

Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 301—308

Aufsatzteil

7. Dezember 1920

Geschichtlicher Beitrag zur Erkenntnis der Verbrennungsvorgänge.

Von Prof. Dr. EDMUND O. VON LIPPMANN.

(Eingeg. am 9./11. 1920.)

Ein Mitglied des Vereins deutscher Chemiker schreibt mir, ich möchte mich über die „Frage allgemeinen Interesses“ äußern, ob man tatsächlich schon im Altertume gewußt habe, daß die Luft zur Erhaltung einer Flamme unentbehrlich sei? Sie ist nicht ohne weiteres zu beantworten, wenngleich man nicht nur die Nützlichkeit der Luft kannte, z. B. auf Grund der gewiß uralten Erfahrungen, daß man Feuer „anbläst“ oder ihm durch Vogelflügel, Blasebälge und dergleichen, Luft zuführt, sondern auch ihre Notwendigkeit zur Erhaltung gewisser Verbrennungsvorgänge, — wobei jedoch betreffs der waltenden ursächlichen Beziehungen keinerlei Klarheit herrschte.

Der wichtigste einschlägige Schriftsteller, oder wohl nur Berichterstatter, über dessen ältere Quellen wir aber leider nichts Bestimmtes wissen, ist der zur alexandrinischen Schule zählende Philon aus Byzanz, dessen vielumstrittene Lebenszeit wahrscheinlich in den Ausgang des 2. vorchristlichen Jahrhunderts fiel¹⁾. Von seinen Schriften blieben fast nur größere oder kleinere Bruchstücke erhalten, zum Teil in griechischem Original, zum Teil in Übersetzung, u. a. auch allein in arabischer²⁾, und außerdem gingen die ursprünglichen Figuren verloren, auf die der Text vielfach Bezug nimmt; infolgedessen kann es nicht Wunder nehmen, daß die Auffassungen der Historiker der Physik oft nicht unerheblich auseinandergehen, und daher auch ihre Bestrebungen, die Zeichnungen wiederherzustellen, zu recht verschiedenen Ergebnissen führten. — Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Einwirkung von Wärme und Feuer auf Luft beschreibt Philon einen Apparat, bestehend aus zwei Gefäßen (gläsernen Flaschen, Kugeln?), die anscheinend durch eine luftdicht eingesetzte (eingeschmolzene?), bis nahe an die Böden herabreichende, zweimal rechtwinklig gebogene Röhre verbunden waren. Wurde das eine Gefäß durch Aufgießen heißen Wassers, Erhitzen, oder Stellen in die Sonne erwärmt, so entwichen im anderen aus der Mündung der Röhre Luftblasen, während beim Abkühlen Wasser aus dem zweiten Gefäß in das erste zurückstieg. Erhitzt man ferner Luft, die sich in einem (gläsernen?) Kolben befindet, dadurch, daß man ihn mit der Öffnung nach unten über ein brennendes Licht hält, und bringt man hierauf die Öffnung rasch unter Wasser, so steigt dieses im Kolben empor³⁾; man kann hierzu auch einen Leuchter mit brennender Kerze auf eine flache Schüssel mit Wasser setzen (oder auf dem Wasser schwimmen lassen?) und eine entsprechend große Flasche mit der Mündung nach unten darüber stülpen⁴⁾. Als Erklärung dieser Erscheinungen gibt Philon die nämliche, die auch Heron für das Haften und die Saugwirkung der erhitzten Schröpfköpfe anführt, deren sich die Ärzte bedienen: „das Feuer hat die Luft verzehrt“⁵⁾. Ganz so ist nach Philon die eingeschlossene Luft „weggegangen, verschwunden, verbraucht, durch die Bewegung des Feuers aufgelöst“⁶⁾, „vertrieben durch die Anwesenheit der Flamme, die nicht gleichzeitig mit ihr zu existieren vermag“⁷⁾, „aufgezehrt vom Feuer, mit dem sie nicht zusammen

bestehen kann“⁸⁾. — Während also fraglos die freilich nur dunkle, Einsicht vorhanden ist, daß die brennende Flamme der Luft bedarf und sie aufbraucht, bleibt das Wesen dieses Vorganges völlig unerklärt, soweit nicht etwa der „horror vacui“ in Betracht kommt, die „Furcht vor dem Leeren“, die die Natur zwingt, an Stelle der verschwundenen Luft Wasser in dem Kolben emporsteigen zu lassen.

Philons Versuche, denen der Reiz des „Wunderbaren“ anhaftete, ging daraufhin ziemlich unverändert in die mittelalterliche, und aus ihr in die neuzeitliche Literatur über. An dieser Stelle seien nur wenige Stationen der Wanderung angeführt: Der um 1167 verstorbene sog. Magister Salernus, — seine Wirksamkeit fällt in die Spätzeit der auch für die Erhaltung antiken Wissens so außerordentlich wichtigen Schule von Salerno —, erwähnt in seinen „Tabulae“ das Brennen einer Kerze unter Wasser und nennt die Luft „das Nutrimentum (die Nahrung) der Flamme“⁹⁾, und zwar sichtlich ohne den Anspruch, hiermit etwas Neues zu sagen. Neben allerlei anderen magischen und „Zauberkünsten“ gedenkt des „Brennens der Kerze unter Wasser in einem umgekehrten, Luft enthaltenden Gefäß“ eine lateinische Sammelschrift aus dem 13. Jahrhundert, die u. a. im Manuskript Nr. 2777 der Darmstädter Bibliothek erhalten ist¹⁰⁾. Pedemontanus (Russelli) berichtet in seinem zuerst 1555 erschienenen Buche „De secretis“ das Kunststück ebenfalls¹¹⁾ und fügt hinzu, daß je nach der Größe des Gefäßes von der Kerze mehr oder weniger verbrannt wird. Endlich führt es auch Schwenker in den „Mathematischen und philosophischen Erquickstunden“ von 1636 an¹²⁾, deren Inhalt er zumeist den Werken eines nur wenig älteren französischen Vorgängers entnahm, nämlich (nach gefälliger Mitteilung von Herrn Geh. Rat Prof. Dr. S. Günther in München) jenen Leurechons (1591 [?] bis 1670), eines sehr belesenen und gelehrten Professors, Mitgliedes des Ordens Jesu¹³⁾. Schwenker schildert, wie das unter dem Glasgefäße brennende Wachslicht bewirkt, „daß es das Wasser an sich zieht, welches mit sonderbarem Lust zu betrachten“, und wie Ähnliches auch erfolgt, wenn man ein Flachsband in einem umgekehrten Trinkglase verbrennt und dieses dann rasch in Wasser eintaucht. Seine Deutung des Vorganges steht hinter der etwa 1800 Jahre älteren des Philon weit zurück, sie beschränkt sich nämlich auf die Behauptung, durch das Feuer werde die Luft im Glase dicker, „gehe zusammen“, und daher müsse das Wasser „dem leeren Ort folgen“, damit kein Vacuum entstehe. Ob er diese rein scholastisch anmutende Erklärung ebenfalls dem Leurechon entlehnte, vermag ich nicht zu entscheiden, da mir dessen Schriften derzeit nicht zugänglich sind. [A. 217.]

Die Photokopie als Ersatz für Originalliteratur.

Von ALFRED STOCK, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 1./11. 1920.)

Die wissenschaftliche und technische Originalliteratur, ganz besonders die ausländische, ist für uns so teuer geworden, daß ihre Beschaffung dem einzelnen Gelehrten, den wissenschaftlichen Instituten und auch vielen industriellen Unternehmungen oft nicht mehr möglich ist. Nur an wenigen Stellen können Büchereien mit der Vollständigkeit weitergeführt werden, die früher in Deutschland an vielen Orten zu finden war. Man muß suchen, diese kostbaren Zeitschriften- und Bücherschätze einem möglichst großen Kreise von Interessenten dienstbar zu machen. Ausleihen der Hefte und Bücher an einzelne Benutzer verbietet sich aus vielerlei Gründen. Der zweckmäßigste Weg ist die Photokopie, die text- und bildgetreue photographische Wiedergabe der Veröffentlichungen.

Die Deutsche Chemische Gesellschaft hat sich entschlossen, ihre reiche, neuerdings für die Erweiterung des Chemischen Zentralblattes noch wesentlich ausgedehnte Sammlung technischer und wissenschaftlicher Zeitschriften zur Anfertigung von Photokopien zur Verfügung zu stellen. Die Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, welche diesem Hilfswerk zum Besten unserer deutschen Chemie

⁹⁾ Gerland, a. a. O.

⁹⁾ Renzi, „Collectio Salernitana“ (Neapel 1859), Bd. 5, S. 347.

¹⁰⁾ Berthelot, „La chimie au moyen-âge“ (Paris 1903), Bd. 2, S. 396; die Quelle ist nicht angegeben.

¹¹⁾ Basel 1563, S. 424.

¹²⁾ Nürnberg 1636, S. 248, 462; vgl. auch S. 470.

¹³⁾ Siehe über ihn Poggendorff, „Biographisch-Literarisches Wörterbuch“ (Leipzig 1863), Bd. 1, S. 1438.

¹⁾ Über ihn und seinen sehr bedeutsamen Zeitgenossen (?) Heron siehe (neben den älteren Geschichten der Physik) namentlich: Diels, „Über das physikalische System des Straton“ (Berlin 1893), S. 101; Gerland-Traumüller, „Geschichte der physikalischen Experimentierkunst“ (Leipzig 1899), S. 32 ff. u. 44; La Cour-Appel, „Die Physik auf Grundlage ihrer geschichtlichen Entwicklung“ (Braunschweig 1905), Bd. 1, S. 221 ff.; Beck, „Philon von Byzanz“, in Matschoss, „Beiträge zur Geschichte der Technik und Industrie“ (Berlin 1910), Bd. 2, S. 66; Kr. Meyer, „Entwicklung des Temperatur-Begriffes“ (Braunschweig 1913), S. 26; Gerland, „Geschichte der Physik“ (München 1913), S. 93 ff. u. 103.

²⁾ Ed. Carrade Vaux, in Bd. 38 des „Notices et Extraits“ (Paris 1913); die Ausgaben und Übersetzungen dieses Autors gelten bei vielen Orientalisten für wenig zuverlässig.

³⁾ Gerland, „Geschichte der Physik“, S. 103.

⁴⁾ Beck, a. a. O.

⁵⁾ Gerland, a. a. O., S. 98.

⁶⁾ Beck, a. a. O.

⁷⁾ Meyer, a. a. O.

größtes Interesse entgegenbrachte, hat es dankenswerterweise übernommen, die Photokopien nur gegen Erstattung der Auslagen herzustellen. Man kann jetzt infolgedessen Photokopien aller Veröffentlichungen aus den im Zentralblatt referierten Zeitschriften unter äußerst günstigen Bedingungen sehr schnell und preiswert beziehen. Ein kurzer Hinweis hierauf war schon vor einiger Zeit dem Zentralblatt beigelegt. Diese Zeilen sollen ihn ergänzen, über Einzelheiten der neuen Unternehmung berichten und die Fachgenossen in Industrie und Wissenschaft anregen, von dem ihnen dargebotenen wertvollen Hilfsmittel Gebrauch zu machen.

Die Photokopien werden in zwei Arten, nämlich entweder „negativ“, die Druckschrift weiß auf schwarzem Grunde (W), oder schwarz auf weißem Grunde (S), und in drei Größen, 9 × 12 cm (I), 12 × 18 cm (II) und 18 × 24 cm (III), hergestellt. Für Ausführung W wird vom Original ein Negativ unmittelbar auf Papier erzeugt. Zur Ausführung S wird zunächst ein kleines Glasnegativ hergestellt, welches dann durch Kopieren, nötigenfalls unter gleichzeitiger Vergrößerung Positive liefert.

Die Preise betragen für ein Abzugblatt 9 × 12 cm 2 M, 12 × 18 cm 2,50 M, 18 × 24 cm 3,25 M. Bei der Ausführung S kommt je 1 M

Group IV are agglutinated by no other group.

Group IV individuals are "universal donors," and their blood can safely be transfused into any recipient.

Group I individuals do not agglutinate with their serum the red cells of any other group. Group I individuals are "universal recipients," and can take blood safely from any donor.

Group II and Group III individuals can only receive blood

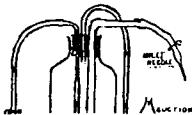
Original: "British

at once in the circulation just in practice it has no action whatever on the red corpuscles of the recipient. It will be seen from the table that the red cells of Group IV are agglutinated by no other group. Group II individuals are "universal donors," and their blood can safely be transfused into any recipient. Group I individuals do not agglutinate with their serum the red cells of any other group. Group I individuals are "universal recipients," and can take blood safely from any donor. Group II and Group III individuals can only receive blood from their own group or from "universal donors" (Group IV).

The Test in Practice.

Looking at the table it will be seen that to agglutinate

Citrated blood by Robertson's bottle. There is placed in the bottle 150 c.c. of 38 per cent. citrate solution, and the whole apparatus is sterilized in the autoclave, the two needles being protected by plugging into test tubes half full of liquid paraffin. The outlet tube closed by the stop-cock. (Note: Repeat)

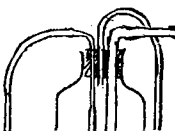


W. I.

as seen from the table that the red cells of Group IV are agglutinated by no other group.

Individuals are "universal donors," and their blood can safely be transfused into any recipient. Group I individuals do not agglutinate with their serum the red cells of any other group. Group I individuals are "universal recipients," and can take blood safely from any donor. Group II and Group III individuals can only receive blood from their own group or from "universal donors" (Group IV).

the whole apparatus is sterilized in the autoclave, the two needles being protected by plugging into test tubes half full of liquid paraffin. The outlet tube closed by the stop-

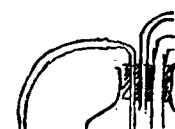


W. II.

the table that the red cells of Group II are agglutinated by no other group.

Individuals are "universal donors," and their blood can safely be transfused into any recipient. Group I individuals do not agglutinate with their serum the red cells of any other group. Group I individuals are "universal recipients," and can take blood safely from any donor. Group II and Group III individuals can only receive blood from their own group or from "universal donors" (Group IV).

the whole apparatus is sterilized in the autoclave, the two needles being protected by plugging into test tubes half full of liquid paraffin. The outlet tube closed by the stop-



W. III.

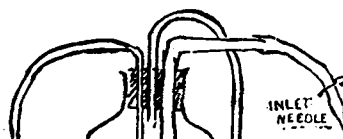
für das Glasnegativ hinzu. Bei weiteren Kopien von demselben Negativ fällt dieser Zuschlag natürlich fort. Da ein Blatt 12 × 18 cm zwei Blättern 9 × 12 cm, ein Blatt 18 × 24 cm zwei Blättern 12 × 18 cm entspricht, läßt sich bei der Weiß-auf-Schwarz-Reproduktion 9 × 12 cm für die Wiedergabe von zwei nebeneinanderliegenden Druckseiten ein Blatt 12 × 18 cm verwenden; entsprechend bei 12 × 18 cm ein Blatt 18 × 24 cm. Dadurch ermäßigt sich der Preis dieser Kopien. Es erfordert z. B. die Wiedergabe einer 11 Seiten umfassenden Abhandlung im kleinsten Format ein Blatt 9 × 12 cm und fünf Blätter 12 × 18 cm; sie kostet also nur 2 M + 5 × 2,50 M = 14,50 M. Von dem Wunsche geleitet, den bedrängten chemischen Hochschulinstituten den Bezug der Photokopien zu erleichtern, hat der Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft beschlossen, daß bei Bestellungen seitens dieser Institute ein Teil der Kosten von der Chemischen Gesellschaft getragen und auf oben genannte Preise ein Nachlaß von je 1 M gewährt wird, wenn der Direktor des betreffenden Instituts bei der Bestellung persönlich bescheinigt, daß die Photokopie für die wissenschaftlichen oder Unterrichtszwecke des Instituts gebraucht wird. Somit ergibt sich die folgende Preistafel (die eingeklammerten Preise gelten für die chemischen Hochschulinstitute):

	I. 9 × 12 cm	II. 12 × 18 cm	III. 18 × 24 cm
Ausführung W	M	M	M
(weiß auf schwarz)	2,— (1,—)	2,50 (1,50)	3,25 (2,25)
desgl., Doppelseite	2,50 (1,50)	3,25 (2,25)	— —
Ausführung S			
(schwarz auf weiß)	3,— (2,—)	3,50 (2,50)	4,25 (3,25)
desgl., weitere Abzüge von demselben Negativ	2,— (1,—)	2,50 (1,50)	3,25 (2,25)

Die Photokopie der oben erwähnten elfseitigen Abhandlung in einfachster Ausführung (weiß auf schwarz, 9 × 12 cm) kostet also für ein chemisches Hochschulinstitut 8,50 M; für heutige Verhältnisse gewiß ein mäßiger Preis.

Bestellungen sind an die Redaktion des Chemischen Zentralblattes, Berlin W. 10, Sigismundstr. 4, zu richten, unter genauer Angabe von Verfasser, Titel und Literaturstelle der Veröffentlichung (der Umfang der Abhandlungen und damit auch der Preis der Photokopien sind dem Schlußzitat der Zentralblatreferate zu entnehmen) und Art der Photokopie, d. h. ob Ausführung W (weiß auf schwarz) oder S (schwarz auf weiß), ob Format I (9 × 12 cm), II (12 × 18 cm) oder III (18 × 24 cm) gewünscht wird. Bei Bestellungen durch chemische Hochschulinstitute ist die oben erwähnte Erklärung des Direktors hinzuzufügen. Fehlen bei einer Bestellung Angaben über die Art der Photokopie, so erfolgt die Ausführung auf die billigste Weise: weiß auf schwarz und 9 × 12 cm oder (bei Druckschriften von besonders großem Format und kleinem Druck) 12 × 18 cm. Die Zuschickung der Photokopien geschieht in der Regel¹⁾ wenige Tage nach Eingang der Bestellung unter Nachnahme des sich aus der Preistafel ergebenden Betrages, zuzüglich Verpackungs- und Postgebühren.

is sterilized in the autoclave, the two needles being protected by plugging into test tubes half full of liquid paraffin.



Medical Journal".

at once in the circulation just in practice it has no action whatever on the red corpuscles of the recipient. It will be seen from the table that the red cells of Group IV are agglutinated by no other group. Group II individuals are "universal donors," and their blood can safely be transfused into any recipient. Group I individuals do not agglutinate with their serum the red cells of any other group. Group I individuals are "universal recipients," and can take blood safely from any donor. Group II and Group III individuals can only receive blood from their own group or from "universal donors" (Group IV).

The Test in Practice.

Citrated blood by Robertson's bottle. There is placed in the bottle 150 c.c. of 38 per cent. citrate solution, and the whole apparatus is sterilized in the autoclave, the two needles being protected by plugging into test tubes half full of liquid paraffin. The outlet tube closed by the stop-cock. (Note: Repeat)

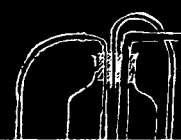
Looking at the table it will be seen that to agglutinate

S. I.

as seen from the table that the red cells of Group IV are agglutinated by no other group.

Individuals are "universal donors," and their blood can safely be transfused into any recipient. Group I individuals do not agglutinate with their serum the red cells of any other group. Group I individuals are "universal recipients," and can take blood safely from any donor. Group II and Group III individuals can only receive blood from their own group or from "universal donors" (Group IV).

the whole apparatus is sterilized in the autoclave, the two needles being protected by plugging into test tubes half full of liquid paraffin. The outlet tube closed by the stop-

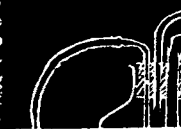


S. II.

the table that the red cells of Group II are agglutinated by no other group.

Individuals are "universal donors," and their blood can safely be transfused into any recipient. Group I individuals do not agglutinate with their serum the red cells of any other group. Group I individuals are "universal recipients," and can take blood safely from any donor. Group II and Group III individuals can only receive blood from their own group or from "universal donors" (Group IV).

the whole apparatus is sterilized in the autoclave, the two needles being protected by plugging into test tubes half full of liquid paraffin. The outlet tube closed by the stop-



S. III.

Die hier wiedergegebenen Proben zeigen Bruchstücke eines Originals und der danach hergestellten Photokopien in allen sechs Ausführungsarten, so gut sich dies durch den Druck erreichen läßt.

Die Weiß-auf-Schwarz-Ausführung (W) hat den Vorzug größerer Billigkeit; sie bringt die Einzelheiten des Druckes und der Abbildungen in aller Schärfe; auch bei Format I (9 × 12 cm) ist selbst recht kleiner Druck des Originals mit bloßem Auge oder mit einem Leseglas gut zu erkennen. Nur bei sehr großem Zeitschriftenformat ist die Wahl des größeren Formats II (12 × 18 cm) notwendig. Die W-Photokopien genügen vollauf, wo es sich nur darum handelt, den Inhalt einer Veröffentlichung kennenzulernen. Für Sammlungen von Literaturübersichten und dergleichen eignen sie sich weniger gut, weil man auf dem dunklen Grunde keine Notizen machen kann und weil auch die ungewohnte Erscheinung des weißen Druckes auf schwarzem Grunde für die meisten Leser die Übersichtlichkeit, das „Überfliegen“ einer Seite erschwert. In dieser Hinsicht sind die S-Photokopien (schwarz auf weiß) vorzuziehen. Wo es nicht darauf ankommt, ob die Photokopien ein paar Mark mehr oder weniger kosten, z. B. für die Literaturabteilungen industrieller Unternehmungen, ist das größte Format III (18 × 24 cm) wegen seiner Deutlichkeit besonders zu empfehlen. Die S-Photokopien 12 × 18 cm und 18 × 24 cm geben, weil sie durch Vergrößerung von einem kleineren Negativ gewonnen werden, das Original etwas weniger scharf wieder. Doch stört dies für gewöhnlich nicht; nur bei sehr feinstrichigen, vielleicht im Originaldruck schon verwachsenen Zeichnungen kann es als Übelstand empfunden werden.

An diese Ausführungen schließt Herr Professor Dr. A. Hesse als Redakteur des Chemischen Zentralblattes die folgenden Bemerkungen an:

¹⁾ Falls nämlich die betreffende Druckschrift nicht gerade außerhalb der Redaktion für die Zwecke des Chemischen Zentralblattes gebraucht wird.

Durch die Herstellung von Photokopien hat das Chemische Zentralblatt, das wohl in Deutschland die einzige Stelle ist, an der sich die chemische und chemisch-technische Literatur in so seltener Vollständigkeit befindet, die gegenwärtigen Schwierigkeiten bei der Beschaffung der Originalliteratur so weit wie möglich überwunden. Es ist für jeden Fachgenossen nur nötig, das Zentralblatt sorgfältig auf die ihn besonders interessierenden Arbeiten durchzusehen. Vor kurzem hat der Verein deutscher Chemiker mit der Deutschen Chemischen Gesellschaft ein neues Abkommen dahin getroffen, daß den Mitgliedern des Vereins deutscher Chemiker nicht nur wie bisher der sogenannte technische Teil des Zentralblattes, sondern auch der wissenschaftliche Teil zu den gleichen Vorzugsbedingungen zur Verfügung steht wie bis dahin den Mitgliedern der Deutschen Chemischen Gesellschaft allein. Dadurch ist die Möglichkeit der Kenntnisnahme aller für irgendeinen Chemiker in Betracht kommenden Veröffentlichungen für einen weit größeren Kreis von Fachgenossen als bisher möglich gemacht worden. Denn es war natürlich ausgeschlossen, daß jeder Chemiker in einem Teile des Zentralblattes allein das für ihn Wichtige finden konnte. Beim Durchsehen des ganzen Zentralblattes aber, welches nicht nur eine Verbindung des in ihm früher enthaltenen Materials mit dem früheren Referatenteil der Zeitschrift für angewandte Chemie darstellt, sondern weit über diese vereinigte Berichterstattung hinaus die gesamte chemische und chemisch-technische und für den Chemiker wichtige physikalische und physiologische Literatur bearbeitet, kann jeder Fachgenosse jede ihn interessierende Originalarbeit inhaltlich kennen lernen und dann, wenn ihn diese besonders interessiert, sich Photokopien davon bestellen. Vom Jahre 1921 ab wird das Zentralblatt auch über die wichtigsten Auslandspatente berichten. [A. 210.]

Über die Löslichkeit von Kupferhydroxyd in starker Natronlauge.

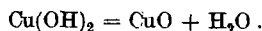
Von ERICH MÜLLER¹⁾.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Hannover 1920, in der Fachgruppe für anorganische Chemie.)

(Eingeg. 18./10. 1920.)

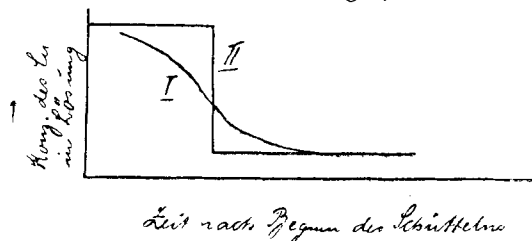
Die Tatsache, daß sich Kupferhydroxyd ziemlich beträchtlich in starker Natronlauge mit violettblauer Farbe löst, ist wenig bekannt. In 12-n. NaOH gelingt es z. B., Lösungen herzustellen, die etwa 30 g Cu im l enthalten. Derartige Lösungen sind aber nicht beständig, indem ihr Kupfergehalt mit der Zeit geringer wird, und sich braune Niederschläge ausscheiden. Auch überschüssig angewendetes Hydroxyd färbt sich mit der Zeit unter der Lauge braun. In der Literatur findet man die Ansicht vertreten, daß das Hydroxyd kolloid gelöst ist und mit der Zeit sich ausscheidet. Daß dies nicht zutreffend ist, zeigt schon die veränderte Farbe der Niederschläge.

Ich war zunächst der Ansicht, daß es sich um folgende Reaktion handle:



Das Hydroxyd hat eine größere Löslichkeit als das Oxyd, seine gesättigte Lösung ist also übersättigt an Oxyd und muß dieses ausscheiden.

Es wurde zunächst die Geschwindigkeit der Entkupferung studiert, indem Laugen verschiedener Konzentration mit überschüssigem Hydroxyd längere Zeit geschüttelt wurden, und von Zeit zu Zeit ihr Kupfergehalt bestimmt wurde. Die Kurven, welche die Abhängigkeit der Cu-Konzentration von der Schütteldauer darstellen, hatten zumeist die Gestalt der Fig. 1, I.



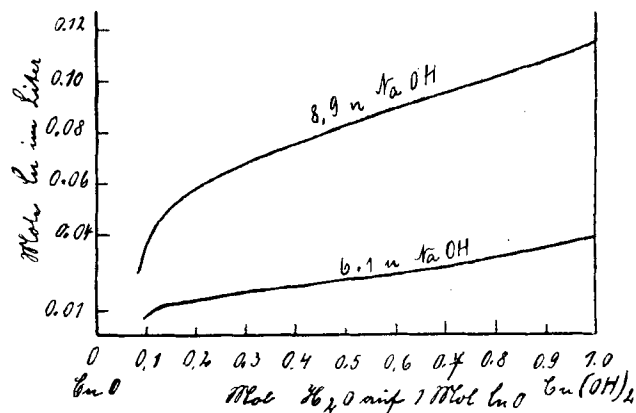
Figur 1.

Das schien zunächst mit meiner Auffassung nicht in Einklang zu bringen zu sein. Man hätte nach ihr vielmehr den Verlauf Fig. 1, II erwarten sollen. Wenn $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und CuO gesonderte Phasen bilden, dann sollte, solange ersteres noch als Bodenkörper vorhanden ist, die Cu-Konzentration konstant sein, und wenn es verschwunden ist, die Cu-Konzentration auf den Wert absinken, welcher der Löslichkeit

¹⁾ Zum Teil nach Versuchen von Kahlert und Wiegand in ihren Dissertationen. Dresden 1918 und 1919.

des Oxydes entspricht. Freilich hätten die Verhältnisse so liegen können, daß die Lösung des Hydroxydes und seine Umwandlung zu Beginn so schnell erfolgte, daß das horizontale Stück nicht zur Beobachtung gelangt, und daß die letzten Anteile des CuO sich nur langsam ausscheiden. Dann aber hätte während der Zeit des langsamen Abfalls der Cu-Konzentration der Bodenkörper aus CuO bestehen müssen.

Es wurden deshalb die Versuche wiederholt nur mit dem Unterschied, daß gleichzeitig mit der Cu-Konzentration der Lösung der Wassergehalt der Bodenkörper, die mit ihr in Berührung standen, untersucht wurde. Die dabei erhaltenen Resultate sind in den beiden Kurven der Fig. 2 für 8,9-n. und 6,1-n. NaOH wiedergegeben.

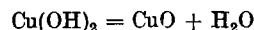


Figur 2.

Man sieht, daß der Bodenkörper nicht aus CuO besteht, sondern daß zu jeder Konzentration des Kupfers in Lösung ein Niederschlag bestimmten Wassergehaltes gehört. Die Kurven verlaufen ungezwungen nach rechts zu der Cu-Konzentration, welche der Löslichkeit des Hydroxydes, d. i. 1 Mol. H_2O auf 1 Mol. CuO , entspricht.

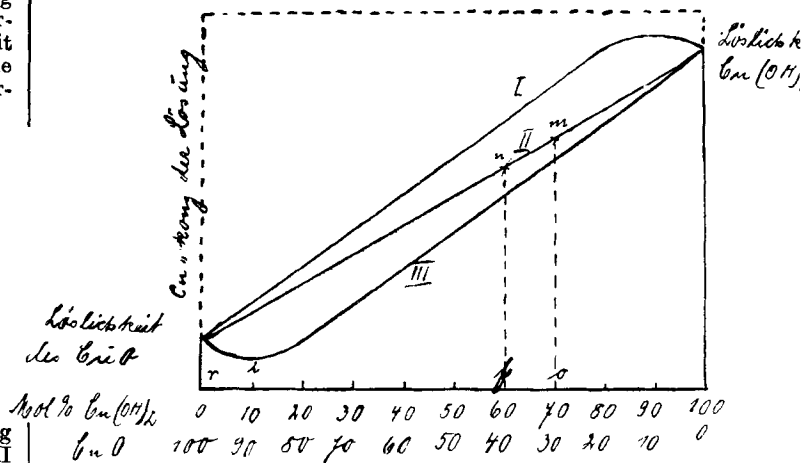
Um aus diesen Resultaten die Folgerungen zu ziehen, müssen wir die folgenden Überlegungen anstellen.

Wir denken uns, daß die Reaktion



nicht stattfindet, daß aber das Hydroxyd sowohl wie das Oxyd denselben Stoff, nämlich Kupfer in irgend einer Form in Lösung sendet, dessen Konzentration ihrer Löslichkeit proportional ist. Wir denken uns dann weiter Gemische von Hydroxyd und Oxyd in allen denkbaren Molverhältnissen hergestellt und die Kupferkonzentration über denselben in einer gegebenen Lauge bestimmt und graphisch dargestellt, die Cu-Konzentration als Ordinaten, das Molverhältnis als Abszissen.

1. Bilden Hydroxyd und Oxyd zwei gesonderte Phasen, so werden wir das Bild der punktierten Kurve in Fig. 3 bekommen.
2. Bilden beide feste Lösungen in allen Verhältnissen, dann sind die in den 3 Kurven Fig. 3, I, II und III dargestellten Fälle möglich.
3. Erfolgt die feste Lösung in begrenzten Verhältnissen, bilden sich etwa zwei gesättigte Lösungen wie beim Äther-Wasser zwei flüssige, so werden die letztgenannten Kurven durch horizontale Zwischenstücke unterbrochen.



Figur 3.

Die tatsächlich obwaltenden, durch Fig. 2 wiedergegebenen Verhältnisse lassen erkennen, daß wir es mit dem Fall 2 zu tun haben, daß also das Hydroxyd und Oxyd in allen Verhältnissen sich fest lösen und daß sich diese festen Lösungen mit ihren flüssigen Lösungen ins Gleichgewicht setzen.