

Die Substanz sintert beim Erhitzen im Capillarrohr von etwa 118° ab und schmilzt bei 120°. Sie ist in Wasser schon bei Zimmertemperatur löslich und erteilt dieser Lösung einen zusammenziehenden, an Alaun erinnernden Geschmack. Sehr reichlich wird sie von heißem Wasser aufgenommen und krystallisiert daraus in hübsch ausgebildeten Prismen. Wird die wäßrige Lösung mit Kalilauge versetzt und nach Zusatz einiger Tropfen Fehlingscher Lösung erwärmt, so wird die Flüssigkeit beim Kochen völlig farblos. Fügt man mehr Fehlingsche Lösung hinzu, so beobachtet man die Abscheidung reichlicher Mengen von Cuprooxyd.

In Methyl- und Äthylalkohol ist die Verbindung in der Wärme leicht löslich, sehr wenig dagegen in siedendem Benzol.

308. C. Paal und A. Dexheimer: Über kolloidales Kupferoxydul.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 24. Juni 1914.)

Die Bildung von kolloidalem Kupferoxydul wurde schon vor 15 Jahren von Lobry de Bruyn¹⁾ beobachtet, der es in Gelatine-Lösung herstellte. Paal und Leuze²⁾ erhielten Kupferoxydul-Hydrosol als Zwischenprodukt bei der Reduktion des Kupferoxyd-Hydrosols³⁾ zur roten Modifikation des kolloidalen Kupfers. Wendet man nun zur Reduktion des kolloidalen Kupferoxyds an Stelle von Hydrazinhydrat eine alkalisch gemachte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin an, so geht die Reduktion des Kupferoxyds nur bis zur Oxydulstufe⁴⁾. Die so erhaltenen, durch protalbinsaures oder lysalbinsaures Natrium vor der Gelbildung geschützten Kupferoxydul-Hydrosole, die überschüssiges Alkali, Hydroxylamin und Chlornatrium beigemischt enthalten, müssen, um sie zu reinigen, längere Zeit gegen Wasser dialysiert werden. Bei der leichten Oxydierbarkeit des Kupferoxydul-Sols gelingt dies aber nur bei völligem Luftabschluß, und es ist daher schwierig, reine Präparate auf diesem Wege in Lösung oder in fester Form zu erhalten. Wir haben daher schon vor sechs Jahren die Versuche wieder aufgenommen und die nach Paal und Leuze (l. c.) dargestellten Kupferoxyd-Hydrosole mit freiem Hydroxylamin

¹⁾ R. 19, 251 [1900]. ²⁾ B. 39, 1550 [1906]. ³⁾ B. 39, 1545 [1906].

⁴⁾ W. Leuze, Zur Kenntnis kolloidaler Metalle und ihrer Verbindungen; Dissertation, Erlangen 1904.

reduziert, um so die Möglichkeit der Reoxydation während der Dialyse, die bei Anwendung von freiem Hydroxylamin unnötig ist, zu umgehen.

Versetzt man die Kupferoxyd-Hydrosole mit einer Lösung von reinem Hydroxylamin, so tritt schon in der Kälte unter Gasentwicklung Reduktion ein, die durch schwaches Erwärmen sehr beschleunigt wird und zu einer quantitativen Umwandlung des Kupferoxyd-Sols in das des Kupferoxyduls führt¹⁾. Die so erhaltenen Lösungen lassen sich bei hinreichendem Abschluß des Luftsauerstoffs ohne Schwierigkeit in feste, kolloidal lösliche Form bringen, in der das Kupferoxydul weit weniger leicht oxydierbar ist, wie als flüssiges Hydrosol, das durch den Luftsauerstoff nach einiger Zeit vollständig in das Kupferoxyd-Sol zurückgeht.

Je nachdem für die Reduktion zum Kupferoxydul nur die eben erforderliche Menge oder ein Überschuß von Hydroxylamin angewendet wird, zeigen die so erhaltenen Produkte sowohl in Lösung als auch in fester Form einen ganz auffallenden Unterschied in ihrer Beständigkeit gegen Luftsauerstoff. Die einen Überschuß von Hydroxylamin enthaltenden Präparate werden durch dieses vor dem Angriff durch den Luftsauerstoff geschützt. Die Adsorptionsverbindungen von Kupferoxydul-Sol mit protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium halten das überschüssige Hydroxylamin sehr fest. Es zeigt sich dies, wenn man die Lösungen mit verdünnten Säuren unter Vermeidung eines Überschusses versetzt, wodurch die Adsorptionsverbindung des Kupferoxyduls mit den freien Eiweiß-Spaltungsprodukten gefällt wird, die sich in Alkali wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften kolloidal löst. Die Fällung enthält, wenn das Sol mit Hydroxylamin-Überschuß dargestellt war, trotz guten Auswaschens noch freies Hydroxylamin, was sich an ihrem höheren Stickstoffgehalt und der größeren Oxydationsbeständigkeit im Vergleich zu den ohne Hydroxylamin-Überschuß analog erhaltenen Fällungen, zu erkennen gibt. Es ist sicher anzunehmen, daß es sich hierbei um keine chemische Bindung des Hydroxylamins, sondern um Adsorption handelt.

¹⁾ Das Auftreten von kolloidalem Kupferoxydul ist seit Jahrzehnten unzählige Male beim Nachweis von Zucker in Diabetiker-Harnen mittels Fehlingscher Lösung beobachtet worden, ohne daß die Erscheinung eingehender untersucht worden wäre. Enthalten diese Harne neben Zucker auch Eiweiß oder dextrinartige Substanzen, was nicht allzu selten vorkommt, dann spielen sie die Rolle des Schutzkolloids, und es bedarf dann langen Kochens, um das Kupferoxydul-Sol zur Ausflockung zu bringen.

Kolloidales Kupferoxydul mit protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid.

Die für die Reduktionsversuche dienende wäßrige Lösung von freiem Hydroxylamin stellten wir uns durch genaue Umsetzung einer Hydroxylaminsulfat-Lösung mit Barytwasser dar. Im Filtrat durfte weder Barium- noch Sulfat-Ion nachweisbar sein.

Als Ausgangsmaterialien dienten eine Anzahl von festen Präparaten von kolloidalem Kupferoxyd, die nach Paal und Leuze (l. c.) unter Anwendung von protalbinsaurem bezw. lysalbinsaurem Natrium dargestellt worden waren.

I. 0.5 g eines schwarze Lamellen bildenden Präparates, das 15.27 % Cu = 19.12 % CuO und 3.18 % Na enthielt, wurde in 10 ccm Wasser gelöst. Zu der auf dem Wasserbade schwach erwärmten, im durchfallenden Licht braunvioletten, im reflektierten Licht undurchsichtig schwarzblauen Lösung fügten wir tropfenweise Hydroxylamin-Lösung hinzu, bis die unter Gasentwicklung vor sich gehende Reduktion beendet war.

Es war eine im durchfallenden Licht klare, leuchtend orange mit einem Stich ins Bräunliche gefärbte Flüssigkeit entstanden, die im reflektierten Licht als gelbgraue, undurchsichtige Milch erschien. Sie wurde in vacuo möglichst rasch eingedunstet. Es hinterblieben spröde, gelbgrünliche Lamellen, die sich in Wasser kolloidal lösten.

0.4870 g Sbst. verloren bei 100° in vacuo getrocknet 0.0279 g H₂O = 5.71 % H₂O. — 0.1486 g Sbst.: 0.0299 g CuO, 0.0145 g Na₂SO₄.

Gef. Cu 16.07 = Cu₂O 18.09, Na 3.16¹⁾.

II. 1 g eines 7.51 % Cu = 9.4 % CuO und 2.45 % Na enthaltenden Präparates wurden in 10 ccm Wasser gelöst, wie angegeben mit der eben erforderlichen Menge Hydroxylamin reduziert und das Cu₂O-Hydrosol zur Trockne gebracht. Gelbe, zerreibliche Lamellen, die sich in Wasser zu einer im durchfallenden Licht klaren, orange gefärbten Flüssigkeit lösten, die im reflektierten Licht als graugelbe Milch erschien.

0.3680 g Sbst.: 0.0208 g H₂O = 5.65 % H₂O. — 0.1574 g Sbst.: 0.0147 g CuO, 0.0160 g Na.

Gef. Cu 7.52 = Cu₂O 8.46, Na 3.01.

Die wäßrige Lösung des Präparates blieb, mit dem fünffachen Volumen n.-Natriumchlorid-Lösung versetzt, auch beim Kochen unverändert. Gesättigte Natriumchlorid-Lösung war in der Kälte ohne Wirkung, beim Kochen trat Gelbfärbung unter Ausscheidung graugelber Flocken ein. n/2-Na₂HPO₄-Lösung schied beim Kochen erst nach einigem Stehen einen rötlich-gelben Niederschlag aus. Zusatz des fünffachen Volumens einer n.-Calciumchlorid-Lösung bewirkte schon in der Kälte Gelbfärbung in Gestalt gelblicher Flocken.

¹⁾ Die Kupfer-, Natrium- und Stickstoff-Bestimmungen sämtlicher Präparate wurden mit den bei 100° in vacuo getrockneten Substanzen ausgeführt.

III. 1.5 g des im Versuch I verwendeten Präparates wurden in angegebener Art, aber mit einem Überschuß von Hydroxylamin, reduziert. Die so erhaltene Lösung war im durchfallenden Licht klar gelbrot, im reflektierten Licht eine kupferfarbige Milch. Im festen Zustande bildete das Produkt rotbraune, in Wasser kolloidal lösliche, spröde Krusten.

0.9920 g Sbst.: 0.0482 g H_2O = 4.86% H_2O . — 0.1370 g Sbst.: 0.0284 g CuO , 0.1490 g Na_2SO_4 .

Gef. Cu 16.56 = Cu_2O 18.63, Na 3.52.

IV. 1.5 g kolloidales Kupferoxyd mit 6.31% Cu wurden, in wenig Wasser gelöst, mit überschüssigem Hydroxylamin reduziert. Das Kupferoxydul-Sol war im durchfallenden Licht orange, im reflektierten Licht gelbrot-milchig gefärbt. Im festen Zustande bildete das Produkt rotbraune Lamellen.

1.4352 g Sbst.: 0.0949 g H_2O = 6.61% H_2O . — 0.1823 g Sbst.: 0.0154 g CuO , 0.0162 g Na_2SO_4 .

Gef. Cu 6.74 = Cu_2O 7.58, Na 2.49.

Gegen Elektrolyte verhielt sich das Hydrosol wie das des Präparats II.

Nach halbjähriger Aufbewahrung war das Präparat noch in Wasser leicht löslich. Die Lösung war im durchfallenden Licht leuchtend gelbbraun, im reflektierten Licht graugrün-milchig, was auf eine teilweise, wenn auch geringe Reoxydation hindeutet.

Kolloidales Kupferoxydul mit lysalbinsaurem Natrium.

V. Das für den Versuch verwendete kolloidale Kupferoxyd enthielt 11.07% Cu = 13.85% CuO und bestand aus grünlich-schwarzen, spröden Lamellen, deren Lösung im durchfallenden Licht blauviolett war. 1 g der Substanz wurde mit der für die Reduktion erforderlichen Menge Hydroxylamin erwärmt, wobei die Farbe der Lösung im durchfallenden Licht in Orange überging. Im auffallenden Lichte bildete die Flüssigkeit eine grünlichgelbe Milch. In fester Form wurde das Produkt in Gestalt brauner, spröder Krusten erhalten, die sich mit den ursprünglichen Eigenschaften in Wasser lösten.

1.0205 g Sbst.: 0.0715 g H_2O = 7.0% H_2O . — 0.1600 g Sbst.: 0.0217 g CuO , 0.0217 g Na_2SO_4 .

Gef. Cu 10.83 = Cu_2O 12.2, Na 3.58.

Das Verhalten gegen Elektrolyte war das in Versuch II beschriebene.

VI. 1 g eines blauschwarzen, spröde Lamellen bildenden Präparats, das 21.98% Cu = 27.5% CuO enthielt, wurde, in 10 ccm Wasser gelöst, mit überschüssigem Hydroxylamin reduziert. Die Lösung zeigte nun die Farbe des vorhergehenden Präparats V. In festem Zustande bildete es grünlich-schwarze Lamellen.

0.8958 g Sbst.: 0.0341 g H_2O = 3.80% H_2O . — 0.1184 g Sbst.: 0.0368 g CuO , 0.1160 g Na_2SO_4 . — 0.2261 g Sbst.: 16.6 ccm N (15.5°, 749 mm).

Gef. Cu 24.83 = Cu_2O 27.95, Na 3.17, N 9.19.

Auf freie Lysalbinsäure berechnet, ergibt sich ein Stickstoffgehalt von 13.34%, während der Stickstoffgehalt des als Ausgangsmaterial dienenden

lysalbinsauren Natriums, ebenfalls auf freie Säure berechnet, 12.33 % beträgt. Es hatte somit, bedingt durch adsorbiertes NH_2OH , eine Stickstoffzunahme um 1 % stattgefunden, obwohl das Präparat bei 100° in vacuo getrocknet worden war.

VII. 1.5 g desselben Ausgangsmaterials wie im vorhergehenden Versuch wurden mit überschüssigem Hydroxylamin reduziert und das so erhaltene Kupferoxydul-Hydrosol mit Essigsäure in ganz geringem Überschuß versetzt. Es fiel die Adsorptions-Verbindung von kolloidalem Kupferoxydul mit freier Lysalbinsäure in dunklen Flocken aus, die auf dem Filter ausgewaschen und in vacuo getrocknet wurden.

Im Filtrat waren nur Spuren von Kupfer (als Acetat) nachweisbar. Der trockne Rückstand bildete eine dunkelgrüne Masse und zerrieben ein smaragdgrünes Pulver, das sich in verdünnter Natronlauge zum ursprünglichen Kupferoxydul-Sol löste.

0.8826 g Sbst.: 0.0777 g H_2O = 8.69 % H_2O . — 0.1395 g Sbst.: 0.0530 g CuO .

Gef. Cu 30.35 = Cu_2O 34.17.

Durch die Fällung hatte sich somit das feste Cu_2O -Sol im Niederschlage angereichert, während ein Teil der Lysalbinsäure in Lösung geblieben war.

VIII. Die konzentrierte, wäßrige Lösung von 1 g eines schwarzblaue Lamellen bildenden Präparates von kolloidalem Kupferoxyd mit 13.23 % Cu wurde mit überschüssigem Hydroxylamin reduziert und in vacuo zur Trockne gebracht. Die Substanz bildete braunrote Lamellen, deren wäßrige Lösung im durchfallenden Licht gelbrot, im reflektierten Licht milchig gelbgrau war.

0.8654 g Sbst.: 0.0613 g H_2O = 6.71 % H_2O . — 0.1598 g Sbst.: 0.0293 g CuO , 0.0141 g Na_2SO_4 . — 0.2365 g Sbst.: 21.8 ccm N (16° , 742 mm).

Gef. Cu 14.56 = Cu_2O 16.39, Na 2.86, N 10.43.

Der Stickstoffgehalt, auf freie Lysalbinsäure berechnet, beträgt 12.92 %, er ist also ebenfalls durch adsorbiertes Hydroxylamin um ungefähr 0.6 % erhöht (s. Versuch VI).

Die Lösung des Präparats in wenig Wasser zeigt auch Alkosol-Charakter, denn beim Mischen mit dem mehrfachen Volumen Alkohol blieb die Lösung im durchfallenden Licht klar und auch ein Zusatz von Äther rief keine Veränderung hervor. Erst nach mehrtägigem Stehen schied sich eine gelbrote, äußerst feinflockige Fällung ab, die sich in Wasser wieder kolloidal löste.

Die wäßrige Lösung des Präparates zeigt gegen Elektrolyte folgendes Verhalten: Mit dem fünffachen Volumen *n*-Natriumchlorid-Lösung versetzt, blieb die Mischung in der Kälte und bei kurzem Kochen unverändert. Gesättigte Natriumchlorid-Lösung rief in der Kälte keine Veränderung hervor, beim Erhitzen trat Trübung und Ausscheidung graugelber Flocken des irreversiblen Gels ein. $\frac{n}{2}$ - Na_2HPO_4 -Lösung verhielt sich wie vorstehende Lösung *n*-Calciumchlorid-Lösung rief schon in der Kälte Ausflockung hervor.