

diesem Grunde das synthetische Dipenten als reine Verbindung in Zweifel zu ziehen sein. In der That haben unter anderem Tilden und Williams¹⁾ bereits nachgewiesen, dass hierbei ausser Dipenten noch andere Kohlenwasserstoffe, wie Terpinen, Terpinolen u. s. w., entstehen. Diese Methode der Salzsäure-Abspaltung mittels Anilin eignet sich daher nach meiner Meinung nicht dazu, ein chemisch reines Derivat zu erhalten, wenn die Salzsäure-Abspaltung in verschiedenem Sinne vor sich gehen kann. Dass es ein Pseudolimonen giebt, wie Hr. Wallach für sein Dipenten annimmt, habe ich schon früher hinreichend betont; dieser Kohlenwasserstoff hat aber mit dem Dipenten = *i*-Limonen nichts zu thun, da ich in meinem Werk das Dipenten nur als solches aufgefasst habe und Hr. Wallach seinen Kohlenwasserstoff als rein hingestellt hat.

Da das Dipenten des Hrn. Wallach bereits von anderer Seite als nicht reine Verbindung charakterisirt war, hatte ich also auch nicht nöthig, für Angaben in meinem Werk neue Versuche anzustellen. Es muss nunmehr, um die Zweifel zu zerstreuen, von neuem untersucht werden, was es für eine Bewandniss mit dem Wallach'schen »Dipenten« hat.

Berlin, Anfang December 1906.

706. F. Foerster und F. Blankenberg: Ueber Cuprosulfat.

[Aus dem Laboratorium für Electrochemie und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 13. December 1906.)

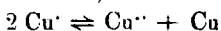
Berzelius giebt in seinem Lehrbuche an²⁾, dass bei der seiner Zeit üblichen Bereitungsweise von Kupfervitriol — wiederholtes Rösten von Kupfer mit Schwefel und Auslaugen des dabei mit Kupfersulfat sich überziehenden Kupfers — die erhaltene warme, wässrige Lösung nach Bischoff's Versuchen eine kleine Portion schwefelsaures Kupferoxydul theils aufgelöst, theils aufgeschlämmt enthält, und dass dieses sich nach und nach unter Absetzung von metallischem Kupfer in Oxydsalz verwandelt.

Die hier beschriebenen Erscheinungen, durch welche die Existenzmöglichkeit von Cuprosulfat in Cuprisulfatlösungen dargethan ist, sind in der neueren Zeit von verschiedenen, zum Theil die Vorgänge bei der Elektrolyse von Kupfersulfat betreffenden Gesichtspunkten aus

¹⁾ Journ. chem. Soc. 63, 292; Chem. Centralblatt 1892, I, 73; 1893, I, 533.

²⁾ 4. Aufl. 4, 562 [1836].

näher untersucht worden¹⁾. Wir wissen aus diesen Arbeiten, dass Kupfer von Cuprisulfatlösungen aufgenommen wird, indem sich Cuprosalz bildet, und zwar so lange, bis zwischen beiden Verbindungsstufen ein Gleichgewicht²⁾ eingetreten ist, welches man durch die Formulierung:



auszudrücken berechtigt ist³⁾. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die in diesem Gleichgewicht vorhandene Concentration an Cuprosulfat eine sehr geringe: sie beträgt in einer $\frac{1}{1}$ -molaren CuSO_4 -Lösung, welche durch freie Schwefelsäure $\frac{1}{1}$ -normal ist, bei 25° $1.67 \cdot 10^{-4}$ Mol. Cu_2SO_4 ⁴⁾. Nach obiger Formel für das Gleichgewicht lehrt das Massenwirkungsgesetz, dass bei gegebener Temperatur $\frac{(\text{Cu}^+)^2}{\text{Cu}^{2+}} = \text{Const.}$ sein muss.

Der Werth dieser Constanten ergibt sich, wenn man in der eben gedachten Lösung das Cuprosulfat als völlig, das Cuprisulfat nach der Leitfähigkeit schätzungsweise als zu 17 pCt. dissociirt annimmt, zu etwa $0.66 \cdot 10^{-6}$.

Mit steigender Temperatur wächst, wie die Erfahrung gezeigt hat, der Werth dieser Constanten⁵⁾, also die im Gleichgewicht mit einer bestimmten Cuprisulfat-Concentration mögliche Cuprosulfat-Concentration, sodass beim Erkalten heisser, in das Cupro-Cupri-Gleichgewicht getretener Lösungen reichlich metallisches Kupfer auskrystallisirt — die von Berzelius erwähnte Erscheinung. Immerhin ist auch in der Wärme die Cuprosulfatmenge gegenüber der des Cuprisulfats eine untergeordnete.

Dies gilt zunächst für die besprochene saure Lösung. In säurefreier Cuprisalzlösung wird die Bildung der Cuprostufe etwas begünstigt durch die grosse Neigung des Cuprosulfats, unter Abscheidung von krystallisiertem Kupferoxydul der Hydrolyse zu unterliegen: $\text{Cu}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$. Da aber hierbei die Lösung immer saurer wird, findet die Hydrolyse allmählich ihr Ende und somit auch die weitere Bildung von Cuprosulfat, sobald jetzt in der Lösung das der Temperatur entsprechende Gleichgewichtsverhältniss sich herausgebildet hat.

¹⁾ E. Wohlwill, Berg- und Hüttenmänn. Zeitschr. 1888, 257; Zeitschr. für Elektrochem. 9, 311 [1903]; F. Foerster u. O. Seidel, Zeitschr. für anorg. Chem. 14, 106 [1897]; Th. Richards, E. Collins und G. W. Heimrod, Zeitschr. für physikal. Chem. 32, 321 [1900]; R. Luther, Zeitschr. für physikal. Chem. 36, 396 [1901]; E. Abel, Zeitschr. für anorgan. Chem. 26, 391 [1901]; Fr. Fischer, Zeitschr. für physikal. Chem. 48, 177 [1904].

²⁾ F. Foerster und O. Seidel, a. a. O., Th. Richards, E. Collins und G. W. Heimrod, a. a. O.

³⁾ E. Abel, a. a. O.

⁴⁾ R. Luther, a. a. O.

⁵⁾ F. Foerster und O. Seidel, a. a. O.; E. Abel, a. a. O.

Die oben aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleitete Formel lehrt, dass mit abnehmender Cuprisalz-Concentration auch die Cupro-Concentration herabgehen muss. Da es aber die zweite Potenz der Cuproionen ist, welche der ersten der Cupriionen proportional sein muss, so folgt, dass der bei gegebener Temperatur vorhandene Antheil des Gesamtkupfers ein um so grösserer wird, je kleiner die gesammte Kupferionen-Concentration der Lösung ist¹⁾. Würde man also von einer complexen Cuprilösung ausgehen, deren Complexbildner sich auch gegenüber Cuproionen zu bethätigen vermag, so wird in dieser Lösung das Cuprosalz sich verhältnissmässig stark anreichern lassen. Will man hiernach die einfachen Sauerstoffsalze der Cuprostufe zunächst in concentrirterer Lösung, und vielleicht aus solcher in krystallisirtem Zustande gewinnen, so müssen die von den Cupri- und den Cupro-Ionen zu bildenden Complexionen Kationen sein. Als in dieser Hinsicht sehr geeigneter Complexbildner bietet sich das Ammoniak.

Dass in ammoniakalischen Cuprisalzlösungen Kupfer sehr reichlich löslich ist unter Bildung von Cuproverbindungen, ist allgemein bekannt. Dass aber die bei diesem Vorgange bewirkte Reduction der Cupristufe eine je nach den Concentrationsverhältnissen der Lösung verschieden weitgehende sein kann, da auch hier das Cupro- und Cupri-Gleichgewicht hervortritt, ist zwar nur natürlich, scheint aber bisher nicht näher untersucht worden zu sein. Da wir in Verfolgung dieser Erscheinungen das bisher unberechtigter Weise oft als nicht existenzfähig bezeichnete Cuprosulfat in Gestalt einer Ammoniakverbindung krystallisirt erhielten, möchten wir einige unserer Versuchsergebnisse hier mittheilen.

Bringt man ammoniakalische Cuprisulfatlösungen und Kupferdrahtnetz in alsdann zuzuschmelzende Glasröhren oder in ein von Wasserstoff durchströmtes Gefäss, so entfärben sie sich, wenn die Kupfer-Concentration niedrig, z. B. 0.1-normal ist, allmählich vollständig, bei höherer Kupfer Concentration aber, z. B. 1.0-normaler, verblasst zwar die anfangs tiefblaue Farbe stark, jedoch bleiben die Lösungen auch bei monatelanger Berührung mit Kupfer noch lebhaft blau gefärbt. Erhitzt man solche Lösungen auf etwa 70°, so entfärben sie sich noch sehr viel stärker, nehmen aber beim Erkalten unter Kupferabscheidung die vorher vorhandene, lebhaft, blaue Farbe wieder an — ein Zeichen, dass diese dem in ihnen bei gewöhnlicher Temperatur herrschenden Cupri-Cupro-Gleichgewicht entspricht. Um dieses zu erreichen, hat man darauf zu achten, dass die Ammoniak-Concentration

¹⁾ Vergl. R. Abegg, Zeitschr. für Elektrochem. 12, 457 [1906] und Zeitschr. für anorgan. Chem. 43, 116 [1905].

der Lösung keine zu geringe sei. Anderenfalls überzieht sich das Kupfer mit Oxyden, welche es hindern, weiter in Lösung zu gehen, es »passiv« erscheinen¹⁾ und bei anodischer Polarisierung zu einer Sauerstoffelektrode werden lassen. Dann werden »falsche Gleichgewichte« vorgetäuscht. Bei unseren Versuchen genügte meist ein Gehalt der ursprünglichen Lösung von mindestens 6 Mol. NH_3 auf 1 Atom Cu, um diese Störungen auszuschliessen.

Man kann sich vom Eintritt des Gleichgewichts in den noch blau gefärbten Lösungen leicht auf folgende Weise überzeugen: Taucht ein Platinblech als Kathode, ein Kupferdrahtnetz als Anode in die in's Gleichgewicht getretene Lösung, so muss durch den Stromdurchgang an der Kathode Kupfer abgeschieden werden, und zwar sowohl durch den Vorgang $\text{Cu}^+ + \ominus \rightarrow \text{Cu}$, wie durch den Vorgang $\text{Cu}^{2+} + 2\ominus \rightarrow \text{Cu}$. Die Mengen Kupfer, welche jeder dieser Vorgänge abscheidet, werden in dem Verhältniss der im Gleichgewicht vorhandenen Äquivalente Cupro- und Cupri-Kupfer stehen, falls nicht durch die Vorgänge an der Anode das Gleichgewicht gestört wird. Es wird so aus der fraglichen Lösung vom Strome weit mehr Kupfer abgeschieden werden, als von ihm in einem mit Cuprisulfatlösung beschickten Coulometer niedergeschlagen wird, in welchem so gut wie ausschliesslich der Vorgang $\text{Cu}^{2+} + 2\ominus \rightarrow \text{Cu}$ sich abspielt. Ist aber durch die Behandlung der Cuprilösung mit Kupfer das Gleichgewicht noch nicht erreicht, so ist jetzt an der Kathode der zum Gleichgewicht hinführende Vorgang $\text{Cu}^{2+} + \ominus \rightarrow \text{Cu}^+$, also der der Reduction des Cupriions zum Cuproion, der leichteste, und es wird sich jetzt entweder gar kein Kupfer²⁾ oder sehr viel weniger als im Kupfercoulometer auf der Kathode abscheiden, je nachdem die Lösung mehr oder weniger weit vom Gleichgewicht entfernt ist³⁾. Die für den ersten Fall gemachte Voraussetzung, dass an der Anode das Gleichgewicht nicht geändert wird, ist nun freilich niemals ganz zu verwirklichen, wie wir fanden, da stets an anodisch polarisiertem Kupfer beträchtlich mehr Cuprisalz entsteht,

¹⁾ Vergl. Erich Müller und F. Spitzer, Zeitschr. für anorgan. Chem. 30, 321, besonders 343 u. ff. [1906].

²⁾ Vergl. F. Oettel, Chemiker-Zeitung 18, 881 [1894].

³⁾ Diese Arbeitsweise ist im Grunde eine Abänderung eines von R. Luther (Zeitschr. für physikal. Chem. 36, 396 [1901]) zum Studium von Gleichgewichten, wie dem vorliegenden, angegebenen Verfahrens. Bei diesem zeigt Gleichheit der Potentiale der Lösung gegen Platin und gegen Kupfer das Vorhandensein des Gleichgewichts an. Da aber, wie wir beobachteten, solche Gleichheit auch bei den »falschen Gleichgewichten« eintreten kann, so ist die von uns benutzte Form des Verfahrens für die hier zu beantwortende Frage wohl beweiskräftiger.

als im Gleichgewicht neben Kupfer vorhanden ist. Daher wird auch, zumal bei dem stets vorgenommenen lebhaften Durchrühren des Elektrolyten, an der Kathode immer weniger Kupfer abgeschieden, als man nach dem vor der Elektrolyse in der Lösung vorhandenen Cupro-Cupri-Verhältniss erwarten sollte, und man muss sich damit begnügen, dass die Kathode überhaupt erheblich mehr zunimmt, als diejenige des gleichzeitig vom Strome durchflossenen Kupfercoulometers.

In der folgenden Uebersicht sind einige Angaben zusammengestellt, welche die in ammoniakalischen Kupfersulfatlösungen bei Behandlung mit Kupfer eintretenden Gleichgewichte kennzeichnen können. Die angegebenen Stromausbeuten wurden mit der kleinen Stromdichte 0.001 Amp./qcm gewonnen, und zwar in jedes Mal etwa 2 Stunden dauernden Versuchen mit 0.02 Ampère; sie sind so berechnet, dass die gleichzeitig im Kupfercoulometer abgeschiedenen Kupfermengen = 100 gesetzt sind.

No. der Lösung	Die mit Kupfer zusammengebrachte Lösung enthielt ursprünglich in 1 L	Beschaffenheit der Lösung nach Einstellung des Gleichgewichtes	Kathodische Stromausbeute pCt.
1	0.05 Mol. CuSO_4 0.95 » NH_3 0.15 » $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ¹⁾	Die Lösung ist völlig farblos	155
2	0.15 Mol. CuSO_4 3.0 » NH_3 0.15 » $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ¹⁾	Die Lösung ist völlig farblos	153
3	0.15 Mol. CuSO_4 0.90 » NH_3 0.15 » $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ¹⁾	Die Lösung ist schwach blau gefärbt	131
4	0.5 Mol. CuSO_4 8.7 » NH_3	Die Lösung ist lebhaft blau gefärbt und enthält 3 pCt. ihres gesammten Kupfergehaltes als Cuprisalz ²⁾	116

Zur Kennzeichnung des in Lösung No. 4 eingetretenen Gleichgewichtes mag auch die Angabe dienen, dass gegenüber einer Normal-

¹⁾ Diese Lösungen dienten auch zu anderen Versuchen, nämlich zur Ermittlung der Beziehungen des zur Kupferabscheidung erforderlichen Kathodenpotentials zur Stromdichte. In dieser Hinsicht wurden sie mit Nickel- und Zink-Lösungen verglichen, bei denen ein Zusatz von Ammoniumsulfat zweckmässig ist. Deshalb unterblieb dieser auch nicht bei den Kupferlösungen.

²⁾ Die Analyse geschah so, dass der Cuprigehalt colorimetrisch durch Vergleich mit einer Cupriammoniumsulfatlösung bekannten Gehaltes, der Cuprogehalt durch Eintragen der Lösung in saure Permanganatlösung und Zurücktitriren von deren Ueberschuss mit Ferrosulfat, und (zur Controlle) der Gesammtkupfergehalt elektrolytisch bestimmt wurde.

kalomelektrode das Potential dieser Lösung an Kupfer zu +0.521 Volt und an Platin ebenfalls zu +0.521 Volt gefunden wurde.

Man sieht, dass in verdünnteren Kupfersulfatlösungen das Gleichgewicht bei nicht mehr wahrnehmbaren Cupri-Concentrationen erreicht ist, dass das Cuprisalz sich aber im Gleichgewicht zu erkennen giebt und an Concentration zunimmt, wenn die gesammte Kupfer-Concentration grösser bezw. die Ammoniak-Concentration kleiner wird.

In jedem Falle überwiegt in den Gleichgewichten die Cuprostufe ganz ausserordentlich. Da aber stets das Cupro-Cupri-Gleichgewicht bei gewöhnlicher Temperatur der Gleichung $\frac{(c_{Cu})^2}{c_{Cu}} = 0.66 \cdot 10^{-5}$ gehören muss, also die Concentration der Cuproionen sehr viel kleiner sein muss als die der Cupriionen, so folgt, dass die aus Cuproionen und Ammoniak entstehenden, im Gleichgewicht $[Cu(NH_3)_x]^+ \rightleftharpoons Cu^{+2} + x NH_3$ befindlichen Kationen viel weniger zum Zerfall in ihre Bestandtheile geneigt, viel complexer sein müssen, als die entsprechenden complexen Cupriionen $[Cu(NH_3)_4]^+$. Dieser Unterschied ist — neben der für den vorliegenden Fall schon oben erwähnten Wirkung der Complexheit der Kationen überhaupt — die Ursache dafür, dass in ammoniakalischer Lösung die Sauerstoffsalze der Cuprostufe in so viel höherer Concentration auftreten, als es in saurer oder neutraler Lösung möglich ist.

Die Concentration des Cuprosalzes in der in's Gleichgewicht getretenen Lösung No. 4 obiger Uebersicht ist gross genug, dass aus ihr eine Ammoniakverbindung des Cuprosulfats auskrystallisirt, welche bei mehrtägigem Stehen der genannten Lösung mit Kupferdrahtnetz und unter Luftabschluss in wohlausgebildeten, durchsichtigen und farblosen Prismen und Nadeln in reichlicher Menge sich abscheidet.

Benutzt man als Gefäss zur Reduction der durch Vermischen von 100 ccm 3-n-CuSO₄-Lösung mit 200 ccm Ammoniak vom spec. Gew. 0.91 hergestellten Cuprisalzlösung einen Kolben, welchen man mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschliesst, und führt durch die eine Bohrung ein kurzes Gaseinleitungsrohr, durch die andere ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes Heberrohr (deren äussere Enden natürlich während der Reduction geschlossen bleiben), so kann man, wenn die Krystalle sich nicht mehr merklich vermehren, durch Einleiten von Wasserstoff die Mutterlauge mittels des Heberrohres entfernen. Man lässt dann, um das stets in ammoniakalischen Cuprosalzlösungen in kleiner Menge auftretende Kupferhydroxydul zu entfernen, etwas starkes Ammoniak (spec. Gewicht 0.91) in den Kolben treten, hebert auch dieses ab und spült schliesslich in der gleichen

Weise die Krystalle mehrmals mit Alkohol ab, ehe man sie an die Luft bringt. Hier trocknet man sie gründlich und rasch zwischen Filtrirpapier und verschliesst sie alsbald in einem ganz trocknen Gefäss. Da beim Waschen mit Ammoniak sich auch bei völligem Luftabschluss stets etwas Cuprisalz in der die Krystalle umgebenden Lösung bildet, und dieses ebenso wie das Cuprosalz in Alkohol schwer löslich ist, so gelang es nicht, die Krystalle ohne einen hellblauen, Cuprisalz enthaltenden Ueberzug zu gewinnen. Diese Verunreinigung aber erwies sich als nicht so gross, dass sie die Analysenresultate wesentlich beeinflussen konnte.

Die Analyse zeigte, dass die Krystalle nach den der Formel



entsprechenden Verhältnissen zusammengesetzt sind. Das eine Molekül Wasser haben sie mit mehreren Cupriammoniaksalzen gemeinsam, z. B. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$ oder $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$.

Zur Ausführung der Analyse wurde die gewogene Probe des Salzes mit sulfatfreier Natronlauge destillirt; im Destillat wurde das Ammoniak titrimetrisch bestimmt; der Kolbeninhalt wurde filtrirt, aus dem Filtrat das SO_4 als BaSO_4 gefällt und gewogen, und der die Kupferoxyde enthaltende Filterrückstand gelöst und durch Elektrolyse seinem Kupfergehalt nach untersucht¹⁾.

Analyse I. 1.0356 g Sbst.: 0.2232 g NH_3 , 0.4258 g Cu und 0.7895 g BaSO_4 , entspr. 0.3247 g SO_4 .

Analyse II. 0.9284 g Sbst.: 0.2001 g NH_3 und 0.3818 g Cu.

Analyse III. 1.0410 g Sbst.: 0.7779 g BaSO_4 , entspr. 0.3199 g SO_4 .

Die Glühprobe zeigte einen beträchtlichen Wassergehalt des Salzes an.

$\text{Cu}_2\text{SO}_4, 4\text{NH}_3, 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 41.14, SO_4 31.05, NH_3 21.90, H_2O 5.82.

Gef. I. • 41.11, » 31.33, » 21.54, » —

Gef. II u. III. » 41.12, » 30.74, » 21.56, » —

Die Beständigkeit des Salzes ist eine geringe. In ganz trockenem Zustande konnten wir es bei gewöhnlicher Temperatur einige Wochen im zugeschmolzenen Rohr aufbewahren. Geringe Mengen von Feuchtigkeit aber veranlassen schon nach einem Tage, dass das Salz sich braun färbt unter Zerfall in Kupfer und eine Cuprerverbindung. Die entsprechende Umwandlung findet statt, wenn man versucht, dem Salz

¹⁾ Lässt man den wesentlich aus gelbem Kupferhydroxydul bestehenden Niederschlag unter der bei der voraufgegangenen Destillation stark concentrirten Natronlauge längere Zeit verweilen, so geht er unter Blaufärbung in Lösung und hinterlässt metallisches Kupfer. In Folge der Complexheit des in starker Natronlauge beständigen Cuprianions verschiebt sich trotz der neben CuOH sicher nur sehr kleinen Cu' -Concentration das Gleichgewicht $2\text{Cu}' \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu}''$ in natronalkalischer Lösung also stark nach rechts.

Ammoniak und Wasser zu entziehen, um das von diesen Bestandtheilen freie Cuprosulfat zu gewinnen. Bei etwa 100° im Strome von ganz trockenem Wasserstoff bis zur Gewichtsconstanz behandelt, verliert die Substanz an Gewicht etwa so viel, als dem Weggange von 3NH_3 entspräche; der Rückstand enthält noch Wasser und Ammoniak, erscheint aber jetzt tief braun gefärbt und giebt an Ammoniak Cuprisalz ab, während Kupfer zurückbleibt. Am schönsten tritt der Zerfall des Kupfersalzes in Kupfer und Cuprisalz hervor unter dem Einfluss verdünnter Schwefelsäure. Die Krystalle färben sich beim Uebergiessen mit dieser schön hellroth, indem sie sich mit metallischem Kupfer überziehen, während die ammoniakalische Lösung der Verbindung beim Eintragen in die Säure im ersten Augenblick eine klare Lösung giebt, welche aber alsbald unter Abscheidung rother Wolken metallischen Kupfers sich trübt. Dass das Reduktionsvermögen einer solchen Verbindung ausreicht, um Silber aus ammoniakalischer Lösung zu fällen, kann nicht Wunder nehmen.

Das hier beschriebene Verhalten der ammoniakalischen Lösungen des schwefelsauren Kupfers ist, wie hervorgehoben wurde, bedingt durch die Complexheit bzw. durch deren verschiedenen Grad bei den Kationen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$. Da das Verhalten dieser Ionen von den Anionen gewöhnlich kaum beeinflusst wird, so werden sich die bei den Sulfatlösungen beobachteten Erscheinungen mit anderen Kupfersalzen in ammoniakalischer Lösung im wesentlichen wiederholen.

Dass dies z. B. in Kupfercarbonat enthaltenden Lösungen eintritt, hat man stets Gelegenheit, bei Benutzung der Hempel'schen Kupferpipette¹⁾ zur Sauerstoffbestimmung in Gasgemischen zu beobachten. Diese wird mit Kupferdrahröllchen und einer Lösung von Ammoniak und Ammoniumcarbonat beschickt. Ist die Fällung frisch, so bleiben zunächst die durch die Absorption von Sauerstoff entstehenden Kupfersalzmengen fast völlig in der Cuprostufe, und die das Kupfer in der Pipette umgebende Lösung bleibt so gut wie farblos. In dem Maasse aber, als die Pipette immer weiter zur Sauerstoff-Absorption dient, wird ihr Inhalt durch Cuprerverbindungen immer tiefer blau und bleibt dies auch trotz Gegenwart von reichlichen Mengen von Kupfer. Dass daneben aber auch sehr viel Cuprosalz in der Lösung ist, erkennt man, wenn man einige Tropfen derselben in verdünnte Schwefelsäure fallen lässt, an der dabei auftretenden Ausfällung von metallischem Kupfer.

Auch verdünnte ammoniakalische Lösungen von Cuprichlorid oder Cuprinitrat werden von Kupfer bei Luftabschluss ganz oder fast

¹⁾ Gasanalytische Methoden, 3. Auflage, S. 142—144.

vollständig zu Cuprosalz reducirt, während concentrirtere Lösungen wiederum eine beträchtliche Cuprisalz-Concentration im Gleichgewicht behalten, bezw., wenn sie solche durch Erhitzen verloren haben, wiederherstellen. So gaben eine Cuprichlorid- und eine Cuprinitrat-Lösung, welche der in der obigen Uebersicht angeführten Lösung No. 3 äquivalent waren, bei Behandlung mit Kupfer im zugeschmolzenen Rohr Gleichgewichtslösungen, deren schwach blaue Farbe von der der entsprechenden Sulfatlösung nicht zu unterscheiden war. Verschieden ist allein die Einstellungsgeschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur; sie ist bei den Sulfatlösungen wesentlich kleiner als bei den beiden anderen. Eine der oben angeführten Sulfatlösung No. 4 äquivalente Chloridlösung bleibt im Gleichgewicht noch kräftig blau gefärbt, doch ist dann der Farbton der Chloridlösung deutlich heller als derjenige der Sulfatlösung, obgleich beide Lösungen ohne Reduction in allen Concentrationen gleiche Farbe zeigen.

Im Gegensatz zu der sehr grossen Mannigfaltigkeit, welche in saurer Lösung, in Folge der sehr verschiedenen Neigung der Säureanionen zur Complexbildung mit Cu^{++} bezw. Cu^+ , betreffs der Beständigkeit der Cuprosalze herrscht, ist also der Theorie gemäss in ammoniakalischer Lösung das Verhalten der Cuprosalze ein ziemlich einheitliches, und man kann hier diese bisher zum Theil nur wenig untersuchten Verbindungen in beträchtlicher Concentration und ohne allzu starkes Ueberwiegen der Cupristufe gewinnen. Es ist möglich, dass, ähnlich wie das Sulfat, auch andere Sauerstoffsalze der Cuproreihe sich in Gestalt ihrer Ammoniakverbindungen werden in krystallisirter Form abscheiden lassen, wenn man die dazu geeigneten Concentrationsbedingungen schafft. Wir haben vorläufig nach diesen nicht systematisch gesucht, sondern uns mit der Feststellung begnügt, dass auch eine Ammoniakverbindung des Kupferchlorürs krystallisirt zu erhalten ist, wenn man starke Kupferchloridlösung mit Ammoniak vom spec. Gew. 0.88 und mit Kupfer in Wechselwirkung bringt.

Dresden, im December 1906.
