Über das gelbe Kupferoxydul.

Von

MAX GRÖGER.

In den meisten Lehrbüchern der Chemie wird der gelbe Niederschlag, welchen Kupferchlorür mit Natronlauge giebt, als ein wirkliches Hydroxyd von der Formel $4\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ beschrieben. Diese Formel ist aber, wie aus der Litteratur über diesen Gegenstand zu entnehmen ist, aus einer einzigen, von MITSCHERLICH¹ gemachten Angabe über den Wassergehalt des getrockneten Niederschlages abgeleitet. Dieser Umstand sowie die widersprechenden Angaben über die Eigenschaften der Verbindung, welche nach MITSCHERLICH² amorph, nach GRAHAM-OTTO³ krystallinisch ist, in feuchtem Zustande an der Luft nach MUSPRATT⁴ rasch in braunschwarzes, nach ERDMANN⁵ in blaues Kupferoxydhydrat übergeht, waren die Veranlassung zu den im folgenden beschriebenen Versuchen.

Zuerst wurde das Fällen der Kupferchlorürlösung durch Natronlauge, das Auswaschen und Trocknen des Niederschlages in einer Wasserstoffatmosphäre vorzunehmen versucht, allein es erwies sich bei der großen Menge des Waschwassers, die nötig ist, um das dem Niederschlag anhaftende Alkali vollständig zu entfernen, und bei der langen Dauer, die das Absetzen des Niederschlages gegen Schluss des Auswaschens erfordert, als unmöglich, eine Oxydation des Kupferoxydulhydrats durch den doch nicht völlig auszuschließenden Luft-sauerstoff zu vermeiden.

Deshalb wurde von der Neigung der Cuprerverbindungen, mit Natriumkaliumtartrat leichtlösliche, komplexe Verbindungen zu bilden,

¹ *Journ. prakt. Chem.* 19, 450.

² *Ebenda.*

³ Lehrbuch, 5. Aufl. III, S. 849.

⁴ Handbuch d. techn. Chemie, 4. Aufl. IV S. 2181.

⁵ Lehrbuch d. anorg. Chemie, 1. Aufl., S. 686.

Gebrauch gemacht, um die Darstellung eines von Cuprioxyd freien Cuprohydroxyds zu versuchen. Das basische Cuprichlorid $3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, welches bei der Oxydation des Cuprochlorids an der Luft sich bildet, giebt bei der Behandlung mit alkalischer Seignettesalzlösung eine vollkommen klare, dunkelblaue Lösung. Schüttelt man feingeriebenes, trockenes Kupferchlorür andauernd mit einem Überschufs von Natronlauge und Seignettesalzlösung, so entsteht ein orangefarbiger Niederschlag, der beim Auswaschen mit ausgekochtem, kaltem Wasser zuletzt sauer reagierende Waschwässer giebt und noch feucht der Luft ausgesetzt sich oberflächlich grün färbt, somit noch große Mengen unverändertes Chlorür enthält. Da der Umsatz zwischen Cuprochlorid und Natriumhydroxyd möglicherweise eine umkehrbare Reaktion ist, welche nach der Gleichung

verläuft, so wurde bei einem zweiten Versuch der abgesetzte Niederschlag nach Entfernung der darüberstehenden Lösung mit neuen Mengen Natronlauge und Seignettesalz andauernd geschüttelt und erst nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens mit Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag enthielt dessenungeachtet noch immer große Mengen Chlorür. Da auch ein Gegenversuch, bei welchem Kupferoxydul (aus FEHLING'scher Lösung mit Dextrose gefällt) mit einer gesättigten Lösung von Natriumchlorid in Wasserstoffatmosphäre¹ digeriert wurde, zeigte, daß dieses unverändert blieb und nur geringe Spuren Kupferchlorür sich bildeten, so war der bedeutende Chlorgehalt des Niederschlages nur dadurch zu erklären, daß das Kupferchlorür in fester Form durch den darauf abgeschiedenen Niederschlag von Kupferoxydul eingehüllt und der weiteren Einwirkung der Natronlauge entzogen wurde.

Es wurde deshalb auf die Bequemlichkeit, das vor Oxydation leicht zu schützende trockene Kupferchlorür zu handhaben, verzichtet und das Kupferoxydul durch rasches Einfließenlassen einer klaren Lösung des Kupferchlorürs in konzentrierter Natriumchloridlösung in überschüssige Natronlauge (die auch Seignettesalz enthielt) gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag enthielt zwar bedeutend weniger, aber noch immer beträchtliche Mengen Chlor. Es erklärt sich dies dadurch, daß die Natriumkupferchlorürlösung beim

¹ In Kohlendioxydatmosphäre geht das Kupferoxydul als Natriumcuprochlorid unter gleichzeitiger Bildung von Natriumhydrokarbonat in Lösung.

Verdünnen festes Kupferchlorür fallen läßt. Erst als die Natriumkupferchlorürlösung tropfenweise unter kräftigem Rühren zu einem Überschuß von Natronlauge zugefügt wurde, gelang es einen Niederschlag zu erhalten, der nur mehr geringe Spuren von Chlor enthielt. (Die salpetersaure Lösung gab mit Silbernitrat eine kaum merkliche Trübung.) Eine Oxydation des Chlorürs durch Luftwirkung war dabei natürlich nicht zu vermeiden, das hierdurch gebildete basische Cuprichlorid wurde aber durch Seignettesalz wieder in Lösung gebracht.

Die Ausführung war folgende: 10 g reines, trockenes Kupferchlorür (nach einem schon früher¹ beschriebenen Verfahren dargestellt) und 50 g reines Natriumchlorid, in 250 ccm ausgekochten, kalten Wassers gelöst, wurden aus einem Hahntrichter in einen 600 ccm fassenden Kolben, der 10 g reines Ätznatron und 10 g Seignettesalz, in 150 ccm Wasser gelöst, enthielt, unter kräftigem Schwenken eingetroppt, der Kolben sodann mit Wasser vollgefüllt, durch einen Kautschukstopfen luftdicht verschlossen und auf der Maschine andauernd geschüttelt. Es entstand ein rein orangegelber Niederschlag. Nach dem Absetzen des Niederschlages wurde die darüber stehende Lösung abgehebert, in den Kolben eine Lösung von 5 g Seignettesalz gebracht, rasch wieder mit ausgekochtem, kaltem Wasser vollgefüllt, verschlossen, andauernd geschüttelt und wieder absetzen gelassen. Dieses Auswaschen mit Seignettesalzlösung wurde so lange fortgesetzt, bis das Decantat kein Natriumchlorid mehr enthielt. Nun wurde in derselben Weise bei möglichstem Luftausschluß die Seignettesalzlösung durch ausgekochtes kaltes Wasser gewegewaschen. Während der Niederschlag, so lange die Lösung noch Natriumhydroxyd oder Seignettesalz in größerer Menge enthielt, sich rasch absonderte, dauerte es, nachdem diese größtenteils weggewaschen waren, immer mehrere Tage, bis die Hauptmasse sich abgesetzt hatte. Die Farbe des Niederschlages ward dabei merklich gelber. Bei den letzten Auswaschungen wurde eine völlige Klärung der Flüssigkeit nicht mehr abgewartet, sondern die noch trübe Flüssigkeit, die das Aussehen einer mit Schwefelwasserstoff frisch gefällten verdünnten Arsensäurelösung hatte, von dem Niederschlage abgehebert. Sie ging auch durch ein sehr dichtes Filter (Blauband von SCHLEICHER und SCHÜLL) trübe durch. Nach achtwöchentlichem Stehen in offener Flasche war sie noch

¹ Z. anorg. Chem. 28, 160.

nicht völlig geklärt und der darin schwebende feine Niederschlag rein gelb geblieben.

Als bei fortgesetztem Auswaschen der im Kolben verbliebene Niederschlag anfang, durch beginnende Oxydation sich schwach bräunlich zu färben, setzte er sich aus der Flüssigkeit wieder leicht und vollständig in Flocken ab. Er wurde dann auf ein Filter gebracht, nach dem Abtropfen des Wassers auf porösen Thon gestrichen und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft trocknen gelassen. Der trockene Niederschlag war bräunlich-orangegelb.

Dieser Versuch wurde noch zweimal mit demselben Erfolge wiederholt.

Die Analyse der lufttrockenen Niederschläge ergab:

	H ₂ O	Cu	O (a. d. Diff.)	Atomverhältnis Cu : O
1.	2.54	85.05	12.41	2 : 1.16
2.	1.38	86.95	11.67	2 : 1.07
3.	0.95	87.46	11.59	2 : 1.05.

(Das Wasser wurde durch Glühen im trockenen Luftstrom ausgetrieben und im Chlorcalciumrohr aufgefangen, das Kupfer elektrolitisch aus schwach salpetersaurer Lösung gefällt.)

Schon MITSCHERLICH (a. a. O.) läßt es wegen der von ihm in der Verbindung gefundenen geringen Menge von nur 3% Wasser unentschieden, ob sie als ein wirkliches Hydrat oder nur als wasserhaltiges Oxyd zu betrachten sei. Obige Analysen ergeben einen noch kleineren Wassergehalt und zeigen zugleich, daß dieser um so niedriger gefunden wird, je besser es gelingt, eine Oxydation der Verbindung zu vermeiden. Daraus ist zu schließen, daß ein Teil des ausgetriebenen Wassers der kleinen Menge Kupferoxydhydrat entstammt, welche bereits in den schwach oxydierten Niederschlägen enthalten ist.

Unter dem Mikroskop zeigt die Verbindung, übereinstimmend mit MITSCHERLICH's Angaben, keine Spur von Krystallisation.

Der lufttrockene Niederschlag von Versuch 1, mit 2.54% Wasser, verlor über konzentrierter Schwefelsäure 0.51%, im Wasserbad-trockenschrank noch 0.18%, beim Glühen nochmals 1.84% Wasser. Dieses Verhalten, sowie das oben geschilderte, beim Auswaschen mit Wasser zeigen den kolloidalen Charakter der Verbindung. Sie ist demnach nicht als ein wahres Cuprohydroxyd, sondern als ein wasserhaltiges amorphes Cuprooxyd zu betrachten.

Das gelbe Kupferoxydul bleibt in trockenem Zustande an der Luft unverändert, aber auch mit Wasser noch durchfeuchtet ist es, entgegen den bisherigen Angaben, durchaus nicht leicht oxydierbar. Eine Probe des im Wasser aufgeschlammten Niederschlages blieb in einem offenen Erlenmeyerkölbchen aus Jenaerglas längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt; noch nach sechs Wochen war die Hauptmenge des Niederschlages rein gelb, nur die oberste Schicht war dunkelbraun geworden. Da eine zweite Probe desselben Niederschlages in einem Fläschchen von gewöhnlichem Glase viel rascher dieselbe Veränderung erlitt, lag die Vermutung nahe, daß das aus dem Glase stammende Alkali die Ursache derselben war; in der That ging der Niederschlag unter verdünnter Natronlauge der Luft ausgesetzt viel rascher in braunschwarzes Kupferoxydhydrat über. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß der feuchte Niederschlag an der Luft ganz unverändert bliebe, wenn es gelänge, jede Spur von Alkali vollständig auszuschließen. Die Wirkung des Alkalis kann so erklärt werden, daß eine geringe Menge des Kupferoxyduls in Lösung geht, aus welcher durch den Luftsauerstoff braunschwarzes Kupferoxydhydrat unter Rückbildung des Alkalis ausgeschieden wird.

Seignettesalzlösung wirkt bei Luftausschluß auf den Niederschlag nicht ein, bei Luftzutritt entsteht langsam eine blaue Lösung.

Das rote krystallinische Kupferoxydul, das aus FEHLING'scher Lösung durch Dextrose gefällt wird, geht unter gleichzeitiger Einwirkung von verdünnter Natronlauge und Luft ebenfalls in braunschwarzes Kupferoxydhydrat über, aber weit langsamer als das gelbe amorphe.

Gelbes und rotes Kupferoxydul sind in ihrem Verhalten dem gelben und roten Queckilberoxyd vergleichbar.

Wien, Chemisches Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. März 1902.