitender Reaktion stets vermehrt, so ist es klar, daß auch die Entwässerungsgeschwindigkeit sich mit derselben erhöhen muß. Die Größe, welche man in jedem Augenblicke mißt, ist die Resultante zwischen dieser beschleunigenden und der hemmenden Wirkung, welche die Erschöpfung des Wassergehaltes verursacht.

Dieser Umstand allein würde schon eine exakte Feststellung der Beziehung zwischen dem Entwässerungsvermögen einer Salzlösung und ihrem osmotischen Drucke bei den von uns eingehaltenen Bedingungen unmöglich machen; außerdem wird aber die Frage noch durch einen anderen Faktor kompliziert: nämlich durch die Bildung der basischen Kupfersalze (s. oben). Diese wasserhaltigen Salze zersetzen sich nicht mit derselben Leichtigkeit, und so lange man nicht das Maß ihrer Beständigkeit festgestellt hat, kann man sie nicht in Vergleich ziehen. Jedenfalls konnten wir beobachten, daß die Lösungen von Chloriden stets dieselbe Verbindung: $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ liefern, für diese ist demnach eine Vergleichung am Platze.

Berechnet man nach den mitgeteilten Daten die Entwässerungsgeschwindigkeiten bei 45°, d. h. bei derjenigen Temperatur, für welche die Beobachtungen vermutlich den höchsten Grad der Genauigkeit beanspruchen dürfen, so erhält man für die mittlere Geschwindigkeit V von Anfang bis zum Ende der Entwässerung:

V	Lösung von
0.62	NaCl
0.69	KCl
1.32	BaCl ₂
1.00	ZnCl ₂

d. h. die Chloride von einwertigen Metallen wirken fast gleich schnell, aber beinahe um die Hälfte langsamer als die Chloride der zweiwertigen Metalle.

Dieselbe Thatsache wurde bereits bei der Koagulation von

kolloidalen Substanzen beobachtet.¹ Die Metallsalze wirken um so energischer auf die Fällung des Kolloids hin, je höher die Wertigkeit ihrer Metalle ist. Die Entwässerung des Kupferhydroxydes oder der basischen Salze verläuft also ebenso, wie die Koagulation der Kolloide. Die letztere hat man bekanntlich dem osmotischen Drucke der Salzlösungen zugeschrieben.

Es drängt sich hier die Frage auf, ob nicht die Differenz, die wir eben konstatiert haben, in Beziehung steht mit der elektrolitischen Dissoziation der Salze! In diesem Falle würde sie wahrscheinlich durch das Chlor-Jon, und nicht durch das Metall-Jon verursacht werden, da die zweiwertigen Metalle zwei, die einwertigen nur ein Cl liefern.

Eine Stütze findet diese Auffassung darin, daß die Lösungen der drei untersuchten Sulfate zu derselben Geschwindigkeit führen. Man erhält nämlich für 45°:

V	Lösung von
0.560	Na ₂ SO ₄
0.560	MgSO ₄
0.637	MnSO ₄

Die Anzahl der Jonen SO₄ ist also hier dieselbe, trotz der verschiedenen Wertigkeit der Metalle.

Selbstverständlich sollen diese Erwägungen nur vorbehaltlich einer späteren vollständigeren Beweisführung gelten. Wir haben dieselben hier nur wiedergegeben, weil auf ähnliche Thatsachen, die sich auf die Wirksamkeit von Metalloid-Jonen beziehen, bereits von OSTWALD und neuerdings von P. HENRY² in seiner Arbeit über die Umlagerung der Lactone hingewiesen worden ist.

Wir möchten schliesslich noch auf eine spezielle Frage aufmerksam machen, die sich auf die Bildung der basischen Kupfer-Halogensalze bezieht, welche wir im Laufe dieser Untersuchung erhielten.

Die wiederholt ausgeführte Analyse dieser Körper hat zu folgenden Formeln geführt:

1. $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Cu}_2\text{Br}_2 \cdot \text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
3. $\text{Cu}_2\text{J}_2 \cdot \text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

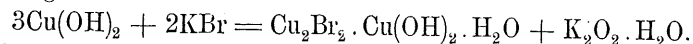
¹ SCHULZE, *Journ. prakt. Chem.* (1882), 231; *ibid.* (1883), 320; SPRING und WINSSINGER, *Bull. de l'Acad. r. de Belg.* [3], 14, 1887.

² *Bull. de l'Acad. royale de Belg.* [3], 23, 753, (1892).

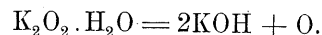
Wir haben hier also nicht gesättigte, d. h. Kupferoxydulverbindungen mit Kupferoxyd kombiniert, welche entstanden sind aus gesättigten, d. h. Kupferoxydverbindungen ohne die Beihülfe einer reduzierenden Substanz. Dieses unerwartete Resultat, welches in seiner Art einzig dastehen dürfte, verlangt nach einer Erklärung. Zu diesem Zweck führten wir folgenden Versuch aus:

Reines Kupferhydroxyd wurde in ziemlich großer Menge mit einer Bromkaliumlösung angerührt und bei 25° sich selbst überlassen. Nach kurzer Zeit trat langsame Gasentwicklung ein. Die Flüssigkeit wurde filtriert, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und dann mit Chromsäure und Äther auf Wasserstoffsuperoxyd geprüft. Der Äther wurde deutlich blau gefärbt.

Diese Thatsache liefert die gewünschte Aufklärung; sie beweist nämlich die vorübergehende Bildung von Kaliumperoxyd nach der Gleichung:



Dieses zersetzt sich dann in Berührung mit dem Kupferoxyd sofort:



Ebenso haben wir mittelst direkter Synthese das Kupferoxyd-Oxydulchlorür dargestellt. Man braucht dazu nur Kupferhydroxyd mit einer Lösung von Kupferchlorid zu vermischen. Entfernt man den Überschuss von Kupferchlorid mittelst Dialyse, so bleibt ein fester, grünlicher Körper zurück, welcher der Analyse nach die Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hat:

Gefunden	Berechnet
Cu 58.20	57.47
Cl 21.50	21.41
H ₂ O 15.46	16.29
O 4.84 (Differenz)	4.82
100.00	99.99

10. Zusammenfassung.

Da eine Salzlösung auf das Kupferhydroxyd ebenso wirkt, wie eine Temperaturerhöhung, d. h. da sie Wasserabspaltung bis zur Erschöpfung des Hydrates verursacht, so darf man die Thatsache vielleicht verallgemeinern und die Annahme machen, daß auch die verschiedenen anderen Hydrate unter dem Einflusse von Salzlösungen eine Zersetzung erleiden. In unserer nächsten Arbeit werden wir uns speziell mit dieser Frage beschäftigen. Hier wollen wir nur an

die Worte erinnern, mit denen wir unsere Arbeit einleiteten, nämlich daran, daß in den mitgeteilten Thatsachen zweifellos der Grund zu finden ist, warum gewisse sedimentäre Schichten aus entwässerten Verbindungen gebildet werden, während andere im Hydratzustande geblieben sind. Zum Beispiel enthält Devonschicht, die Schicht von BURNOT, rote Sandsteine und Schiefer, welche ihre Farbe entwässerten Eisenoxydverbindungen verdanken; weiter oben findet man die Sandsteine und Schiefer der Steinkohlenformation, deren gelbe Färbung der des Bräuneisenerzes entspricht. Später tritt dann von neuem in außerordentlich großer Ausdehnung rotes sedimentäres Gestein auf, der Sandstein der Triasformation, und nach diesem haben wir wiederum Brauneisenerzgestein von gelber Färbung.

Woher stammt diese Erscheinung? Der Grund für dieselbe ist keinesfalls ein einfacher:

Die verschiedensten bekannten und unbekannten Ursachen mögen bei der Entwässerung wirksam gewesen sein. Als eine dieser Ursachen bezeichnen wir die Einwirkung der Lösung irgend eines Salzes; möglicherweise sind die roten Schichten der Einwirkung von Salzwasser ausgesetzt gewesen, vielleicht dem Meerwasser, oder auch dem Wasser von noch stärker salzhaltigen, inneren Seen, während die gelben Schichten als Süßwasser-Formationen zu betrachten wären.

Man nimmt an, daß die BURNOTSche Schicht keine Fossilien in ihrer Tiefe birgt, wir wollen aber darauf hinweisen, daß diejenigen, welche man in den höheren Partien dieser Schicht gefunden hat, unzweifelhaft dem Meerwasser entstammen. Die Steinkohlenschicht hat eine üppige Flora von Farren und Palmen gehabt: ohne Zweifel Süßwasserpflanzen!

Bei der Triasformation braucht man sich nur an die großen Mengen von Steinsalz zu erinnern, welche sie enthält, um ihren Ursprung zu charakterisieren. Unser quaternärer gelber Schlamm Boden ist sicher als Süßwasserformation zu betrachten.

Selbstverständlich beabsichtigten wir mit vorliegender Arbeit in keiner Weise die Fragen zu lösen, welche sich an die Oxydations- und Reduktionsvorgänge knüpfen, die sich in gewissen roten Gesteinsarten abgespielt haben; es ist das ein anderes Problem, dessen Lösung wir versuchen wollen, wenn die Umstände es uns gestatten. Für jetzt beabsichtigten wir nur zu zeigen, daß der Grad der Entwässerung der Gesteine oder Mineralien uns aller Wahrscheinlichkeit nach über die Natur des wässerigen Mediums Aufklärung

verschaffen kann, in welchem sich ihre Ablagerung vollzogen hat.

Möglicherweise hat die Mitwirkung sekundärer Faktoren die Klarheit der Thatsachen verschleiert und das komplizierte und häufig dunkle Bild geschaffen, wie es uns jetzt vor Augen liegt. Es wird die Aufgabe späterer Forschungen sein, festzustellen, ob unserer Auffassung von den chemischen Konsequenzen, welche die Ablagerung im Süßwasser oder im Salzwasser nach sich zieht, thatsächliche oder nur scheinbare Hindernisse entgegenstehen.

Institut Chimique de Liège.
