

## Über das vermeintliche Kupferquadrantoxyd.<sup>1</sup>

Von

L. MOSER.

Im Jahre 1863 machte H. ROSE<sup>2</sup> die Beobachtung, daß durch Reduktion von Cuprisalzen mit alkalischer Stannolösung in der Kälte ein grünes Suboxyd des Kupfers von sehr unbeständigem Charakter erhalten werde, dem er auf Grund seiner Untersuchungen die Zusammensetzung  $\text{Cu}_4\text{O}$  zuschreibt. Diese Angaben wurden, soviel mir bekannt ist, von keiner Seite nachgeprüft, und es schien mir daher eine Wiederholung seiner Arbeit samt einer Anzahl anderer Versuche, welche ebenfalls zur Darstellung dieses Körpers führen konnten, nicht überflüssig zu sein. Auch die Existenz des Silbersuboxyds, welches lange Zeit für eine bestimmte Molekülart gehalten wurde, hat sich nach den Untersuchungen von W. PILLITZ,<sup>3</sup> A. LOTTERMOSER,<sup>4</sup> G. N. LEWIS<sup>5</sup> u. a. als trügerisch erwiesen.

Durch die Einwirkung von Stannosalzen auf Cupriionen in saurer Lösung entstehen bekanntlich Cuproionen in quantitativer Ausbeute, während in einer neutralen Stannosalzlösung, welche mit Hilfe eines organischen Komplexbildners, wie z. B. Weinsäure, hergestellt wurde, die Reduktion bis zum Kupfer, das sich in fein krystallinischer Form ausscheidet, verläuft. Wird das Cuprihydroxyd durch Zusatz von Natriumcitrat in komplexer Form in Lösung gehalten und fügt man nun unter Erwärmen alkalische Stannolösung hinzu, so scheidet sich ebenfalls Kupfer ab, welches aber in so feiner Form ausfällt, daß es durch Waschen mit Wasser leicht in das rotbraun gefärbte Hydrosol verwandelt werden kann.<sup>6</sup> Dieser Körper ist außerordentlich leicht oxydabel und verwandelt sich an der Luft wieder in Cuprooxyd.

<sup>1</sup> Im Auszuge vorgetragen auf dem diesjährigen Naturforschertage zu Salzburg.

<sup>2</sup> H. ROSE, *Pogg. Ann.* [4] **30** (1863), 1.

<sup>3</sup> W. PILLITZ, *Zeitschr. analyt. Chem.* **21** (1882), 27.

<sup>4</sup> A. LOTTERMOSER, *Sammlung AHRENS* **6** (1901), 211.

<sup>5</sup> G. N. LEWIS, *Zeitschr. phys. Chem.* **25** (1906), 449.

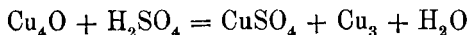
<sup>6</sup> A. LOTTERMOSER, l. c.

### I. Versuche mit alkalischer Zinnchlorürlösung.

ROSE gibt zur Darstellung des Quadrantoxys folgende Vorschrift an: Man fügt zu einem Liter einer Lösung von 26 g Zinnchlorür und 50 g Kaliumhydroxyd 300 ccm einer ebenfalls abgekühlten Kupfersulfatlösung, welche 10 g Cu im Liter enthält. Diese beiden Lösungen werden in einer Flasche zusammengegossen, dieselbe verschlossen und unter oftmaligem Umschütteln in kaltes Wasser gestellt. Dabei bildet sich zufolge der Reduktionswirkung des Stannosalzes zuerst rötlich gelbes Kupferoxydul, welches dann unter allmählicher Farbenänderung in grünes Quadrantoxyd übergehen soll. Nach 24 Stunden setzt sich der Niederschlag ab und die überstehende Flüssigkeit wirkt auf Jodlösung nicht mehr entfärbend ein, weil keine Stannoionen mehr vorhanden sind. Der Niederschlag wurde unter sorgfältigem Ausschluss der Luft zuerst durch oftmalige Dekantation mit Kalilauge so lange digeriert, bis das Waschwasser keine Zinnreaktion gab und dann wird mit reinem, luftfreien Wasser gewaschen. ROSE führte alle diese Operationen im Wasserstoffstrome aus. Da der Niederschlag sich gegen Schluss des Auswaschens nur sehr langsam absetzt, so fügt ROSE dem Waschwasser etwas Ammoniak zu, dadurch soll der Körper dichter werden und sich rascher ballen. Ein Teil des Niederschlages wurde mit Wasserstoff in einen Kolben gedrückt, der mit verdünnter Schwefelsäure beschickt war. Aus den Verhältniszahlen des in Lösung gegangenen Kupfers zu dem ungelösten Kupfer schloß er auf die Höhe der Oxydationsstufe dieses Metalles in der Verbindung. Bei zwei Versuchen fand er die Zahlen:

$$\begin{array}{l} \text{Cu} : \text{Cu}^{\cdot\cdot} = 2.959 : 1 \\ \phantom{\text{Cu} : \text{Cu}^{\cdot\cdot}} \phantom{=} 2.9 : 1 \end{array}$$

Es mußte also folgendes Schema Geltung haben:

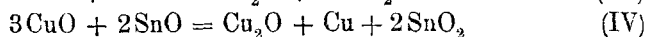
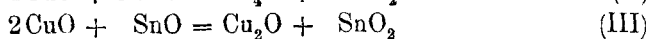
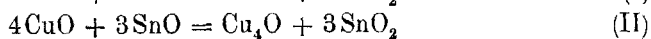
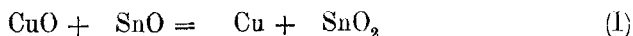


und demnach die fragliche Verbindung ein Quadrantoxyd des Kupfers sein.

Im folgenden wurden nun eine Anzahl von Versuchen genau nach den obigen Angaben ausgeführt. Das Zufliessenlassen der alkalischen klaren Zinnchlorürlösung geschah mit Hilfe eines Tropftrichters unter langsamem Schütteln des Kolbens, die Temperatur betrug 4—10°. Zuerst schied sich blaues Kupferhydroxyd ab, welches bald durch die überschüssigen Stannoionen zu orangerotem

Oxydul reduziert wurde. Auch nach 24 stündigem Stehen hatte der Niederschlag seine Farbe nicht verändert. Ein kleiner Teil der überstehenden klaren Flüssigkeit wurde herauspipettiert, dann mit Salzsäure angesäuert, Seignettesalz und Natriumbicarbonat zugefügt. Nach Zusatz von Stärkelösung zeigte der erste einfallende Tropfen einer  $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung Blaufärbung, demnach waren keine Stannionen mehr vorhanden und konnte weiterhin keine Reduktion mehr eintreten. Auch bei Wiederholung derselben Versuchsbedingungen konnte ebenfalls nur Kupferoxydul erhalten werden.

Ich mußte mich daher zu einer Vermehrung der zugesetzten Menge von Stannosalz entschließen. Die nun folgenden Versuche wurden unter Zugrundelegung der hier angegebenen möglichen Reaktionsgleichungen ausgeführt:



Um das Zinnchlortür vollständig in Lösung zu halten, wurde die 5—6fache Menge Kali- oder Natronlauge in Form einer  $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung in Anwendung gebracht. Die Verwendung von stärkeren Laugen ist nicht zu empfehlen, da dann leicht schwarzes Zinnoxidul ausfällt. In einigen Fällen wurde auch Weinsäure zugesetzt, ohne daß dadurch eine Änderung des Resultates erfolgte. Alle Operationen wurden im Stickstoffstrome mit ausgekochten Flüssigkeiten ausgeführt, welche im Stickstoffstrom erkalten gelassen wurden. Der Stickstoff wurde einer Bombe entnommen und zur vollständigen Befreiung von Luft oder Sauerstoff durch eine Chromochlorürlösung geleitet.

Diese Versuche hatten das folgende Ergebnis:

Angewendet		Molekular- verhältnis $\text{CuO} : \text{SnO}$ nach	Aussehen des Niederschlages nach		
$\text{g CuSO}_4$ 5 aq	$\text{g SnCl}_2$ 2 aq			6 Stdn.	16 Stdn.
50	47	Gleich. I	sehr rasch orangegelb, dann langsam gelbgrün	dunkel- olivgrün	schwarz
50	35	Gleich. II	schwach gelbgrün, dann langsam orangegelb	feurig orangerot	schmutzig gelbgrün
50	25	Gleich. III	gelbgrün, Mischfarbe von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ u. $\text{Cu}_2\text{O}$	gelbgrün	gelbgrün
50	31	Gleich. IV	„	„	„

Da bei (III) und (IV) nicht einmal alles Cuprihydroxyd in das Cuprooxyd übergeführt wurde, so ist die zugesetzte Stannomenge unbedingt zu gering zur Herstellung eines niedrigeren Oxyds. Da die beiden Niederschläge nur Gemische zwischen den Oxydhydraten von ein- und zweiwertigem Kupfer vorstellen, so wurden sie in der Folge gar nicht berücksichtigt.

Ein Teil des nach (I) nach 6 Stunden entstandenen Produktes wurde mit Stickstoff in eine mit diesem Gase gefüllten Flasche gedrückt. Es zeigte sich, daß die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit noch Stannoionen enthielt. Der Niederschlag wurde dreimal mit  $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlauge bei möglichstem Luftabschluß durch Dekantation ausgewaschen und die Lauge schließlich mit reinem Wasser ersetzt. Gegen Schluß dieser Operation setzte er sich nicht vollkommen ab, weil ein Teil desselben als Hydrosol vorhanden war.

Ursprünglich bestand die Absicht, das Atomverhältnis des Sauerstoffs zum Kupfer in dem Körper in der Weise zu bestimmen, daß man eine gemessene Menge angesauerter 1-norm. Kaliumpermanganatlösung zum Niederschlag setzte und so die Oxydation des niedrigeren Oxyds zum Cuprioxyd vornahm. Da nun aber etwa gleichzeitig vorhandenes Kupfer ebenfalls durch Chamäleonlösung oxydiert wird, so läßt sich dieses Verfahren nicht anwenden. Der Niederschlag wurde in 2-norm. Schwefelsäure gebracht, es schied sich Kupfer aus und die überstehende Flüssigkeit hatte die Farbe des Cuprions. Die nun folgende Filtration und das Auswaschen mit warmem Wasser wurde im Kohlensäurestrom vorgenommen, weil Kupfer bei Anwesenheit von Sauerstoff durch verdünnte Säuren gelöst wird. Auch durch die Gegenwart der anwesenden Chloride wird das Kupfer bei Luftzutritt, wie dies BERTHELOT<sup>1</sup> gezeigt hat, in den Ionenzustand übergeführt. Einmal wurde die Filtration an der Luft vorgenommen, dabei zeigte es sich, daß die Oxydation des in sehr fein verteiltem Zustand ausgeschiedenen Kupfers sehr rasch durch die Anwesenheit der Chloride zu Kupferchlorür und weiterhin zu Kupferchlorid oder Sulfat erfolgte. Durch genügend langes Waschen konnte fast alles Kupfer auf diese Weise in den Ionenzustand übergeführt werden. Der Vorgang ist durch oberflächliche Farbenänderung des Niederschlages bemerkbar, indem die dunkel-rotbraune Färbung des Kupfers zuerst in ein schmutziges Gelb,

---

<sup>1</sup> BERTHELOT, *Ann. chim. phys.* [7] 22 (1901), 457.

welches dann der blauen Farbe des Cupriions Platz macht, übergeht. Aus diesen Gründen muß der Luftabschluß unbedingt erfolgen. Der so behandelte Niederschlag von Kupfer wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, wobei die Anwesenheit von Zinn durch eine Trübung der Flüssigkeit festgestellt wurde. Die Abscheidung der Zinnsäure erfolgte in der üblichen Weise und im Filtrate wurde das Kupfer, ebenso wie die durch Behandlung des Körpers mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Cupriionen auf elektrolytischem Wege bestimmt.

Das Atomverhältnis des ungelöst gebliebenen Kupfers Cu zu dem in Lösung gegangenen Kupfer Cu<sup>++</sup> war in drei verschiedenen Fällen das folgende:

$$\begin{aligned} \text{Cu} : \text{Cu}^{++} &= 1.5 : 1 \\ &1.7 : 1 \\ &1.38 : 1 \end{aligned}$$

Im Falle der Bildung von Cu<sub>4</sub>O hätte es den Wert 3:1 haben sollen, würde nur Cu<sub>2</sub>O vorliegen, so müßte es 1:1 sein. Die gefundenen Zahlen lassen auf Gemische schließen, deren Komponenten aus Kupferoxydul und einem niedrigeren Oxyde des Kupfers oder auch aus ersterem und aus elementarem Kupfer bestehen können. Später wird auf Grund experimenteller Erfahrungen gezeigt werden, daß die letztere Ansicht die richtige ist.

Der nach (I) nach 16 stündigem Stehen erhaltene Niederschlag war vollkommen schwarz geworden. Die Untersuchung dieses Produktes ergab, daß es aus metallischem Kupfer und aus Zinnsäure bestand. Die Frage, ob nicht auch etwas Zinnoxidul oder Zinn beigemischt waren, läßt sich auf experimentellem Wege nicht direkt erbringen. Man kann aber durch Erwärmen von Kupferhydrogel mit frisch gefällter amorpher Zinnsäure in alkalischer Lösung auch bei Luftausschluß deutlich die Bildung von Cupriionen wahrnehmen. In diesem Falle kann demnach vom Entstehen eines niedrigeren Kupferoxyds nicht gesprochen werden.

Der nach 6 stündigem Stehen nach Gleichung (II) erhaltene orange-gelb gefärbte Niederschlag bestand nur aus Kupferoxydul, das als amorphes, wasserhaltiges Gel erhalten wurde. Nach dem Auswaschen und Lösen des Niederschlages in verdünnter Schwefelsäure, wurden folgende Werte für das Atomverhältnis Cu : Cu<sup>++</sup> gefunden:

$$\begin{aligned} \text{Cu} : \text{Cu}^{++} &= 1 : 0.97 \\ &1 : 0.98 \end{aligned}$$

Außerdem war im Niederschlag Zinn, wahrscheinlich als Zinnsäure, enthalten; aus diesem Grunde wurde auf eine vollständige Analyse des getrockneten Niederschlages verzichtet.

Die Farbe dieses Niederschlages, der mit der alkalischen Stannitlösung länger in Berührung gelassen wurde, ging in schmutziges Gelbgrün über. Nach 16 Stunden schien keine Änderung mehr zu erfolgen und die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit erwies sich frei von Stannoionen.

Die Untersuchung dieses Körpers ergab folgende Werte:

$$\begin{aligned}\text{Cu}:\text{Cu}'' &= 2.4:1 \\ &2.2:1 \\ &2.3:1\end{aligned}$$

Es lag also ein Gemisch von viel Kupferoxydul mit wenig Kupfer vor. Durch erneuten Zusatz von alkalischer Stannolösung konnte die Überführung in Kupfer bewirkt werden, wobei die gelbgrüne Färbung einer dunkelgrünen und schließlich einer schwarzen Platz machte. Wird die Reduktion in der Wärme vorgenommen, so wird die labile Zwischenstufe das  $\text{Cu}_2\text{O}$  sehr rasch durchlaufen und es scheidet sich fast unmittelbar nach Zusatz der alkalischen Zinnchlorürlösung das fein verteilte Kupfer ab.<sup>1</sup>

Einmal wurde die alkalische Zinnlösung zur Kupferlösung hinzugefügt und nur kurze Zeit geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen konnten deutlich zwei Schichten unterschieden werden; die obere in direkter Berührung mit dem Reduktionsmittel war schwarz gefärbt, während die untere Zone orangegelbe Färbung aufwies. Durch Schütteln erhielt ich einen schmutziggrünen Farbenton. Die Untersuchung dieses Niederschlages ergab:

$$\text{Cu}:\text{Cu}'' = 2.6:1.$$

Es lag hier sicher ein Gemisch vor, das viel Kupfer enthielt.

Auch bei Ersatz des Cuprisulfats durch andere Cuprisalze wurden ähnliche Ergebnisse erhalten; je nach den Mengenverhältnissen zwischen Cupri- und Stannoionen wurden Niederschläge erhalten, welche aus Kupferoxydul und Kupfer oder nur aus einem der beiden Körper bestanden.

Es wurde schon früher erwähnt, daß die Alkalichloride aus den Niederschlägen kaum vollständig ausgewaschen werden können.

---

<sup>1</sup> A. LOTTERMOSER l. c.

Durch diesen Gehalt an  $\text{Cl}^-$ -Ionen kann, wenn nicht vollkommener Luftausschluss erfolgt, oberflächliche Oxydation des ausgeschiedenen Kupfers erfolgen. Da es in der alkalischen Lösung dann zur Bildung basischer Salze kommt, so bilden diese einen oberflächlichen Schutz vor einem weiteren Angriff des Kupfers durch den Sauerstoff der Luft. Wird aber in verdünnter Schwefelsäure gelöst, so bildet sich lösliches Cuprisulfat und der Vorgang der Ionenbildung wiederholt sich nun viel rascher, wodurch die Resultate  $\text{Cu}:\text{Cu}^{++}$  bedeutend beeinflusst werden könnten.

Aus diesem Grunde wurden die folgenden Versuche bei gänzlichem Ausschluss von Chloriden durchgeführt, indem das Stannochlorid durch das Stannosulfat, welches im Handel in ziemlich reinem Zustande zu haben ist, ersetzt wurde.

## II. Versuche mit alkalischer Stannosulfatlösung.

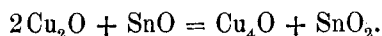
Die Ausführung der Versuche geschah nach denselben Gesichtspunkten wie beim Arbeiten mit Stannochlorid. Das Stannosulfat wurde in  $\frac{1}{10}$ -norm. Kali- oder Natronlauge unter Kühlung eingetragen und die so erhaltene alkalische Zinnsalzlösung in eine Lösung von Cuprisulfat einfließen gelassen. Die Untersuchung der resultierenden Produkte wurde in derselben Weise durchgeführt.

Da auch hier beim Arbeiten nach Gleichung (III) und (IV) die Menge des Stannosulfats nicht ausreichend ist um alle  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen in einwertiges Kupfer überzuführen, so wurde nur nach den durch die Gleichungen (I) und (II) bedingten stöchiometrischen Verhältnissen gearbeitet. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse befinden sich in nachstehender Tabelle.

Angewendet g		Molekular- verhältnis $\text{CuO}:\text{SnO}$ nach	Anmerkung	Aussehen d. Niederschlages u. Wert von $\text{Cu}:\text{Cu}^{++}$ nach			
$\text{CuSO}_4$ 5 aq	$\text{SnSO}_4$				6 Std.		16 Std.
46	30	Gleich. II	zuerst blau- grün, dann orangerot	dunkel- grün	2.9:1	sehr dunkel grün	3.4:1
46	32	Gleich. II	„	„	2.5:1	fast schwarz	5.2:1
46	40	Gleich. I	sehr rasch orangerot dann gelbgr.	sehr dunk. grün fast schwarz	6.4:1	schwarz	nicht be- stimmt
46	40	Gleich. I	„	fast schwarz	12.2:1	schwarz	nicht be- stimmt

Man sieht, daß auch hier die Verhältniszahlen selbst gleich aussehender Niederschläge keine Konstanz zeigen, trotzdem unter denselben Versuchsbedingungen gearbeitet wurde. Je nach den Mengenverhältnissen und der Dauer der Einwirkung der Cupri- und Stannoionen resultierten Gemische von Kupferoxydul und Kupfer von lichtgelbgrüner bis schwarzer Farbe.

Nun wurden Versuche ausgeführt, bei denen als Ausgangsmaterial eine Suspension von amorphem Kupferoxydul Verwendung fand. Die Darstellung dieses amorphen Gels geschah nach GRÖGERS<sup>1</sup> Angaben, indem man eine Lösung von Kupferchlorür in Natriumchlorid eine alkalische Seignettesalzlösung einfließen liefs. Das Auswaschen des Niederschlages erfolgte durch Dekantation bei möglichstem Luftausschluß und zwar zuerst mit Seignettesalzlösung und schließlicly mit reinem Wasser (8—10 mal). Um zu wissen, wie viel Reduktionsmittel zu einer gegebenen Menge dieser Suspension von Kupferoxydul in reinem Wasser hinzugefügt werden müsse, wurde der Gehalt an Kupfer in einem bestimmten Volumen festgestellt. Als Reduktionsmittel wurden sowohl Stannochlorid als auch Stannosulfat benutzt. Maßgebend für die Mengen derselben war die Gleichung:



Nach dem Zusatz des Reduktionsmittels änderte sich die Farbe des gelben Kupferoxyduls, es wurde gelbgrün, dunkelgrün und bei größerem Überschuß von Stannoionen resultierte schließlicly ein schwarzes Produkt.

Die Werte für das Atomverhältnis Cu:Cu<sup>++</sup> waren verschieden, bei den leichter gefärbten Niederschlägen ging mehr Kupfer in Lösung, genau so wie früher.

	Aussehen des Niederschlages
Cu : Cu <sup>++</sup> = 1.9 : 1	} gelbgrün
2.4 : 1	
2.6 : 1	} olivgrün
3.2 : 1	
7.5 : 1	schwarz

Auch mit rotem, krystallinischem Kupferoxydul wurden Versuche angestellt. Hier zeigte sich zunächst äußerlich keine Einwirkung des Reduktionsmittels, bei erhöhtem Zusatz desselben schied

<sup>1</sup> GRÖGER l. c.

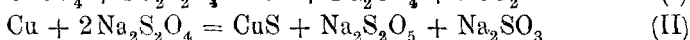
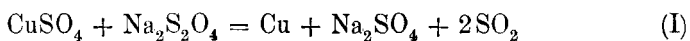


sich metallisches Kupfer in dünner glänzender Schichte an der Wand des Gefäßes ab. Von einer Grünfärbung eines Zwischenproduktes war hier nie etwas zu bemerken.

Ein anderes Mal wurde Kupferoxydul durch Reduktion von Cuprisulfatlösung mit Phenylhydrazinchlorhydrat nach den Angaben von CHATTAWAY<sup>1</sup> dargestellt. Auch hier entstand durch Einwirkung der Stannosalze kein Quadrantoxyd, sondern nur Gemische derselben Art, wie sie früher beschrieben wurden.

### III. Versuche mit Natriumhydrosulfit.

Da das hydroschwefligsaure Natrium<sup>2</sup> eines der stärksten Reduktionsmittel ist, so wurden Versuche ausgeführt, ob man nicht unter gewissen Bedingungen ein niedrigeres Oxyd des Kupfers mit Hilfe dieses Salzes erhalten könne. SCHÜTZENBERGER<sup>3</sup> glaubte, festgestellt zu haben, daß durch Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf neutrale oder ammoniakalische Kupferlösungen Gemische von Kupfer und Kupferwasserstoff entstünden. O. BRUNCK<sup>4</sup> erbrachte in einer eingehenden Studie den Nachweis, daß das Reaktionsprodukt hauptsächlich aus metallischem Kupfer, dem wenig Kupfersulfid beigemengt ist, besteht. Die Bildung dieses letzteren ist sekundärer Natur, indem bei Anwesenheit eines großen Überschusses an Natriumhydrosulfit, dieses mit dem fein verteilten Kupfer reagiert und letzteres zum Teil in Schwefelkupfer verwandelt. Die Reaktion verläuft nach BRUNCK nach folgendem Schema:



Wendet man sehr verdünnte neutrale oder ammoniakalische Kupferlösungen an, so erhält man das Kupfer als leicht oxydierbares Hydrosol, welches durch Elektrolytzusatz rasch in den Gelzustand übergeführt werden kann. Über die Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf Kupfersalze bei größerer Hydroxylionenkonzentration,

<sup>1</sup> CHATTAWAY, *Chem. News* **97** (1908), 19.

<sup>2</sup> Für das mir von der Badischen Anilin- und Sodafabrik freundlichst zur Verfügung gestellte Natriumhydrosulfit in fester Form, sage ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

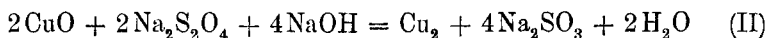
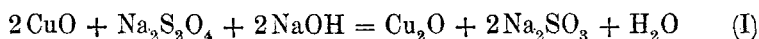
<sup>3</sup> SCHÜTZENBERGER, *Compt. rend.* **69** (1869), 196.

<sup>4</sup> J. MEYER, *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 43. — O. BRUNCK, *Ann.* **327** (1903), 240.

also in natron- oder kalialkalischer Lösung, liegen bisher keine Beobachtungen vor.

Fügt man zu einer mit Natron- oder Kalilauge versetzten Cuprisalzlösung Natriumhydrosulfit hinzu, so fällt zuerst das gelb gefärbte Kupferoxydul aus, dann ändert es seine Farbe in orangegelb und bei Anwendung eines großen Überschusses von Hydrosulfit wird der Niederschlag gelbgrün, dunkelgrün und schliesslich schwarzbraun bis schwarz. Man kann unter gewissen Bedingungen so arbeiten, daß nur der dunkelgrüne Niederschlag entsteht.

Die reduzierende Wirkung des Hydrosulfits auf Cupriionen dürfte nach folgendem Schema verlaufen:



Diese Gleichungen sollen nur den primären Verlauf der Reaktionen vorstellen; auf die weiteren Einwirkungen des noch unzersetzten Hydrosulfits auf die Sulfite soll hier nicht näher eingegangen werden.<sup>1</sup> Dagegen findet auch in der alkalischen Lösung die Bildung von Kupfersulfid zufolge Einwirkung des überschüssigen hydroschwefligsauren Salzes auf das feinverteilte Kupfer statt. Diese Beobachtung wurde auf experimentellem Wege bestätigt, indem man feinverteiltes Kupfer in alkalischer Flüssigkeit bei Ausschluss der Luft mit Hydrosulfit längere Zeit schüttelte. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wurden geringe Schwefelmengen im Kupferniederschlag nachgewiesen.

Läßt man auf eine Lösung von Kupfersulfat oder Kupferchlorid, welche mit Alkali im Überschufs versetzt wurde, Hydrosulfit in der nach Gleichung (I) gegebenen Menge bei Zimmertemperatur einwirken, so entsteht nur ein Gemisch von Kupferoxydul und Kupferhydroxyd, erst bei Anwendung der doppelten Menge wird alles in das orangegelb gefärbte Gel  $\text{Cu}_2\text{O}$  verwandelt. Die Untersuchung des gewaschenen Produktes ergab bei Bestimmung des Atomverhältnisses  $\text{Cu}:\text{Cu}''$  durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure bei Ausschluss der Luft folgende Werte:

$$\begin{aligned} \text{Cu}:\text{Cu}'' &= 1:1.05 \\ &1:1 \\ &1:1.03 \end{aligned}$$

---

<sup>1</sup> J. MEYER l. c.

Das Kupferoxydul ist in Natriumthiosulfat unter Bildung eines Schwefelkomplexions löslich, welcher Umstand hier ebenfalls zutrifft. Da die Reaktion sehr rasch verläuft und man nach dem Auswaschen des Fällungsmittels ein sehr reines Produkt erhält, so kann das Verfahren zur Darstellung des gelben Kupferoxyduls empfohlen werden.

Bei Anwendung von mehr Natriumhydrosulfit erhielt ich grün gefärbte Produkte, welche ebenfalls Mischungen vorstellen. Bei der Untersuchung derselben konnten auch bei gleichen Versuchsbedingungen keine konstanten Werte erzielt werden.

Nr.	Angewendet			Farbe des Niederschlages	Atomverhältnis im Niederschlag Cu : Cu''	Anmerkung
	g Cu	g Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ccm 2/1-n. NaOH			
1	2.5	12	250	gelbgrün	1.9 : 1	der gewaschene Ng. war frei v. S''
2	2.5	12	250	„	2.05 : 1	„
3	2.5	14	300	olivgrün	2.26 : 1	Niederschlag S''-haltig
4	2.5	14	300	dunkelgrün	2.50 : 1	an den Wänden des Gefäßes schwach. Cu-Beschlag, S''-haltig
5	2.5	16	300	„	6.5 : 1	„

Ein Teil des in Nr. 3 und Nr. 5 der Tabelle erhaltenen Niederschlages wurde nach dem Waschen im Stickstoffstrom im Exsiccator über Schwefelsäure durch mehrere Tage getrocknet. Die Produkte änderten während des Trocknens ihre Farbe, sie wurden mehr braungrün. Von diesen beiden getrockneten Körpern wurde eine Gesamtanalyse gemacht. Die Bestimmung des Wassers im Stickstoffstrom wurde durch Gewichtszunahme einer mit Chlorcalcium beschickten U-Röhre in der üblichen Weise vorgenommen, der Wert des Atomverhältnisses Cu : Cu'' wie immer bestimmt.

Niederschlag	Einwage g	Auswage				In 100 Tl. Substanz gefunden			Cu : Cu''
		H <sub>2</sub> O g	Cu : Cu'' g	Cu'' entspr. Cu <sub>2</sub> O, g		Cu	Cu <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	
3	0.5292	0.0010	0.3162	0.1870	0.2108	59.75	39.83	0.19	1.5 : 1
5	0.4300	0.0007	0.3487	0.0719	0.0811	81.09	18.83	0.17	4.3 : 1

Die Verhältniszahlen von  $\text{Cu}:\text{Cu}^{++}$  in der trockenen Substanz zeigen mit den in dem feuchten Körper bestimmten Zahlen keine Übereinstimmung. Der Grund dieser Differenz dürfte in der Oxydation des feinverteilten Kupfers und Kupferoxyduls (trotz möglichstem Luftausschlufs) zu suchen sein. Der geringe Gehalt an Wasser deutet ebenfalls darauf hin, daß in dem gelben Kupferoxydul ein amorphes Gel von verschiedenem Wassergehalt vorliegt. Von einem einheitlichen Suboxyde kann auch in diesem Falle keine Rede sein.

Auch auf Kupferhydroxyd, welches in 14/1-norm. Natriumhydroxydlösung sich gelöst befand, wurde Natriumhydrosulfit einwirken gelassen. Mehrmals war die Temperatur nahe an  $0^{\circ}$ . Die Menge des zugesetzten Reduktionsmittels wurde nach den früher gemachten Erfahrungen gewählt. Im allgemeinen kann man sagen, daß hier der Reduktionsprozeß schneller verläuft, die Flüssigkeit wird orangegelb, grün und sehr rasch dunkel gefärbt. Bei Zutritt von Luft findet sehr rasch Oxydation des an der Oberfläche befindlichen fein verteilten Kupfers und des Kupferoxyduls zufolge der hohen Hydroxylionenkonzentration statt. War der Niederschlag dunkelgrün gefärbt, so wird er oberflächlich gelb; diese Erscheinung gab ROSE zur Vermutung Anlaß, daß ein niedrigeres Oxyd des Kupfers vorliegen müsse, welches sich durch Einwirkung des Sauerstoffs sofort in das gelbe Oxydul zurückverwandelt.

Als weitere Ausgangsprodukte kamen noch amorphes, nach GRÖGER hergestelltes Kupferoxydul und Cuprihydroxyd, das in stark alkalischer Flüssigkeit durch Zusatz von Mannit in Form von Komplexionen in Lösung gehalten wurde. Die Resultate waren in beiden Fällen dieselben. Bei Anwendung des komplexen Cupriions beanspruchte die Bildung der labilen Zwischenstufe nur unmeßbar kurze Zeit; es schied sich fast plötzlich Kupfer an den Wänden und am Boden des Kolbens ab.

#### IV. Versuche mit Kupferoxalat.

Da die Suboxyde des Bleis und des Cadmiums durch Erhitzen der betreffenden Oxalate im Kohlensäurestrom hergestellt werden können, so sollten auch Versuche in dieser Hinsicht mit Kupferoxalat angestellt werden. Als Ausgangsmaterial diente reines oxalsaures Kupfer

$$\text{saures Kupfer } \begin{array}{c} \text{COO} \\ | \\ \text{COO} \end{array} > \text{Cu.2aq (KAHLBAUM)}$$
 das bei  $110^{\circ}$  getrocknet wurde. Die Zersetzung desselben wurde bei möglichst niedriger Temperatur in einem Glasrohre, das sich in einem Luftbade befand,

im trockenen, sauerstofffreien Kohlensäurestrom vorgenommen. Der Zerfall des Salzes begann bei 225°, es schied sich sehr rasch ein roter Körper ab, der wie elementares Kupfer aussah. Ein anderes Mal wurde in den hinteren Teil des Rohres eine blanke Kupferspirale eingeführt, welche im glühenden Zustande Spuren von Sauerstoff absorbieren sollte. Auch im Stickstoffstrom wurde die Zersetzung ausgeführt, ohne daß dabei ein anderes Resultat erhalten worden wäre.

Die Untersuchung des erhaltenen rotbraunen Körpers ergab folgende Zahlen:

Nr.	Einwage	Gefunden		Verunreinigung	Anmerkung
		g Cu	% Cu		
1	2.1742	2.1547	99.11	0.89	In CO <sub>2</sub> -Strom
2	1.4002	1.3922	99.43	0.57	„
3	1.5442	1.5302	99.04	0.96	In N-Strom

Die Verunreinigungen bestanden in allen Fällen aus Spuren von rotem Kupferoxydul, das durch Behandlung eines Teiles des Rückstandes mit Natriumthiosulfat in Lösung gebracht werden konnte. Da es hier in krystallinischer Form vorliegt, so muß längere Zeit erwärmt werden, damit vollständige Lösung eintritt. Demnach ist es auch auf diesem Wege nicht gelungen, ein Quadrantoxyd des Kupfers herzustellen.

Man erhält durch Reduktion von Cupri- oder Cuproverbindungen durch Stannosalze in alkalischer Lösung oder durch Natriumhydro-sulfit bei Gegenwart von OH<sup>-</sup>-Ionen kein Quadrantoxyd, sondern Gemische von Kupferoxydul und Kupfer, oder nur elementares Kupfer. Der Irrtum, den Rosæ beging, indem er glaubte, ein niedrigeres Oxyd des Kupfers vor sich zu haben, ist leicht zu begreifen, weil viele Eigenschaften des entstehenden Gemisches für solche eines Suboxyds gedeutet werden können. Vor allem fällt der Umstand auf, daß bei Zutritt von Luft an der Oberfläche des grünen Niederschlages Gelbfärbung auftritt. Sind Hydroxylionen vorhanden, so wird dieser Vorgang noch beschleunigt, es oxydiert sich das fein verteilte Kupfer zu gelbem Oxydul. Diese Erscheinung kann man sehr deutlich beobachten, wenn man zum ausgewaschen grünen Niederschlag etwas Ammoniak setzt; bleibt die Luft ausgeschlossen, so findet keine Änderung innerhalb kurzer Zeit statt, läßt man Sauerstoff Zutreten, so findet fast plötzlich am Niveau der Suspension

Bildung von amorphem Kupferoxydul, also Gelbfärbung statt. Gerade diesen Vorgang deutete Rosé als Oxydation des Suboxyds, als er zum Waschwasser etwas Ammoniak zusetzte, um, wie er sagt, ein leichteres Ballen des Niederschlages zu bewirken. Da die Flüssigkeit durch das vorher erfolgte oftmalige Auswaschen sehr ionenarm geworden ist, so findet durch den Zusatz des Ammoniaks, also durch Elektrolytzusatz, Gelbbildung der Hydrosole des Kupfers und Kupferoxyduls statt und der Niederschlag wird, wie sich Rosé ausdrückte, „dichter“, indem er sich zu Boden setzt. Andererseits wird durch das Hinzufügen von Ammoniak, unter peinlichstem Luftabschluss, sich nur ein geringer Anteil des Oxyduls zu komplexen Molekülen  $(\text{Cu} \cdot n\text{NH}_3) \cdot \text{OH}$  lösen und dadurch die vorhandene Kupfermenge relativ ansteigen. Dieser letztere Vorgang hat zur Folge, daß der Niederschlag spezifisch schwerer wird und sich aus diesem Grunde leichter absetzt. Die weitere Beobachtung von Rosé, daß das Quadrantoxyd sich bei Zusatz von Salzsäure zu einem dunkelgefärbten Subchlorür löse, welches bald unter Abscheidung von Kupfer und unter Bildung von Kupferchlorür zerfalle, trifft insofern zu, als das durch den Zusatz von Salzsäure aus dem amorphen Gel des Kupferoxyduls ausgeschiedene Kupfer im ersten Augenblicke in kolloidaler Form erhalten wird, so daß es den Anschein erweckt, als ob wir wirklich eine dunkelgefärbte Lösung vor uns hätten.

Die zwei, fast gleichen von ihm angegebenen Analysenresultate, welche er durch Zersetzung der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure bei Luftabschluss erhielt, lassen sich dadurch erklären, daß Rosé auf eine bestimmte, gleich grüne Färbung des Niederschlages hingearbeitet haben dürfte, welche dann in beiden Fällen derselben Menge der beiden Komponenten des Gemisches entsprach.

Durch Zusammenmischen von fein verteiltem Kupfer mit gelbem Kupferoxydul gelingt es, Mischungen zu erhalten, welche genau dieselben Eigenschaften wie das angebliche Quadrantoxyd aufweisen. Ist die Lösung alkalisch, so oxydiert sich das an der Oberfläche befindliche fein verteilte Kupfer zum Kupferoxydul, und man glaubt, der grüne Niederschlag nehme in Berührung mit Luft eine gelbe Farbe an. Auch beim Zusatz von Ammoniak treten dieselben Erscheinungen auf, wie sie früher erwähnt wurden. Durch Zusatz von Natriumthiosulfat gelingt es, das Kupferoxydul unter Bildung von Komplexionen in Lösung zu bringen, während das fein verteilte Kupfer zurückbleibt. Diese Erscheinung, welche in beiden Fällen beobachtet wird, ist charakteristisch für das Gemisch.

Früher wurde häufig Quecksilber angewendet, um den Nachweis zu führen, daß das Suboxyd frei von Metall sei. Bildete sich beim Digerieren des Körpers mit Quecksilber nun kein Amalgam, so schloß man daraus auf die unbedingte Abwesenheit von Metall. Schon TANATAR<sup>1</sup> wies hin, daß dieses Verhalten des Quecksilbers durchaus nicht charakteristisch für die Gegenwart von freien Schwermetallen in derartigen Substanzen ist, denn es kommt sehr häufig vor, daß das Quecksilber in der Kälte auch bei längerer Berührung mit dem Metall gar nicht reagiert, demnach keine Amalgambildung stattfindet; erwärmt man aber, so kann das Suboxyd unter Lösung des Metalles zersetzt werden. Auch das Kupfer ist ein derartiges Metall, welches gar keine Tendenz zeigt, sich mit dem Quecksilber zu amalgamieren, daher kann dieses Verfahren hier nicht als Kriterium für die Existenz eines Suboxyds angesprochen werden.

Zusammenfassend kann man daher sagen, daß sowohl die große Verschiedenheit und Inkonstanz der Werte der Verhältniszahlen  $\text{Cu} : \text{Cu}^{+}$ , welche beim Behandeln der auf verschiedenen Wegen dargestellten Substanzen, mit verdünnter Schwefelsäure resultierten und das analoge Verhalten von synthetisch dargestellten Gemischen aus Kupfer- und Kupferoxydul gegen die Existenz eines Quadrantoxys als bestimmter Molekülgattung sprechen. Es entsteht sowohl durch Reduktion von Cupro- oder Cuprerverbindungen mit Stannosalzen oder mit Natriumhydrosulfit in alkalischer Lösung, als auch durch Erhitzen des Kupferoxalats bei Ausschluss von Luft kein Quadrantoxyd; im ersteren Falle werden Gemische von Kupfer und amorphem Kupferoxydul, im letzteren Falle fast reines krystallinisches Kupfer erhalten.

---

Am Schlusse möchte ich mir noch erlauben, Herrn Professor Dr. G. VORTMANN, dem Leiter des Laboratoriums, in dem diese Arbeit ausgeführt wurde, für das der Arbeit zugewandte Interesse meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

---

<sup>1</sup> TANATAR, *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 436.

Wien, Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. August 1909.

---