

**438. O. Kühling: Ueber die gemeinschaftliche Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf Kupferoxyd.**

(Eingegangen am 10. August 1901.)

Im Jahre 1867 hat R. Wagner auf basisch kohlensaures Kupferoxyd, welches er in Wasser suspendirte, Kohlensäure unter dem Druck von etwa 6 Atmosphären einwirken lassen<sup>1)</sup>. Er erhielt dabei eine grüne Lösung, welche vielleicht Kupferbicarbonat enthielt, aber beim Kochen nicht neutrales Carbonat abschied, sondern das gewöhnliche basische Kupfercarbonat; das nicht gelöste Kupfersalz war in krystallinisches Malachitpulver übergegangen.

Es schien nun nicht ausgeschlossen, dass man zum neutralen Kupfercarbonat gelangen könne, wenn man die ebenfalls unter verstärktem Druck anzuwendende Kohlensäure unter Bedingungen zur Reaction brachte, unter denen vielleicht der Einfluss des Wassers zurückgedrängt wurde, wenn man also z. B. an Stelle des Letzteren concentrirte Salzlösungen verwendete. In diesem Fall konnte auch davon Abstand genommen werden, den Druck der comprimirten Kohlensäure durch Druckflaschen oder ähnliche mechanische Vorrichtungen zu erhalten, da ja bekanntlich der Gasdruck der Kohlensäure in concentrirten Salzlösungen ohnehin ein wesentlich stärkerer ist als in Wasser. Ausserdem wurde, damit von vornherein möglichst günstige Bedingungen hergestellt sind, als Ausgangsmaterial nicht das von Wagner angewendete basische Kupfercarbonat gewählt, sondern das von Hydroxylgruppen freie Kupferoxyd, natürlich frisch gefällt und sorgfältig ausgewaschen.

Das neutrale Salz entstand aber auch unter diesen Bedingungen nicht; es wurden ausschliesslich basische Salze erhalten, aber es zeigte sich, dass der Reactionsverlauf in hohem Grade von der Natur der angewendeten Salze abhängig war und unter sonst gleichen Bedingungen in ganz verschiedener Richtung verlief, wenn Lösungen mit verschiedenen Anionen verwendet wurden.

Wurde beispielsweise Kupferoxyd in einer kalt gesättigten Kochsalzlösung suspendirt und anhaltend Kohlensäure eingeleitet, so entstand ein basisches, kohlensäurefreies Chlorid, für das sich die Formel  $\text{Cu}_7\text{Cl}_3\text{O}_{11}\text{H}_{11}$  ergab, dagegen wurde gewöhnliches, basisch kohlensaures Kupferoxyd,  $\text{OH.Cu.O.CO.O.Cu.OH}$ , erhalten, als an Stelle des Kochsalzes eine kalt gesättigte Lösung von Natriumnitrat angewendet wurde.

Im ersten Fall hatte also die Kohlensäure unter Zersetzung der Salzlösung, also unter Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure, gewirkt, im letzteren hatte die Natronsalpeterlösung lediglich durch

<sup>1)</sup> Zeitschr. für analyt. Chem. 6. 169.

Druckerhöhung die Einwirkung der Kohlensäure auf das Kupferoxyd erleichtert.

Dass Kohlensäure unter verstärktem Druck stärker saure Eigenschaften besitzt als unter Atmosphärendruck, ist bekannt und kann leicht zur Anschauung gebracht werden, wenn mit Methylorange gefärbtes Wasser unter Druck mit der Säure gesättigt wird, wobei deutliche Rothfärbung auftritt<sup>1)</sup>. Auch das ist bekannt, dass diese Verstärkung der sauren Eigenschaften durch Salzlösungen hervorgerufen werden kann<sup>2)</sup>. Auffallend ist nur das verschiedene Verhalten von Chlornatrium und Natriumnitrat, da zur Erklärung desselben weder die verschiedene Löslichkeit (die Differenzen sind nicht so gross, 100 Theile kaltes Wasser lösen 35 Theile Chlornatrium = 0.73 Mol. und 80 Theile Natriumnitrat = 0.94 Mol.), noch die verschiedene Acidität herangezogen werden kann, da die Letztere ja, wie sich aus der elektrischen Leitfähigkeit ergeben hat, für Salzsäure und Salpetersäure annähernd gleich ist. Da schliesslich auch die Kationen in dem gewählten Beispiel die gleichen sind, so ist der Grund des verschiedenen Verhaltens der Salze vielleicht in der verschiedenen Flüchtigkeit der ihnen zu Grunde liegenden Säurereste zu suchen.

Man könnte annehmen, dass die primär abgeschiedenen Chlorionen infolge ihrer grösseren Beweglichkeit sich mit dem Kupferoxyd umsetzen, bevor die Kohlensäure in Wirksamkeit treten kann, während andererseits das zunächst ebenfalls in geringer Menge in Freiheit gesetzte  $\text{NO}_3$ -Ion durch die unter den gewählten Bedingungen grössere Beweglichkeit des Kohlensäureions zurückgedrängt und an der Umsetzung mit dem Kupferoxyd verhindert wird; dass also im ersten Fall die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Chlorion und dem Kupferoxyd grösser ist als zwischen Kupferoxyd und dem Kohlensäureion, während im letzteren Fall die Reaktionsgeschwindigkeit des  $\text{NO}_3$ -Ions mit dem Kupferoxyd der des Kohlensäureions gegenüber zurücksteht. — Immerhin ist es nicht unwahrscheinlich, dass auch andere, bisher nicht näher studirte Verhältnisse die Reaction beeinflussen. Das scheint mir daraus hervorzugehen, dass die Umsetzung überaus träge verläuft, wenn an Stelle der Kochsalzlösung eine Lösung von Bromnatrium (von dem 100 Theile kaltes Wasser 75 Theile = 0.72 Mol. lösen) angewendet wird, und dass die Reaction ebenfalls sehr verzögert wird, wenn an Stelle der Natriumsalze die entsprechenden Kaliumsalze zur Verwendung kommen. So war z. B. bei einer Einwirkungsdauer der Kohlensäure, welche ausreichte, um eine ge-

<sup>1)</sup> Vgl. Bodländer und Breull, Zeitschr. für angew. Chem. 1901, 384.

<sup>2)</sup> Arrhenius, Zeitschr. für Elektrochemie 6, 10; H. Müller, diese Berichte 3, 40; vgl. auch Bodländer und Breull, Zeitschr. für angew. Chem. 1901, 387.

wisse Menge unter Kochsalz suspendirtes Kupferoxyd vollständig in das basische Salz umzuwandeln, bei Anwendung von Bromnatrium nur eine sehr geringe Menge des Oxyds umgesetzt, und wenn an Stelle von Kochsalz Chlorkalium trat, musste wenigstens doppelt so lange Kohlensäure eingeleitet werden, um ein dem erwähnten Chlorid in seinen Eigenschaften ähnliches Product zu erhalten.

#### Experimentelles.

Zur Ausführung der angedeuteten Operationen wurde frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Kupferoxyd in nicht zu grosser Menge in hohen Glaszylindern mit der betreffenden Salzlösung übergossen und in die Mischung so lange ein ununterbrochener Kohlensäurestrom eingeleitet, bis das Product den nach einiger Zeit auftretenden grünen bezw. grüngrauen Farbenton nicht mehr änderte. Die Dauer der Umsetzung ist, wie erwähnt, verschieden; bei den angewendeten Mengen, ca. 7—8 g Kupferoxyd war die Reaction in der Kochsalzlösung gewöhnlich nach 2—3 Tagen, in der Nitratlösung meist nach 4—5 Tagen beendet. Enthielt das Kupferoxyd gröbere Partikel, so entzogen sich dieselben der Umsetzung. Die Trennung gelang dadurch, dass die entstandenen basischen Salze so feinkörnig sind, dass sie durch die Maschen eines feinen Siebes von Seidengaze, wie es zum Absieben von Analysenproben gebraucht wird, glatt hindurchgehen, während die unzersetzten Kupferoxydtheile zurückgehalten werden. Die so von festen Verunreinigungen befreiten Producte wurden durch Decantiren mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen und zur Analyse im Vacuum getrocknet.

#### Product aus Kupferoxyd, Kochsalz und Kohlensäure.

Die erhaltene Verbindung stellt ein hellgrün-graues, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver dar (das Filtrat enthält Natriumbicarbonat). Es gelang nicht, die Verbindung vollständig von anhaftendem Alkalisalz zu befreien, deshalb wurde diese Beimengung in jedem Analysenmaterial besonders bestimmt. Sie erwies sich bei der qualitativen und quantitativen Untersuchung als Natriumbicarbonat und wurde als solches von der abgewogenen vacuumtrocknen Substanz in Abzug gebracht. Zur Analyse wurde die in Salzsäure gelöste Substanz mit Schwefelwasserstoff behandelt und das ausgefällte Kupfer als Sulfür bestimmt (im Filtrat wurde das Alkali ermittelt), das Chlor wurde gewichtsanalytisch als Chlorsilber bestimmt, das Wasser durch Erhitzen im Rohr bis auf 240° ausgetrieben und im Chlorcalciumrohr aufgefangen. Bei mässig erhöhter Temperatur erleidet das vacuumtrockne Product nur minimale Gewichtsverluste, die Hauptmenge des Wassers spaltet sich erst oberhalb 200° ab, sodass man dasselbe ausschliesslich als Constitutionswasser auffassen muss. Danach ist die

oben gegebene Bruttoformel  $\text{Cu}_7\text{Cl}_3\text{O}_{11}\text{H}_{11}$  aufzulösen in  $\text{OH}\cdot\text{Cu}\cdot\text{Cl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $5\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Beim Erhitzen auf  $240^\circ$  verwandelt sich das Salz in ein braunschwarzes Pulver, welches, sofern das Erhitzen vorsichtig ausgeführt war, noch das gesammte Chlor der ursprünglichen Verbindung enthält. Eine Analyse dieses Products ist unten angegeben; sie entspricht annähernd der Formel  $\text{Cu}_7\text{Cl}_3\text{O}_5$ ; doch sind die Untersuchungen über diese Verbindung noch nicht abgeschlossen und behalte ich mir weitere Mittheilungen darüber vor.

Beim Kochen mit Wasser verliert die Verbindung  $\text{Cu}_7\text{Cl}_3\text{O}_{11}\text{H}_{11}$  allmählich ihre grüne Farbe und nimmt zunächst einen gelblich-grauen, dann einen dunkleren Ton an. Es gelang aber trotz mehrfacher Erneuerung des Wassers und tagelangem Kochen nicht, auf diesem Wege die gesammte Salzsäure abzuspalten.

Zur Analyse wurden zwei Producte a) und b) verwendet, welche gesondert dargestellt waren:

a) 0.9457 g Sbst.: 0.7065 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ , 59.67 pCt. Cu. — 0.9824 g Sbst.: 0.7398 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ , 60.15 pCt. Cu. — 0.7903 g Sbst.: 0.4733 g  $\text{AgCl}$ , 14.81 pCt. Cl. — 1.3208 g Sbst.: 0.1519 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 1.28 pCt. H.

b) 0.9203 g Sbst.: 0.6936 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ , 60.17 pCt. Cu. — 0.9449 g Sbst.: 0.7157 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ , 60.49 pCt. Cu. — 0.9206 g Sbst.: 0.5365 g  $\text{AgCl}$ , 14.42 pCt. Cl. — 0.993 g Sbst.: 0.5808 g  $\text{AgCl}$ , 14.47 pCt. Cl. — 0.965 g Sbst.: 0.1274 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 1.47 pCt. H.

$\text{Cu}_7\text{Cl}_3\text{O}_{11}\text{H}_{11}$ . Ber. Cu 60.27, Cl 14.42, H 1.48.

Analyse des braunschwarzen, durch Erhitzen des vorstehenden erhaltenen Products:

1.1886 g Sbst.: 1.0367 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ , 71.28 pCt. Cu. — 0.8383 g Sbst.: 0.5819 g  $\text{AgCl}$ , 17.17 pCt. Cl.

$\text{Cu}_7\text{Cl}_3\text{O}_5$ . Cu 70.48, Cl 16.86.

Product aus Kupferoxyd, Natriumnitrat und Kohlensäure.

Die erhaltene Verbindung ist hellgrün, feinkörnig, amorph, unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen färbt sie sich braunschwarz. Durch anhaltendes Auswaschen durch Decantiren lässt sie sich von anhaftendem Alkalisalz fast vollständig befreien. Das von mir analysirte Product enthielt nur minimale Spuren von Natriumnitrat. Im Uebrigen stimmten die Eigenschaften des Products vollständig mit denen des gewöhnlichen basischen Kupfercarbonats überein.

1.0476 g Sbst.: 0.7557 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ , 57.69 pCt. Cu. — 0.5002 g Sbst.: 0.0997 g  $\text{CO}_2$ , 19.93 pCt.  $\text{CO}_2$ . — 0.5423 g Sbst.: 0.1079 g  $\text{CO}_2$ , 20.19 pCt.  $\text{CO}_2$ . — 0.559 g Sbst.: 0.0482 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.96 pCt. H.

$\text{OH}\cdot\text{Cu}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{Cu}\cdot\text{OH}$ . Cu 57.55,  $\text{CO}_2$  19.89, H 0.904.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Anorganisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.