

ist klar, dass der neue Körper sich ganz anders verhalten muss, je nachdem ihm die erste, zweite oder dritte Constitutionsformel zukommt. Ich habe bereits eine grössere Zahl von Derivaten dieses Körpers dargestellt, wie Salze, Produkte der Einwirkung der salpetrigen Säure, Reduktions- und Oxydationsprodukte. Die Untersuchung ist leider zur Zeit noch nicht so weit, dass ich daraus bestimmte Schlüsse ziehen könnte. Ich gedenke auch das Verhalten dieses Körpers gegen Hydroxylamin zu untersuchen.

Berlin, im Oktober 1884.

552. Gerhard Krüss: Einige Beobachtungen über die höheren Sauerstoffverbindungen des Kupfers.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. Akad. d. Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 3. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Hefte dieser Berichte ¹⁾ veröffentlichte R. Haass seine Untersuchungen »über Peroxyde in der Zinkmagnesium-Gruppe«, und spricht am Schluss derselben seine Absicht aus, auch noch die Thénard'schen Peroxyde des Kupfers und Nickels einer neuen Bearbeitung zu unterwerfen.

Ich theile hier die Resultate mit, welche ich vor einiger Zeit bei dem Studium der höheren Sauerstoffverbindungen des Kupfers erhielt, da dieselben Hrn. R. Haass beim weiteren Studium der Peroxyde vielleicht von Interesse sein könnten.

Ueber die höheren Sauerstoffverbindungen des Kupfers liegen bis jetzt nur wenige und zum Theil sich widersprechende Angaben vor. Den bisherigen Untersuchungen gemäss scheinen ein »Kupferoxyd $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ «, sowie kupfersaure Salze existenzfähig zu sein, welch' Letzteren entsprechend ein Kupfersäureanhydrid von der hypothetischen Zusammensetzung Cu_2O_3 in grösseren anorganischen Lehrbüchern aufgeführt wird.

Nach Thénard ²⁾ wird frisch gefälltes Kupferhydroxyd durch Schütteln mit einem grossen Ueberschuss einer sehr verdünnten Lösung von Wasserstoffsperoxyd bei 0° in einen olivengrünen Körper verwandelt, von dem Thénard sagt, dass derselbe »fast noch zweimal

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2249.

²⁾ Gmelin, III, 605.

soviel Sauerstoff enthalte, als das Kupferoxyd.« W. Schmid¹⁾ theilt mit, dass die Bildung dieses Körpers nur dann erfolgt, wenn das angewandte Cuprisulfat eisenhaltig ist, jedoch nicht bei Anwendung reiner Kupferverbindungen. Ferner vertritt H. Watts²⁾ die Ansicht, dass jener braungrüne Körper »vielleicht nicht ein höheres Oxyd des Kupfers ist, wie Thénard vermuthet, sondern ein Gemisch von Kupferoxyd mit Wasserstoffsuperoxyd«.

Dass diesem Körper die Zusammensetzung H_2CuO_3 zukommt, wurde ziemlich wahrscheinlich durch die Analyse von Swiontkowsky³⁾, welcher ein braungrünes Oxyd des Kupfers erhielt, das jedoch noch 12.3 pCt. Kieselsäure — vom angewandten Wasserstoffsuperoxyd herührend — enthielt. Er fand 12 pCt. (Differenz-) Sauerstoff, während 14.1 pCt. von $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ abgegeben werden mussten, um in $\text{Cu}(\text{OH})_2$ überzugehen. Ferner waren von Weltzien⁴⁾ Analysen eines ähnlichen Körpers, welcher noch 10.2 pCt. Kieselsäure enthielt, ausgeführt worden, nach denen sich der durch Verlust ermittelte Sauerstoff zum Kupferoxyd zum Wasser, wie 1 : 1.21 : 1.25 verhielt, welche Zahlen nicht gerade gut für die Zusammensetzung $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sprechen, besser jedoch auf die Formel $\text{Cu}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ stimmen. Hiernach war die Existenzfähigkeit einer Verbindung $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sowie die Annahme, dass die höchste Werthigkeit des Kupfers der Zahl 4 entspricht, immer noch zweifelhaft.

Vor Allen musste deshalb die Reindarstellung jenes olivenbraunen Körpers versucht werden. Das Wasserstoffsuperoxyd, dessen ich mich bediente, war nach der vorzüglichen Methode von Thomson⁵⁾ dargestellt worden. Bei den angewandten Kupferverbindungen wurde besonders darauf gesehen, dass sie frei von Eisen waren.

Wurde Kupferhydroxyd mit Wasserstoffsuperoxyd bei 0° geschüttelt, so färbte sich dasselbe, wenn auch langsam, olivenbraun, so dass der oben erwähnte Einwand von W. Schmid nicht berechtigt erscheint. Setzt man dem Kupferhydroxyd eine Spur von Eisenhydroxyd hinzu, so geht die Oxydation allerdings schneller vor sich, was wohl dem Eisenhydroxyd als Sauerstoffüberträger zuzuschreiben ist.

Beim Schütteln von reinem Kupferhydroxyd mit Wasserstoffsuperoxyd war es schwer die Umsetzung vollständig zu machen; Letzteres gelang jedoch in folgender Weise.

Um eine möglichst feine Vertheilung des Kupferhydroxyds zu bewirken, wurde dasselbe durch ein Tuch in Wasser von + 1° hinein-

1) Journ. für prakt. Chemie 98, 136.

2) A Dictionary of chemistry by H. Watts, Vol. II, 71.

3) Gmelin, III, 606.

4) Ann. Chem. Pharm. 140, 207.

5) Diese Berichte VII, 73.

gepresst, worauf es mit überschüssigem Wasserstoffsperoxyd ¹⁾ fünf Tage lang unter häufigem Schütteln in der Kälte in Berührung blieb, bis in dem olivengrünen Niederschlag bei auffallendem Licht keine Kügelchen von Kupferhydroxyd mehr zu erkennen waren. Der Niederschlag hatte während der letzten Zeit des Schüttelns eine krystallinische Struktur angenommen. Derselbe wurde bei 0° abfiltrirt, mit kaltem Wasser und hierauf mit Alkohol und Aether von 0° gewaschen, letzterer im Vacuum bei gleicher Temperatur entfernt. Das erhaltene trockene Produkt war bei Zimmertemperatur beständig und lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

In 100 Theilen wurden gefunden:

	I.	II.	Mittel
CuO	68.25	68.49	68.37 pCt.
H ₂ O	17.10	16.99	17.04 »
O (Differenz)	14.65	14.52	14.59 »

Aus den erhaltenen Procentzahlen ergibt sich folgendes Atomverhältniss für die einzelnen Elemente:

	Abgerundet			
H	1.89	1.00	1.0	oder 2 pCt.
Cu	0.862	0.46	0.5	» 1 »
O	2.721	1.44	1.5	» 3 »

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist also CuO₂ · H₂O oder H₂CuO₃. Feucht zersetzt derselbe sich bei einer Temperatur über + 6° leicht, trocken ist er jedoch sehr beständig, kann Monate lang ohne Zersetzung aufbewahrt werden und verändert zehn Stunden auf 170° erhitzt seine Farbe nicht; erst bei 180° zerfällt er in schwarzes Kupferoxyd. Diese Beständigkeit in der Wärme widerlegt wohl auch die Annahme Watt's (l. c.), dass das H₂CuO₃ nur eine Molekularverbindung, beziehungsweise ein Gemisch von Kupferoxyd und Wasserstoffsperoxyd sei.

Eine Anzahl von Analysen zeigte ferner, dass das Kupferhydroxyd um so mehr Sauerstoff aufnahm, je länger dasselbe mit Wasserstoffsperoxyd geschüttelt wurde, bis es — wie oben erwähnt — erst nach fünftägiger Behandlung vollständig in H₂CuO₃ übergeführt war. Die durch kürzere Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd erhaltenen Substanzen waren nur Gemische von Cu(OH)₂ und H₃CuO₃.

Nach diesen Erfahrungen scheint mir die Annahme recht wahrscheinlich zu sein, dass die von R. Haass (l. c.) beschriebenen Peroxyde des Zinks (Zn₅O₈, Zn₃O₅) und Cadmiums (Cd₅O₈, Cd₄O₇, Cd₃O₅)

¹⁾ Diese Reaktion gelingt, entgegen den Angaben Thénard's (l. c.), sowohl mit verdünntem, wie mit concentrirtem Wasser.

nur Gemische der Oxyde ZnO und CdO mit den Peroxyden ZnO_2 und CdO_2 sind, und dass dieselben bei längerer Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd noch mehr Sauerstoff aufzunehmen im Stande sind. Betrachtet man z. B. die Zinkperoxyde, welche R. Haass durch Einwirkung von Wasserstoffhydroxyd auf Zinkhydroxyd erhielt, in Bezug auf die Zeit, welche zu ihrer Bildung verwendet wurde,

	Nach 1 stündigem Stehen der Mischung	Nach 24 stündigem Stehen der Mischung	Nach 2 tägigem Stehen der Mischung
bildet sich	$Zn_{12}O_{3-16}$	Zn_2O_{3-20}	Zn_2O_{3-34}

so sieht man, dass mit Zunahme der Einwirkungsdauer des Wasserstoffsuperoxyds der Sauerstoffgehalt der resultirenden Substanzen steigt. Man muss deshalb wohl das Wasserstoffhydroxyd ziemlich viel länger auf die betreffenden Zink- und Cadmiumverbindungen einwirken lassen, als R. Haass dieses that, um zu Körpern von constanter Zusammensetzung, vielleicht $ZnO_2(H_2ZnO_3)$ und $CdO_2(H_2CdO_3)$ zu gelangen.

Bemerken möchte ich ferner, dass zwischen dem Kupferoxyd und dem Kupferperoxyd eine Uebergangsstufe zu existiren scheint. Man erhält dieselbe, wenn man Kupferhydroxyd, welches in Wasser von $+7^{\circ}$ aufgeschwemmt ist, mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd von $+7^{\circ}$ behandelt. Der Niederschlag ist grasgrün, konnte jedoch wegen seiner grossen Zersetzbarkeit nicht analysirt werden. Steigt die Temperatur auf $8-9^{\circ}$, so bildet sich wieder Kupferhydroxyd, kühlt man auf 6° ab, so tritt Bräunung ein und Kupferperoxyd beginnt sich zu bilden.

Es seien schliesslich kurz noch einige Beobachtungen über andere höhere Oxyde des Kupfers erwähnt.

Nach Chlodnew¹⁾ und O. Löw²⁾ ist Kupferoxyd in concentrirter Kalilauge, wie auch in geschmolzenem Kaliumhydroxyd etwas mit blauer Farbe löslich. Eine möglichst blaue Schmelze erhielt ich, wenn in 180 g geschmolzenem Kaliumhydroxyd 2 g Kupferoxyd aufgelöst wurden, was unter lebhaftem Aufwallen der Flüssigkeit geschah. Löst man die Schmelze in Wasser von 18° , so erhält man eine blaue Flüssigkeit, welche sich zum kleineren Theile zersetzt und einen Niederschlag ausscheidet, welcher theils aus schwarzem Kupferoxyd, theils aus einem gelben Körper besteht. Die blaue Lösung ist beim Kochen beständig, wird jedoch beim Schütteln mit schwarzem Kupferoxyd oder mit Bleioxyd entfärbt, ebenso auf Zusatz der Lösungen von Baryum-, Calcium-, Magnesium-, Aluminium-, Chrom-, Eisen-,

¹⁾ Journ. für pr. Chemie 28, 217.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 9, 463.

Cobalt-, Nickel- u. s. w. Salzen. Zink- und Quecksilberoxyd entfärben die Flüssigkeit nicht.

Löst man die blaue Schmelze jedoch in Wasser von 0°, so scheidet die entstehende blaue Flüssigkeit einen Niederschlag ab, welcher zuerst olivenbraun ist, dann rosenroth¹⁾, hierauf bräunlichgelb, braunroth und schliesslich gelb wird. Dieser Körper ist schwer rein und in einer Menge, welche für eine Analyse genügt, zu erhalten. Er giebt die Reaktionen der höheren Oxyde und enthält kein Kalium.

Dasselbe höhere Oxyd des Kupfers erhält man durch Mischen von fein vertheiltem Kupferoxyd mit geschmolzenem reinen Chlorkalium oder Chlornatrium. Leider verwandeln 300 g Chlorkalium nicht mehr als ca. 0.05 g Kupferoxyd in jenes gelbe Peroxyd, trotzdem die Masse mehrere Tage hindurch unter günstigem Luftzutritt geschmolzen wurde. Aus letzterer Reaktion geht hervor, dass dieses Peroxyd des Kupfers kein Wasser enthält. Es sieht ebenso aus, wie jener gelbe Niederschlag, welchen man nach Brodie²⁾ durch Natriumhydroxydlösung in Kupferoxydsalzlösungen erhält.

Nach obigen Untersuchungen giebt es mehrere höhere Sauerstoffverbindungen des Kupfers; sicher festgestellt ist die Existenz eines H_2CuO_3 , wonach wir die höchste Werthigkeit des Kupfers durch die Zahl 4 ausdrücken müssen.

¹⁾ Es ist dieselbe Farbe, welche die sogenannten »kupfersauren Salze« haben. Diese erhält man nach W. Crum (Ann. Chem. Pharm. 55, 213) und Krüger (Pogg., Annalen 62, 445) durch Einleiten von Chlor in Kupferoxydsalzlösungen, in denen überschüssiger Kalk oder Baryt aufgeschlemmt sind. Es ist nothwendig hinzuzufügen, die »sogenannten kupfersauren Salze, da bis jetzt nur bestimmt werden konnte, dass in jenen rothen Verbindungen sich Kupfer zu Sauerstoff wie 2:3 verhalten, jedoch noch nicht, dass Cu_2O_3 mit dem Kalk resp. Baryt (mit Strontian beobachtete ich dieselbe Reaktion) chemisch verbunden und nicht mechanisch gemischt ist. Es ist mindestens ebenso berechtigt zu sagen, dass jener rothe Körper ein höheres Oxyd des Kupfers von der Formel Cu_2O_3 , welches ja nach seiner Vertheilung bald heller, bald dunkler roth erscheint, als dass er ein kupfersaures Salz ist, wie dieses in grösseren anorganischen Lehrbüchern angeführt ist.

²⁾ Lond. R. Soc. Proc. XII, 209.