

Das Hydrogel und das krystallinische Hydrat des Kupferoxyds.

Von

J. M. VAN BEMMELEN.

Mit zwei Figuren im Text.

SPRING und LUCION¹ haben neuerdings einige sehr wichtige Beobachtungen veröffentlicht über die Entwässerung des blauen gallertartigen Kupferoxyds (durch ein Alkali aus einer Lösung von CuSO_4 gefällt) unter dem Einflusse verdünnter Salzlösungen.

Sie machen dabei keine Mitteilung über einen Unterschied zwischen dem kolloidalen und dem krystallinischen Hydrat und legen also keinen Nachdruck darauf, daß sie mit einer Substanz im kolloidalen Zustande zu thun hätten, deren Wassergehalt zu einem großen Teil einen anderen Charakter als Hydratwasser hat. Sie finden die Zusammensetzung, wenn der Stoff sehr rasch von der Mutterlauge befreit und dann über Schwefelsäure getrocknet ist, der Formel $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechend. Aus der Geschwindigkeit der Dehydratation, die unter dem Einflusse der Wärme oder von Salzlösungen bei 30° und 45° stattfindet, leiten sie ab, daß der Stoff, wie er frisch aus der Lösung abgeschieden ist, die Zusammensetzung $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besitzen muß und also als eine gewöhnliche chemische Verbindung zwischen 1 Mol. CuO und 2 Mol. H_2O zu betrachten ist. Durch Stehen unter reinem Wasser sollte diese bald übergehen in $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und beständiger werden.

Nach meiner Ansicht ist dagegen zu erwarten, 1. daß das frisch gefällte kolloidale Kupferoxyd (das Hydrogel) eine große Menge Wasser absorbiert hält, wie ich das für die Kieselsäure und andere Oxyde im kolloidalen Zustande gezeigt habe, welches Wasser kein chemisch gebundenes Hydratwasser ist, sondern Imbibitions- und Absorptionswasser; 2. daß es beim Stehen unter Wasser und beim Trocknen allmähliche Modifikationen erleidet; 3. daß diese kolloidale Substanz sich in seinem Verhalten von dem krystallinischen Hydrat unterscheidet.

Daß der Wassergehalt von Oxyden oder Oxydhydraten im kolloidalen Zustande (Hydrogels von GRAHAM) abhängig ist:

¹ Diese Zeitschr. [1892] 2, 195.

1. von der Dampfspannung des Mediums, womit sie sich in Gleichgewicht gestellt haben,
 2. von der Temperatur,
 3. von den Modifikationen, die das Kolloid erlitten hat, —
- und dafs diese Eigenschaften aufgehoben werden, wenn das Kolloid in krystallinisches Hydrat übergeht (wie z. B. das Beryll-oxyd, das Aluminiumoxyd, das Eisenoxyd), habe ich andernorts entwickelt.¹ Es war mir darum von Interesse, diese Verhältnisse auch beim Kupferoxyd zu untersuchen.² Dem Arbeitsfelde der Herren SPRING und LUCION wünsche ich damit keinen Einbruch zu thun.

I. Ältere Angaben.

Das blaue kolloidale Kupferoxyd modifiziert sich sehr leicht unter Wasser bei Anwesenheit von Alkalien und Salzlösungen und verliert sein Wasser gröfstenteils, wenn es unter reinem Wasser erwärmt wird, wobei es eine Farbenreihe von grün, braun, schwarz durchläuft. SCHAFFNER,³ HARMS⁴ und jetzt ausführlicher und genauer SPRING und LUCION, haben nachgewiesen, dafs es beständiger wird (seine blaue Farbe behält), wenn es unter 18° bereitet ist und so rasch wie möglich von der Mutterlauge befreit wird, und dafs auch ein längeres Stehen unter Wasser es beständiger macht.

Das krystallinische Hydrat dagegen ist viel beständiger. Es wird mehrmals erwähnt. BECQUEREL⁵ und BÖTTGER⁶ haben eine in Nadeln krystallisierende Substanz bekommen. Ihre Bereitungsweisen sind derselben Art. BECQUEREL bereitete es aus basischem, krystallinischem Nitrat (durch Einwirkung von CaCO_3 auf Kupfernitratlösung gebildet), welches durch Digerieren mit Kalilösung in das Hydrat übergeht, ohne die Krystallform zu verlieren; die Krystalle behalten dabei ihre Durchsichtigkeit. BÖTTGER bereitete ein basisches krystallinisches Kupfersulfat durch Eintröpfeln von Ammoniak in die siedende

¹ Eine kurze Mitteilung dieser Untersuchung erschien im *Sitzungsber. der kgl. Akad. d. Wissensch. zu Amsterdam*, 28. Januar 1893.

² Kolloidales $\text{SiO}_2, \text{MnO}_2, \text{SnO}_2$. — *Ber.* [1880] **13**, 1467. — Über die Kolloide und ihren Wassergehalt. Die Kolloide von $\text{SiO}_2, \text{AlO}_2, \text{SnO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3$. *Rec. Ch. des Pays-Bas* [1888] **7**, 1—119. — Die Kieselsäure. *Sitzungsber. d. kgl. Akad. d. Wissensch.* Amsterdam 1892. S. 67. — Das kolloidale wasserhaltige Eisenoxyd und das krystallinische Hydrat. *Journ. pr. Chem.* [1892] **46**, 497.

³ *Ann. Chem. Pharm.* **51**, 168. — ⁴ *Arch. de Pharm.* [2] **89**, 35.

⁵ *Compt. rend.* [1852] **34**, 573. — ⁶ *Jahresb.* [1858] 198.

Lösung von CuSO_4 und digeriert diese mit Kalilösung, wodurch er ebenso durchsichtige Krystalle des Hydrats bekam. PÉLIGOT¹ bildet aus Kupfer, konzentriertem Ammoniak und Luftsauerstoff, Eindampfen der Lösung und Vermischen mit Alkohol Krystalle eines basischen Nitrats, $\text{CuO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, deren wässrige Lösung beim Verdünnen mit Wasser krystallinisches Kupferoxydhydrat absetzt. Derselbe, aber nichtkrystallinische Körper wird aus den ammoniakalischen Lösungen von CuSO_4 und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ erhalten.² BECQUEREL, BÖTTGER und PÉLIGOT erwähnen, daß dieses rein blaue, krystallinische Hydrat viel dauerhafter ist, als das gelatinös gefällte, weil es unter Wasser die Siedehitze ertragen kann, und daß es die Zusammensetzung $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ besitzt. Nur PÉLIGOT teilt eine Analysenzahl von 81—81.5% mit, berechnet 81.6% CuO.

II. Das Hydrogel des Kupferoxyds.

Es wurde nach SPRING und LUCION in kleinen Mengen aus verdünnter CuSO_4 -Lösung (1 l Flüssigkeit) mit verdünntem Natron oder Alkali (1 l) bereitet. Das Kolloid frei von Schwefelsäure zu erhalten, ist nicht leicht, wenn nicht ein kleiner Überschufs von Alkali anwesend ist. Das Produkt muß immer auf Schwefelsäure sorgfältig untersucht werden, denn das Hydrogel absorbiert dieses (wie andere Salze und Alkalien, wenn sie in Lösung sind), und um so stärker, je nachdem die absorbierte Menge geringer ist.³ Wenn das Waschwasser schon nicht mehr merkbar auf SO_3 reagiert, so ist die Substanz noch sulfathaltig. Große Mengen Wasser sind darum zum Auswaschen nötig. Das wiederholte Dekantieren und Absetzenlassen kostet zu viel Zeit, auch wenn die Menge der erhaltenen Substanz nur 1 g beträgt, so daß die Farbenänderung (blaugrün, grün) nicht ganz vermieden wird. Es gelang am besten, einen bleibend blauen Niederschlag zu erhalten, wenn die Masse gleich auf ein Koliertuch gebracht wurde (ohne Papierfilter), so daß das Wasser schnell durchlief, dann wieder mit einem Spatel von dem Tuche genommen, mit viel Wasser (2 l) verteilt u. s. w. wurde, bis die Reaktion auf Schwefelsäure in der Substanz nachlief. Auf

¹ *Compt. rend.* [1861] **53**, 209.

² LÖWE (*Jahresber.* [1858] 198) und PALMSTEDT (*Arch. de Pharm.* [1857] **89**, 35) erwähnen, daß das aus einer ammoniakalischen Lösung von CuO oder CuCO_3 durch Kali abgeschiedene Hydrat dauerhaft ist.

³ Siehe meine Abhandlungen über die Absorptionsverbindungen der Kolloide mit Säuren, Basen, Salzen. *Journ. pr. Chemie* [1881], **23**, 324—349 und 379—396, u. *Landwirtsch. Vers. Stat.* [1888] **25**, 69—136.

diese Weise gelang es, eine Menge von 1.5 g (als $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ berechnet) innerhalb einer Stunde rein zu waschen. Sie wurde dann zwischen porösen Platten ein bis zwei Stunden geprefst, wonach sie noch etwa 20 H_2O enthielt, und in Untersuchung genommen. Die Temperatur wurde bei der Bereitung unter 15° gehalten.

Dieses Präparat blieb rein blau, auch wenn es unter Wasser einige Tage verblieb, bei der Temperatur des Zimmers im Dunkeln oder im Taglichte (*a* in Tabelle I). Es enthielt nur eine Spur SO_3 , hatte jedoch etwas Kohlensäure angezogen. Es wurde sowohl dieses Präparat analysiert, wie auch ein dunkelblaues (*b*) und Präparate (*c, d, e*) die schon mehr oder weniger ihre Farbe geändert hatten, weil das Auswaschen zu lange gedauert hatte.

Tabelle I.

	Farbe des Hydrogels vor dem Trockenwerden	Farbe nach dem Trockenwerden	Zusammensetzung Schwefelsäure — trocken bei $\pm 15^\circ$.				Wassergehalt nach Erhitzung im trockenen und kohlenstofffreien Luftstromen (Mol. H_2O)	
			In Molekülen				bei 75°	bei 100°
			CuO	H_2O	CO_2	SO_3	Mol. H_2O	Mol. H_2O
a.	himmelblau	blau	1	1.09	0.12	0.007	—	0.91 (grün)
b.	dunkelblau	blaugrün	1	1.01	0.11	0.03	0,9	0.86 (grün)
c.	grün	dunkler	1	1.05	0.13	0.007	0,96	0.91
d.	schmutzig grün	dunkler	1	1.08	0.13	0.023	—	0.9
e.	dunkelgrün	dunkler	1	1.02	0.10	0.033	—	0.83

Bei 15° , und wenn die Konzentration der Gasphase über der Substanz Null ist (Dampfspannung = 0), hat die Substanz eine Zusammensetzung, die der Formel $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ annähernd entspricht. Man bedenke dabei, daß die starke Hygroskopizität und der Kohlensäuregehalt eine Unsicherheit von einigen Hundertel eines Moleküls H_2O in der Analyse hervorbringt.¹

Die Farbenänderung von b, c, d, e hat noch keinen bedeutenden Einfluß gehabt auf die Zusammensetzung, welche die Substanz bei 15° im trockenen Raume erhält. Die blaue Substanz a wurde erst grün bei Erwärmung auf 100° . Unter 100° fingen schon alle an, sich zu zersetzen. Die Substanz, die durch zweitägiges Stehen bei $\pm 15^\circ$ unter der Mutterlauge schwarz geworden war, hatte viel Wasser verloren; ihre Zusammensetzung fand ich . . .

bei 15° schwefelsäuretrocken $\text{CuO} \cdot 0,3 \text{ H}_2\text{O}$

bei 100° „ $\text{CuO} \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$

¹ $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ enthält 18.44% H_2O . $1/10$ Mol. Wasser mehr entspricht 19.92% H_2O . Bei den Berechnungen ist das Atomgewicht des Kupfers von RICHARDS zu Grunde gelegt.

Sie hat also nach zwei Tagen ungefähr dieselbe Zusammensetzung erhalten, wie durch die Erhitzung bei 100° unter reinem Wasser, wofür früher 0.3 bis 0.2 H₂O gefunden wurde. Es ist eigentümlich, daß diese Substanz noch im höchst fein verteilten Zustande vorkommt, denn nach dem Auswaschen bleibt sie im Wasser suspendiert.

Die blaue, frisch gefällte Substanz ist eine dicke Gallerte, ein Hydrogel, das viel Wasser absorbiert hält. Nach ihrer Bereitung (siehe S. 468), als a noch etwa ± 20 Mol. H₂O enthielt, wurde sie eine kurze Zeit in einer kohlensäurefreien Atmosphäre zum Trocknen hingestellt, bis ihr Wassergehalt auf ± 12 Mol. H₂O gesunken war, und dann aufeinander folgend über Schwefelsäuren mit zunehmender Konzentration gestellt, bis sie jedesmal damit ins Gleichgewicht gekommen war, d. h. bis die Gewichtsabnahme in 24 Stunden verschwindend klein wurde. Die Konzentrationen der Gasphase entsprechen dann den Dampfspannungen der verdünnten Schwefelsäure, die in der Tabelle II angegeben und den Bestimmungen von REGNAULT entnommen sind.¹ Die Konzentrationen der festen Phase (= der Wassergehalt des Kolloids) wurden aus der Analyse der Substanz abgeleitet, nachdem sie mit konzentrierter Schwefelsäure sich ins Gleichgewicht gestellt hatte.

Tabelle II.

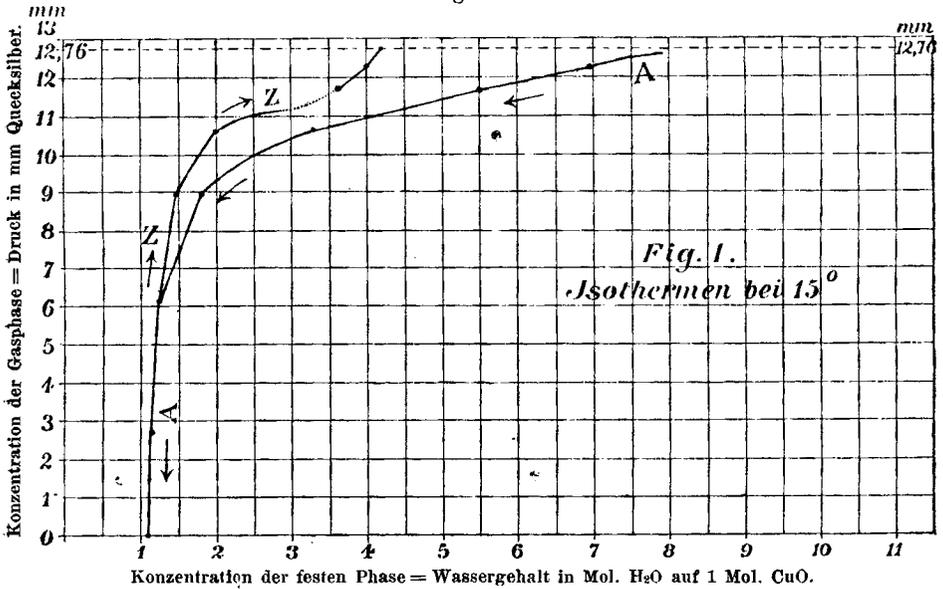
Initiale Zusammensetzung		± 20H ₂ O	7.4 H ₂ O	3H ₂ O	4.8 H ₂ O	5H ₂ O
Stärke der Schwefelsäure	Dampfspannung dieser Schwefelsäure auf 15° — mm Quecksilb.	Wassergehalt in Molek. H ₂ O				
		a Blau bleibt Blau	b Dunkelblau wird Blaugrün	c Grün	d schmutzig Grün	e dunkel schmutzig Grün
74	± 12.28	± 7	± 4	—	—	—
36	± 11.65	± 5.5	± 3.6	—	—	—
17	10.674	3.3	1.9	2.8	—	2.7 ⁵
11	8.995	1.8	1.5	1.7	—	—
7	6.194	1.3 ³	1.3	1.2 ⁷	1.7 ⁵	1.3 ⁵
4	2.674	1.2 ³	1.2 ²	—	1.2 ⁵	1.2 ³
0.25	0.0	1.0 ⁰	1.0 ⁰	1.0	1.0 ⁵	1.0 ²

¹ Die Dampfspannung für Schwefelsäure mit 36 und mit 74 Mol. H₂O habe ich durch Extrapolieren berechnet.

Für a wurde noch bestimmt, wieviel Wasser die über konzentrierter Schwefelsäure entwässerte Substanz bei denselben Konzentrationen der Gasphase wieder aufnahm. Die Entwässerung und die Wiederaufnahme von Wasser sind durch die Pfeilchen \Downarrow und \Uparrow angedeutet.

Die Zahlen von a sind auf der Figur 1 graphisch dargestellt. (Kurve A \Downarrow , Kurve Z \Uparrow .)

Figur 1.



Eine Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit von a nach der Pressung zwischen den porösen Platten über Schwefelsäure lehrte, daß eine Menge von 3.5 g, die noch ± 21 Mol. H₂O enthielt, die ersten ± 14 Mol. mit fast konstanter Geschwindigkeit verlor in 40 Stunden. Dann nahm die Geschwindigkeit ab, um so mehr, je nachdem der Gehalt geringer wurde.

Das Hydrogel des Kupferoxyds verhält sich wie eine Niederschlagsmembran; es hält eine sehr große Menge Wasser eingeschlossen, das mit fast konstanter Geschwindigkeit verdampft, und dessen Dampfspannung von der des Wassers nicht merkbar verschieden ist. Bei einem Gehalt von 8H₂O macht sich das Imbibitionswasser oder Absorptionswasser schon bemerkbar. Das Verhältnis zwischen der Konzentration der Gasphase und der Konzentration des Hydrogels wird durch eine stetig gekrümmte Kurve dargestellt.

Es kommt darin kein Sprung vor, der auf das Bestehen eines Hydrats $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hinweist. Aus dem Gange der Entwässerung muß man also ableiten, daß alle Teile zugleich in jedem Augenblicke dieselbe Menge Wasser verlieren (wie bei Verdampfung von Gasen aus Lösungen oder festen Stoffen, die diese absorbiert halten) und nicht, daß ein fortwährend sich änderndes Gemisch von zwei chemischen Hydraten, z. B. Molekel $\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und Molekel $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, später von $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsteht. Denn wäre das der Fall, dann müßte das erste Gemisch, das ein vollständig heterogenes Gleichgewichtssystem darstellen würde (2 Stoffe und 3 Phasen)¹, eine konstante Dampfspannung zeigen, bis wieder alle Molekel $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verschwunden wären. Bei diesen Erscheinungen würde man die Annahme von chemischen Hydraten nur durch die Hypothese retten können, daß eine Reihe davon miteinander eine „feste Lösung“ bildete. Damit ist jedoch wenig gesagt, denn das absorbierte Wasser kann ja schon in diesem Hydrogel als Wasser in „fester Lösung“ betrachtet werden.

Wohl ergibt sich, daß das Wasser, von $\pm 2\text{H}_2\text{O}$ an, stärker gebunden ist, weil die Krümmung der Kurve an dieser Stelle bedeutend zunimmt und die Kurve dann bis $1\text{H}_2\text{O}$ eine geringere Krümmung besitzt.

Wenn das Hydrogel über Schwefelsäure ungefähr die Zusammensetzung $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bekommen hat, dann absorbiert es nur einen Teil des Wassers, welchen er vor seiner Entwässerung gebunden hielt, wieder zurück; und dieses ist schwächer gebunden, je nachdem mehr absorbiert wird. (Die Kurve Z in Figur 1.) Von $\pm 1\text{H}_2\text{O}$ bis $\pm 1.4\text{H}_2\text{O}$ wird das Wasser so stark wie früher (vor der Entwässerung) gebunden; danach nimmt die Dampfspannung im Vergleich mit A bei demselben Wassergehalte zu. Die übrige Menge Wasser, von $\pm 2\text{H}_2\text{O}$ bis $\pm 4\text{H}_2\text{O}$, ist nur als schwach gebundenes Absorptions- oder Imbibitionswasser zu betrachten. Der Knick in der Kurve Z beweist deutlicher als bei der Kurve A, daß dieses Wasser eine andere Bedeutung hat, als das Absorptionswasser zwischen ± 1 und $\pm 2\text{H}_2\text{O}$.

Der Entwässerungsprozess ist also nur teilweise umkehrbar.

Das Hydrogel hat nach dem Wasserverluste oder besser gesagt, während es Wasser verlor, sich in seinem Molekularbau modifiziert, so daß das Absorptionsvermögen verringert ist.

¹ BAKHUIS BOOZEBOM, *Zeitschr. phys. Chem.* (1888) **2**, 471.

Wo die Grenzen liegen zwischen Absorptionswasser, Imbibitionswasser und eingeschlossenem Wasser läßt sich nicht genau angeben. Die Übergänge sind dafür zu stetig. Unter $\pm 1\text{H}_2\text{O}$ fängt das chemisch(?) gebundene Wasser an (wenn man den Stoff verfolgt, bei abnehmendem Wassergehalt, also von $>7\text{H}_2\text{O}$ bis $\pm 1\text{H}_2\text{O}$), jedoch nicht scharf genug, um eine chemische Verbindung $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ scharf zu unterscheiden. Bei einer höheren Temperatur wird die Isotherme einen rascheren Verlauf als bei 15° zeigen. Doch müssen die Entwässerungen der Kolloide bei höheren Temperaturen eingehender studiert werden.

Dieses Verhalten stimmt im allgemeinen mit meinen (mehr ausführlichen) Beobachtungen über das Hydrogel der Kieselsäure überein. In Bezug auf diese Beobachtungen und die daran geknüpften theoretischen Betrachtungen verweise ich auf eine Abhandlung, die in Kürze erscheinen wird.

Die durch Koagulation aus Lösungen abgeschiedenen Kolloide erleiden Modifikationen in ihrem Bau, sei es durch längeres Verweilen unter Wasser (so z. B. auch das Hydrogel von Fe_2O_3 , Al_2O_3 u. s. w.), sei es durch Eintrocknen, durch Erwärmen, durch Einwirkung verschiedener Agentien (Säuren, Basen, Salze) und damit ändert sich ihr Absorptionsvermögen, wie ich das für verschiedene Hydrogele früher gezeigt habe. Das Hydrogel des Kupferoxyds, wenn es trocken geworden ist zu $\text{CuO} \pm 1\text{H}_2\text{O}$, hat an Absorptionsvermögen eingebüßt. Es absorbiert eine Menge Wasser von ± 1 Mol. H_2O mit abnehmender Stärke und weiter noch mehr Wasser mit noch stärker abnehmender Kraft, bis es im ganzen reichlich 4 Mol. H_2O bei 15° enthält.

III. Das krystallinische Hydrat.

Das krystallinische Hydrat ist viel beständiger als das Kolloid, wie aus den folgenden Versuchen erhellt.

Nach BECQUEREL (A) oder nach BÖTTGER (B) bereitet (siehe S. 467), war es mikrokristallinisch, ertrug Siedehitze sowohl unter Wasser als bei 100° ; die Farbe blieb blau. In einer Kalilösung war es beständig. Es ließ sich leicht auswaschen und vom anhängenden Wasser befreien. Die Analyse ergab mir für die schwefelsäuretrockene Substanz:

Bereitet	I	II	I	II
	schwefelsäure- trocken, Glühverlust gefunden	Bei 100° getrocknet	Der Formel entsprechend	Der Formel entsprechend
A. Nach BECQUEREI	21.6 %	19.4 %	CuO.1.23 H ₂ O	CuO.1.07 H ₂ O
B. Nach BÖTTGER..	20.2 %	19.6 %	CuO.1.12 H ₂ O	CuO.1.08 H ₂ O
C. Nach PÉLIGOT ..	20 bis 18.5 % ¹		CuO.1.1 H ₂ O bis CuO.1.0 H ₂ O	

Für CuO, H₂O wird berechnet: 18.44 % H₂O.

Beide Substanzen waren noch etwas hygroskopisch.

Bei einer Wasserdampf- spannung von	Aufgenommenes Wasser bei 15°	
	Nach BECQUEREI bereitet	Nach BÖTTGER bereitet
9.0 mm	0.3 Molek. H ₂ O	0.2 Molek. H ₂ O
10.64 „	0.0 ² „	
± 11.65 „	0.0 ¹ „	
± 12.2 „	0.0 ² „	
12.76 „ gesättigter Dampf	0.0 ⁴ „	
Summe 0.4 Molek. H ₂ O.		

Die Verbindung CuO H₂O war also noch nicht ganz rein erhalten; vielleicht enthielt sie noch etwas amorphe Substanz. Auf Schwefelsäure (B), oder auf Salpetersäure (A) reagierte sie nicht.

Das aus siedender Kupfernitratlösung durch Ammoniak bereitete basische Nitrat (BÖTTGER benutzte Kupfersulfat), war ebenso mikrokristallinisch und wurde durch Kalilösung in ein blaues Hydrat (A) umgesetzt, das unter siedendem Wasser seine blaue Farbe bewahrte.

D. Eine Lösung von Kupfernitrat und Natriumacetat setzte beim Sieden ein grünes basisches Nitrat ab, das ganz aus mikroskopischen Krystallen (schiefe, viereckige Platten) bestand, die sich in verdünntem Kali zum blauen Hydrat umsetzten, welches in siedendem Wasser beständig war.

Unter dem Mikroskope amorph aussehende und blaue Hydrate wurden noch erhalten:

¹ Analysenzahlen von PÉLIGOT.

E. Aus verdünnter CuSO_4 -Lösung, schwachem Übermaß von NH_3 , und verdünntem Kali. Flockiger Niederschlag.

F. Aus verdünnter Lösung von $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ und verdünntem Kali. Voluminöser Niederschlag.

G. Aus verdünnter Lösung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, schwachem Überschuß von NH_3 , und verdünntem Kali.

H. Wie G., jedoch ohne Kali; starke Verdünnung. Niederschlag nicht so flockig, wie von E und F.

I. Kupfer mit Ammoniaklösung in der Luft. Die erhaltene Lösung mit viel Wasser verdünnt. Es setzte sich ein schön blauer Niederschlag ab.

Unter siedendem Wasser erhielten sich E. F. unverändert, G. änderte seine Farbe wenig, H. mehr, I. am meisten. Daraus läßt sich ableiten, daß bei allen diesen Bildungen, wobei das Hydrat sich amorph abscheidet, schon eine Substanz von größerer Beständigkeit (als das Hydrogel) erhalten wird, und daß eben die Wirkung des Kalis auf das basische Salz in Lösung der wichtigste Faktor ist. Denn eben E, F, G sind, wie A, B und D sehr beständig. Das stimmt damit, daß in vielen Fällen krystallinische Hydrate statt kolloidaler aus einer kalischen Lösung oder Kaliverbindung erhalten sind, wie von BeO ,¹ Al_2O_3 ,² Fe_2O_3 ,³ u. s. w.

Ich erwähne dabei als vorläufige Mitteilung, daß ich bei der wiederholten Bereitung des kolloidalen Oxydes einzelne Male beobachtet habe, wenn die ausgewaschene Substanz unter Wasser verweilte, daß sie Teilchen enthielt, die, durch auffallendes Sonnenlicht beschienen, wie Krystalle glänzten. Unter dem Mikroskope war dann eine nicht unbedeutende Menge Krystalle wahrzunehmen, gekreuzte Nadeln oder in Grüppchen vereinigt (rhombisch?) und sehr dünne, hexagonale Platten. In der ersten Zeit beobachtete ich eine Zunahme derselben, später nicht mehr.

In einem Präparate, das innerhalb einer Stunde bereitet war und noch etwas SO_3 enthielt, bildeten sich keine Krystalle; auch entstanden diese nicht, wenn die unter Wasser verweilende Substanz der Einwirkung der Kohlensäure ausgesetzt wurde. Es entstand amorphes Karbonat. Die obigen Krystalle waren also kein Kupferkarbonat. Ich bin noch nicht im stande, zu entscheiden, unter welchen Umständen diese Krystalle entstehen, und welche Zusammensetzung sie besitzen.

¹ *Journ. pr. Chem.* (1882) **26**, 227.

² *Rec. trav. chim.* (1888) **7**, 82.

³ *Journ. pr. Chem.* (1892) **46**, 499.

IV. Das Vermögen der kolloidalen Substanz und des krystallinischen Hydrats, Salze zu zersetzen.

Das Hydrogel des Kupferoxyds zersetzt in gewissem Maße Salzlösungen und spielt dabei die Rolle einer Base, die zuerst TOMMASI und jetzt eingehender SPRING und LUCION angezeigt haben. Selbst von KCl wird eine geringe Menge zersetzt, besser von KBr, und namentlich von KJ. Bromkalium bildet dabei nach SPRING und LUCION $\text{Cu}_2\text{Br}_2 \cdot \text{CuO}$, unter Reduktion. Sauerstoff wird frei und bildet vorübergehend K_2O_2 und daraus H_2O_2 . Ebenso bildet sich $\text{Cu}_2\text{J}_2 \cdot \text{CuO}$, und basische Salze von BaCl_2 und ZnCl_2 . Ich habe früher eine analoge Zersetzung von KCl, KNO_3 , K_2SO_4 durch das rote kolloidale Manganperoxyd (nach FRÉMY bereitet) beobachtet und numerisch untersucht¹ und fand diese Wirkung für schwarzes Manganperoxyd (aus einer MnO-Lösung durch Chlor gebildet) viel schwächer. Kali wird absorbiert und Säure frei gemacht.

Das Zersetzungsvermögen hängt also vom Molekularbau des Kolloids (resp. amorpher Substanz) ab. Es steht damit im Einklang, daß das kolloidale Kupferoxyd nach den Versuchen von SPRING und LUCION um so rascher die Erscheinung hervorbringt, je nachdem es frisch abgeschieden ist. Es ist dagegen zu erwarten, daß das krystallinische und auch das körnig abgeschiedene Hydrat dieses Vermögen nicht, oder nur viel schwächer besitzt. Einige vorläufige Versuche, wobei Hydrat *B* (BECQUEREL), *H* und *D* während vier Tagen (von 24 Stunden) bei 30° und bei 45° mit 10%iger Lösung von KBr und von KJ digeriert wurden, bestätigten diese Vermutung, besonders für KBr. In dieser Lösung, bei 30° und bei 45°, blieb *B* blau, und enthielt kein Brom; ebenso *H* bei 30°; *D* wird etwas grünlich und enthielt bei 30° nach vier Tagen eine Spur Brom, bei 45° etwas mehr. Eine 10%ige Lösung von Jodkalium blieb nicht ganz unzersetzt. Nach einer dreitägigen Behandlung bei 30° und bei 45° gelangte eine geringe Menge Jod und Kupferjodür in Lösung, namentlich bei *D* und *H*. *B* behielt seine blaue Farbe bei 30° und änderte diese wenig bei 45°; es enthielt dementsprechend (etwas deutlicher bei 45°) nur eine sehr geringe Menge Jod. Dagegen werden *D* und noch mehr *H* grünlich und enthielten dann auch eine kleine Menge Jod.

Das Hydrogel des Kupferoxyds ist also viel reaktionsfähiger auf Salze in Lösung, als das krystallinische. Im Zusammenhang mit der entwässernden Einwirkung der Salze auf das Hydrogel und mit

¹ Journ. pr. Chem. [1881] 23, 343—346.

dem Absorptionsvermögen desselben scheint mir diese Eigenschaft von Interesse. Wie andere Kolloide¹ absorbiert es gelöste Substanzen (Alkalien, Salze) derart, daß seine Konzentration an dieser Substanz größer wird, als die Konzentration der Lösung.² Nur allmählich wird das absorbierte Salz oder Alkali durch Auswaschen entfernt. Dieses Absorptionsvermögen nimmt ab, wenn das frische Hydrogel durch Stehen unter Wasser oder durch Trocknen modifiziert wird. Die krystallinischen Hydrate lassen sich viel leichter auswaschen, als die entsprechenden Kolloide; sie haben dieses Absorptionsvermögen nicht,³ oder nur in geringem Maße; dasselbe gilt vom krystallinischen Kupferoxydhydrat. Die Frage thut sich daher auf, ob es nicht vielleicht dieses, im Hydrogel absorbierte Alkali oder Salz ist, das die Entwässerung einleitet, wobei es sich oft (wie KBr.KJ u. s. w.) mit dem Kupferoxyd umsetzt.

Ist die Verbindung von CuO mit H₂O eine stärkere — eine chemische — Verbindung geworden, dann sind diese Wirkungen sehr geschwächt, oder ganz aufgehoben.

Die Zersetzung des Kaliumsulfats, -nitrats, -chlorids durch das rote kolloidale Manganperoxyd ist ein umkehrbares Prozeß, und hängt das zu erreichende Gleichgewicht von den Konzentrationen des MnO₂ und der Lösung an Kali ab.⁴ Beim Hydrogel des Kupferoxyds kann das nur der Fall sein, wenn die chemische Reaktion nur in der Freiwerdung der Base und Absorption der Säure besteht, dagegen nicht, wenn dabei Reduktion des CuO, oder ganze Entwässerung des Kupferoxyds stattfindet.

VI. Vergleichung mit SPRINGS und LUCIONS Versuchen.

Ich will jetzt versuchen, den Zusammenhang zwischen SPRINGS und LUCIONS Versuchen und den meinigen herauszufinden.

Die letzteren betreffen das frische Hydrogel, das allmählich bei 15° Wasser verliert, indem es hintereinander einer abnehmenden Konzentration der Gasphase ausgesetzt wird. In dieser langen Zeit

¹ Siehe über die Allgemeinheit dieser Erscheinung, über die dabei obwaltenden Gesetze und über die Absorptionsverbindungen. *Journ. pr. Chem.* [1881] **23**, 324 und *Landwirtsch. Vers. St.* [1889] **35**, 69—136.

² Man bemerkt das gleich beim Auswaschen des aus CuSO₄ gefällten Hydrogels, wenn man Mutterlauge und Substanz wiederholt auf ihren Gehalt an schwefelsaurem Salz prüft.

³ Wie ich für die krystallinischen Hydrate Al₂O₃.H₂O und BeO.H₂O bewiesen habe.

⁴ *Zeitschr. V. St.* **35**, 98.

kann es Modifikationen erleiden, und darum darf gar nicht behauptet werden, daß die große Zahl der Wassermoleküle des Hydrogels aus verschiedenen Teilen besteht, wovon ursprünglich jeder mit verschiedener Stärke gebunden ist. Es ist möglich, daß die stärkere Bindung allmählich entsteht, je nachdem mehr Wasser austritt, und daß eben darum der Prozeß nur zum Teil — und daher nicht im wahren Sinne des Wortes — umkehrbar ist. Denn das wieder absorbierte Wasser wird nur durch einen kleinen Teil mit derselben Kraft wie früher gebunden. Das übrige, dessen Menge geringer ist, als ursprünglich der Fall war, wird viel schwächer gebunden.

Diese Auffassung wird durch S. und L.'s Versuche über die Entwässerung gestützt, bei welchen Versuchen das Hydrogel unter Wasser bleibt und die Gasphase also immer das Maximum der Konzentration behält. Auch unter diesen Umständen wird das Band zwischen Oxyd und Wasser allmählich verstärkt, denn, wenn es bis 14 Tagen bei 15° unter Wasser alt geworden ist, ist es je nach seinem Alter: 1. widerstandsfähiger geworden, bei 15°, gegen die entwässernde Wirkung von Alkalisulfat, 2. widerstandsfähiger geworden bei Erhöhung der Temperatur (30°, 45°). Die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt zu. Je nach seinem Alter (1 Stunde bis 14 Tage) kann es bei 30° während einer Zeit von <21 bis <72¹ Stunden eine Temperatur von 30° vertragen — ebenso von 45° während einer Zeit von ungefähr 15² bis <25 Stunden —, bevor das letzte Molekül Wasser (also von CuO.H₂O) angegriffen wird. Das letztere kann man auch auf diese Weise ausdrücken: bevor es bei einer Dampfspannung = Null und bei 15° weniger als 1 Mol. H₂O festhält.

Das Wasser wird also durch das Stehen unter Wasser stärker gebunden, und damit stimmt meine Beobachtung überein, daß auch beim langsamen Abnehmen des Wassergehaltes die Bindung allmählich stärker wird und zwar schließlicly viel stärker; denn, wenn das Hydrogel trocken geworden über Schwefelsäure und ± 1 H₂O enthielt, verlor es bei 100° nur wenig Wasser in der ersten Stunde und in den zwei folgenden Stunden fast nichts mehr.

S. und L. legen auf diese Verstärkung weniger den Nachdruck, als darauf, daß die ursprüngliche Zusammensetzung des Hydrats aus diesem Entwässerungsgange abgeleitet werden kann. Sie nehmen

¹ Zwischen 45 und 72 Stunden. — ² Alter: 3 bis 24 Stunden.

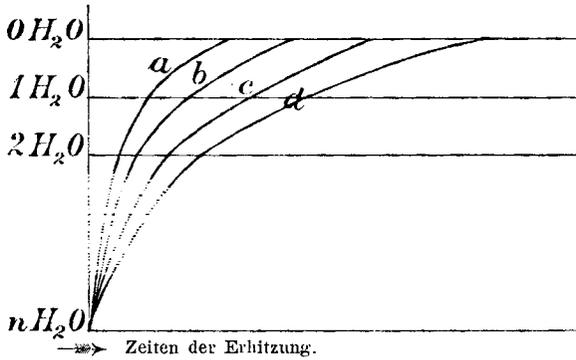
die Formel $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ an, also eines chemischen Hydrats. Ihr Grund dafür ist dieser: Nur unter dieser Annahme kann eine Geschwindigkeit der Zersetzung der eine Stunde alten Substanz bei 35° und bei 45° berechnet werden, die mit der Zeit und also auch mit der abnehmenden Masse des Hydrats abnimmt —, wie allein rationell ist. Wohl ist diese berechnete Geschwindigkeit gröfser, als aus der Formel $\frac{dq}{dt} = k(A - x)$ berechnet wird, doch läfst sich nach ihnen annehmen, dafs eine katalytisch beschleunigende Wirkung die Ursache davon ist.

Eine Erklärung des wichtigen Faktums, dafs die Zersetzung des letzten Moleküls bei Temperaturen über 15° um so später anfängt, je nachdem das Hydrogel länger unter Wasser gestanden hat, haben S. und L. nicht gegeben.¹

Es scheint mir, dafs der Gang der Entwässerung des Hydrogels nicht eine so einfache Erscheinung ist und nicht einen solchen Charakter hat, als nötig wäre, um daraus abzuleiten, dafs ein wirkliches Hydrat $\text{CuO} \cdot 2\text{HO}$ im Anfang anwesend sei, und dafs beim Erhitzen der frischen Substanz auf 30° oder höher die erste Zeit dazu sollte benutzt werden, um das zweite Molekül frei zu machen, und dafs in der folgenden Zeit das erste Molekül angegriffen würde. Das Hydrogel enthält eine Menge Wassermolekel, und obgleich es sich mir ergeben hat: 1. dafs die meisten davon sehr schwach gebunden und also mit grofser Geschwindigkeit bei 30° frei gemacht werden können; 2. dafs das zweite stärker gebunden ist, oder gebunden wird (bei dem Verlieren des Wassers, wie die Kurve A anzeigt), so kommt doch die Annahme der ursprünglichen Zusammensetzung $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mir unannehmbar vor. Aus allen Beobachtungen erhellt, dafs das Band ein stärkeres wird, nachdem das Hydrogel länger unter Wasser gestanden hat, oder nachdem der Wassergehalt sich verringert. Darum fragt es sich, ob — wenn man die Entwässerung bei Temperaturen zwischen 15° und 50° von Anfang an genau untersuchte — nicht vielleicht die Kurven, welche den Gang der Entwässerung unter Wasser bei einer gewissen konstanten Temperatur (über 15°) als Funktion der Zeit vorstellen, etwa die folgende Form erlangen würden:

¹ Sie äußern nur die Vermutung: „ob nicht eine vorbereitende Arbeit stattfindet, welche in der Regenerierung des wenig beständigeren Hydrats $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besteht“.

Figur 2.



n Mol. H_2O entspricht dem Wassergehalte der Substanz, wenn sie eine Dampfspannung von nahe an 12.16 mm bei 15° besitzt, und übertrifft nach meinen Versuchen die Zahl 7.

Die Ordinate geben die ausgetriebenen Molekel Wasser an. Die beschriebenen Zahlen geben also die noch anwesenden Molekel an.

Nachdem die Temperatur höher ist, muß die Biegung der Kurven nach links eine größere sein. a eine, b zwei, c drei, d vier Stunden alt.

Die richtige Form dieser Kurven ist natürlich noch ganz unsicher. Denn die Versuche von S. und L. geben nicht die Mengen Wasser an, welche das Hydrogel auf einen Augenblick enthält, sondern nur das Wasser, das es noch festhält, wenn die Konzentration der Gasphase bei 15° auf Null gebracht wird. Die Beobachtungen müßten also noch eine zweite Reihe umfassen, worin der Gang der Entwässerung unter Wasser bestimmt würde für das Hydrogel, nachdem es 1. von verschiedenem Alter; 2. verschiedene Zeiten; 3. verschiedenen Temperaturen ausgesetzt gewesen wäre, durch eine darauffolgende Aussetzung an eine abnehmende Konzentration der Gasphase bei 15° oder bei noch niedrigerer Temperatur. Was (bei dem Verbleiben der Substanz unter Wasser) in der Zeit geschieht, die verläuft zwischen dem Anfange und dem Augenblicke, wenn das erste Molekel angegriffen wird, ist jetzt noch ganz unbekannt. Jedenfalls kann der Gang der Entwässerung nicht der Formel $\frac{dq}{dt} = k(A - x)$ entsprechen, denn sowohl bei den Hydrogelen von CuO , als von SiO_2 und anderen Oxyden habe ich gefunden, daß k keine Konstante, sondern von der Konzentration des Hydrogels (= Wassergehalt) selbst abhängig ist.

Schließlich bleibt noch diese Frage ungelöst. Bei 15° wird, indem das Hydrogel unter Wasser verbleibt, während der ersten Zeit (bis wenigstens während 14 Tagen) das Band zwischen dem CuO und

dem Wasser für das erste Molekel, und wahrscheinlich auch noch für das zweite Molekel — vielleicht auch noch für mehr Molekel — verstärkt. Diesem Faktum steht gegenüber, daß nach 4¹/₂ Monaten die Menge Wasser, welche das Hydrogel bis 15° und 0 mm festhält, bis auf 0.55 Mol. erniedrigt ist. (S. und L.) Es zersetzt sich also auch bei 15°. Beide Wirkungen sind einander entgegengesetzt. Darin liegt jedoch keine Ungereintheit, denn für solche entgegengesetzte Wirkungen bestehen Analogien,¹ wenn auch die Erklärung noch fehlt.

Bei der Bereitung der rein krystallinischen Substanz wird, im Gegensatz zu dem Hydrogel, ein chemisches Hydrat $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhalten, das von Anfang an dauerhaft ist, indem es sich 1. unter Wasser auch bei 100° nicht zersetzt, 2. gegen Kali beständig ist, 3. durch Salzlösungen nicht (oder wenigstens sehr langsam) entwässert und umgesetzt wird. Daraus ergibt sich, daß die Modifikation, die das Hydrogel durch Stehen unter reinem Wasser oder beim Austrocknen erleidet, eine Annäherung ist an den Zustand des krystallinischen Hydrats. Damit steht im Einklang, daß auch nach den Bereitungsweisen E bis I ein amorphes Hydrat gebildet wird, das mehr oder weniger beständig ist und die Zusammensetzung $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ besitzt.

Das Stärker- und Schwächerwerden des Bandes zwischen Oxyd und Wasser bei Hydrogelen habe ich schon früher beobachtet z. B. bei den Hydrogelen von Al_2O_3 ² und von Fe_2O_3 .³ Bei der Alaunerde wird die Verbindung mit Wasser beständiger durch Stehen unter Wasser, wie aus der folgenden Übersicht erhellt:

	Z u s a m m e n s e t z u n g		
	Bei 15° im trockenen Raum	Bei 100° im trockenen Raum	Bei 100° bis 170°
a. Hydrogel aus einer sehr verdünnten Lösung abgeschieden, im frischen Zustande	1.9 H ₂ O	1.8 H ₂ O	1.8 bis 1.4
b. Idem aus einer verdünnten Lösung	2.6 H ₂ O	2.2 H ₂ O	2.2 bis 1.7
c. Idem nach sechsmonatlichem Stehen unter Wasser	2.95 H ₂ O	2.9 H ₂ O	2.9 bis 2.3

¹ Ich weise z. B. darauf hin, daß das Hydrogel von Zinnsäure und sogenannter Metazinnsäure in einer geringen Menge Kali (in stark verdünnter Lösung) sich löst, d. h. peptisiert wird und nach längerer Zeit sich wieder abscheidet, d. h. pektisiert wird. (*Rec. trav. chim.* 7, 103.)

² *Rec. trav. chim.* 7, 70–86. — ³ *Rec. trav. chim.* 7, 111.

Der Hydrat c hat sich dem Zustande des krystallinischen Hydrats am meisten genähert. Denn, wie ich beobachtete, ist die Alaunerde, welche sich aus einer Lösung in Kali durch langsamen Zutritt von Kohlensäure abscheidet, mikrokristallinisch, von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, nicht hygroskopisch, und beständig bis $\pm 170^\circ$. Erst bei 180° ist eine geringe Zersetzung bemerkbar, die bei $\pm 225^\circ$ beschleunigt wird. Bei höheren Temperaturen ist die Zersetzung von a und b weiter fortgeschritten, als von c, und von c weiter, als vom krystallinischen Hydrat. Vom Hydrogel des Eisenoxyds ist es bekannt, dafs es nach längerem Stehen unter Wasser weniger Wasser festhält.¹ Ich beobachtete, dafs es frisch bereitet, und mit einem Wassergehalt von $\pm 7\text{H}_2\text{O}$ aufbewahrt, nach sechs Jahren bei 15° und bei 100° bedeutend weniger Wasser zurückhielt.

	Zusammensetzung	
	Bei 15° im trockenen Raum	Bei 100° im trockenen Raum
Frisch bereitet.....	2.0 H_2O { Nach 2 Monaten 1.46 H_2O	1.37 H_2O { Nach vielen Stunden 0.96 H_2O
Nach 6 Jahren.....	1.1 H_2O { Nach 11 Tagen 1.05 H_2O	0.45 H_2O

Das krystallinische Hydrat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das ich aus krystallinischem Natriumferrit durch Einwirkung von Wasser bei 15° erhalten habe² wobei es seine Krystallform und Durchsichtigkeit bewahrt, war noch nicht sehr dauerhaft, denn es fing schon bei 100° an, sich etwas zu zersetzen; während dagegen der natürliche Gölthit sich erst bei 300° zersetzte.

VI. Schlüsse.

Die beobachteten Erscheinungen, beim Hydrogel von CuO , der Entwässerung bei Temperaturen von 15 bis 50° und unter dem Einflusse von Alkali- oder Salzlösungen, — die dabei auftretenden Umsetzungen, — die Absorption von gelösten Substanzen im Hydrogel, — diese Erscheinungen müssen vornehmlich dem kolloidalen Zustande desselben zugeschrieben werden. Wie andere Hydrogele (von SiO_2 , Al_2O_3 u. s. w.) enthält es im frischen Zustande eine große Menge Imbibitions-, resp. Absorptionswasser schwach gebunden in unbestimmten Molekelverhältnissen. Von bestimmten chemischen

¹ *Journ. pr. Chem.* BRESCIU. (1871) 3, 272.

² *Journ. pr. Chem.* v. BEMMELEN und E. A. KLOBBIE. (1892) 46, 527.

Hydraten ist noch keine Rede, und bleibt es noch ungewiß, ob schon ein chemisches Hydrat in demselben anwesend ist.

Es verliert in frischem Zustande das Wasser ganz oder fast ganz bei Temperaturen zwischen 15 und 50°, noch rascher unter dem Einflusse von Alkali u. s. w. Jedoch, wenn es schon von Anfang an unter Wasser bei 15° aufbewahrt, oder wenn es als Gallerte, auffolgend bei niedrigen Konzentrationen, der Gasphase ausgesetzt wird, dann erleidet es Modifikationen. Es wird dauerhafter und nähert sich allmählich dem Zustande und der Zusammensetzung des chemischen Hydrats $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Indem es unter fortwährend abnehmender Konzentration der Gasphase Wasser verliert, stellt es sich jedesmal damit ins Gleichgewicht und hält das rückständige Wasser stärker gebunden. Schliesslich kann es 1 Mol. Wasser noch bei einer Temperatur nahe an 100° festhalten und bietet dem Einflusse von Alkali- und Salzlösungen größeren Widerstand.

Der Gang der Entwässerung des Hydrogels ist also ein sehr komplizierter Prozess, welcher noch nicht unter mathematische Formeln zu bringen wäre. Die Bildung von chemischen Hydraten kann nicht daraus abgeleitet werden, das Monohydrat ($\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) vielleicht ausgenommen. — Der Entwässerungsgang weist vielmehr darauf hin, daß der Komplex ursprünglich eine „feste Lösung“ darstellt. Die Bildung von wirklichen Hydraten mit mehr als 1 Mol. H_2O unter anderen bestimmten Umständen ist damit nicht ausgeschlossen; jedoch der Übergang eines Hydrogels in ein chemisches Hydrat scheint im allgemeinen allmählich stattzufinden und ist uns in ihrem Wesen noch zu unbekannt, daß wir die Bildung eines Hydrats aus dem Hydrogel scharf unterscheiden könnten. Dasselbe gilt im allgemeinen vom Übergange einer „festen Lösung“ in eine chemische Verbindung.¹ Wenn das Hydrat von CuO (nach BECQUEREL, BÖTTGER u. s. w.) rein krystallinisch bereitet ist, so hat es von Anfang an die Zusammensetzung $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ist dauerhaft gegenüber Alkalien, Salzlösungen, Erhitzung bis 100° (unter Wasser oder trocken). Es kann ja sogar nach verschiedenen anderen Methoden amorph bereitet werden und diese Beständigkeit mehr oder weniger besitzen. Es läßt sich also annehmen, daß es durch eine geeignete Bildungsweise noch viel fester konstituiert zu erhalten ist.

¹ Auf diesen Gegenstand hoffe ich später zurückzukommen. Eine Untersuchung über Palladiumwasserstoff ist im Laboratorium im Gange.

Leiden, Anorgan.-chem. Laboratorium der Universität, November 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1893.