Über Kristallisation und Wasserabspaltung des Kupferhydroxydes

Von

E. HAYEK

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Eingelangt am 5. 2. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 7. 2. 1936)

Kupfer II-hydroxyd ist der Gegenstand zahlreicher Abhandlungen¹ gewesen, welche sich besonders mit der Frage des Vorganges der Wasserabspaltung beschäftigten, weil dieses Hydroxyd durch den Farbenumschlag von blau in braunschwarz sich als Modellschubstanz für solche Beobachtungen besonders eignet.

Das Ausgangsprodukt solcher Untersuchungen war meist durch Fällung von Kupfersalzen mit Lauge erhaltenes Hydroxyd, oder Pseudomorphosen nach verschiedenen kristallisierten basischen Kupfersalzen. Merkwürdigerweise wurden die so erhaltenen interessanten Ergebnisse niemals durch Versuche an einer gut kristallisierten Substanz ergänzt, obwohl der im folgenden beschriebene Weg zur Darstellung aus einer Kupferoxydammoniaklösung durchaus naheliegend ist, und andererseits es ja auch gar nicht gewiß erscheinen mußte, daß das als Pseudomorphose erhaltene Produkt auch das unter normalen Umständen stabile sei, wie dies z. B. auch bei dem α -Zinkhydroxyd nicht der Fall ist².

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war also erstens, ein Verfahren zu finden, nach dem ein kristallisiertes Kupferhydroxyd

¹ V. KOHLSCHÜTTER u. L. TUSCHER, Z. anorg. u. allg. Ch. 111 (1920) 193. — H. u. U. v. EULER, Z. anorg. u. allg. Ch. 124 (1924) 70. — V. KOHLSCHÜTTER u. V. SEDELINOVICH, Z. f. Elektroch. 29 (1923) 30. — V. KOHLSCHÜTTER, Helv. Chim. acta 12 (1929) 512.

² W. FEITKNECHT, Z. Kristallogr. (A) 84 (1932) 173.

durch Fällung erhalten wird, welches durch ein Röntgendiagramm identifiziert werden kann, und zweitens dessen Verhalten bei der Wasserabspaltung zu prüfen. Schließlich sollte ein alkalifreies Hydroxydgel in gleicher Weise untersucht werden.

Die bisherigen Versuche zur Darstellung des kristallisierten Hydroxydes fußen größtenteils auf dem Umweg über die Pseudomorphose nach basischen Salzen. Durch Verdünnen stark alkalischer Cupritlösungen wurden nur sehr unvollkommene Kristalle erhalten, so schieden sich nach KOHLSCHÜTTER³ „... Nadeln aus, deren Röntgendiagramm auf einen noch unvollkommenen Gitterverband schließen läßt“. Die Darstellung aus ammoniakalischer Kupfersalzlösung durch Durchleiten von Luft⁴ führt auch nicht zu reinen Präparaten, da selbst wenn die Lösung von Anfang an frei von Anionen außer OH' war, mit der Entfernung des Ammoniaks stets gleichzeitig Nitrat und Nitrit entsteht, welche zur Bildung von basischen Salzen Anlaß geben können.

Es wurde deshalb eine Lösung von Kupferoxyd in konzentriertem Ammoniak bei Zimmertemperatur im Vakuum über Schwefelsäure 1:1 vom Ammoniak befreit, wodurch Kupferhydroxyd in Form von blauen Krusten erhalten wurde. Diese erschienen unter dem Mikroskop als Aggregate von länglichen annähernd rechteckigen Blättchen, welche Doppelbrechung zeigten. Versuche durch langsames Verdünnen mit Wasser zu dem gleichen Ziel zu kommen schlugen fehl, es bildete sich stets an der Wand Kupferoxyd, auch wenn die Glaswand durch eine solche aus Glimmer, Paraffin oder Quarzglas ersetzt wurde. Gelegentlich schien sich zu Beginn der Reaktion das Hydroxyd zu bilden, dies ging aber mit ihrem Fortschreiten stets in Oxyd über. Durch rasches Verdünnen einer Kupferoxydammoniaklösung mit Wasser wurde „amorphes“ Kupferhydroxyd erhalten.

Es wurden nun Röntgendiagramme nach der Pulvermethode angefertigt von folgenden Substanzen:

1) Kupferhydroxyd kristallisiert, aus Kupferoxydammoniak erhalten.

2) Kupferhydroxyd, Pseudomorphose nach basischem Nitrat, erhalten aus $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit Harnstoff bei 80° und Behandeln mit Natronlauge.

³ l. c.

⁴ N. PELIGOT, C. R. Acad. Sci. Paris. 53 (1861) 209.

3) Kupferhydroxyd „amorph“, wie oben beschrieben aus Kupferoxydammoniak erhalten, nach dem Auswaschen vier Wochen in Wasser gealtert, über KOH im Vakuum getrocknet.

4) Desgleichen, aber nur einen Tag gealtert.

Die vier Substanzen erwiesen sich als identisch, die DEBYE-Diagramme unterschieden sich nur in der Linienbreite, und zwar erschien das von 1) so scharf, daß es auch zu einer Auswertung geeignet wäre, die Linien von 2) und 3) waren erheblich verbreitert während 4) eben noch gut als identisch mit den ersten zu erkennen war.

Es war nun die Beständigkeit der Substanzen gegen Wasserabspaltung zu untersuchen. Von dem durch Fällung mit Alkali erhaltenem Produkt ist bekannt, daß es auch nach andauerndem Auswaschen nach einiger Zeit von selbst, rasch beim Kochen in Kupferoxyd übergeht. Wie KOHLSCHÜTTER⁵ festgestellt hat, sind die pseudomorphen Hydroxyde in dieser Beziehung viel stabiler. Auch diese werden aber beim Kochen in reinem Wasser nach einiger Zeit dehydratisiert. VAN BEMMELEN⁶ meint, daß das adsorbierte Alkali die Entwässerung des Kupferhydroxyds verursache und v. EULER⁷ stellte fest, daß sie bei einer gewissen Hydroxylionenkonzentration, dem isoelektrischen Punkt des amphoteren Kupferhydroxydes, am raschesten vor sich geht. KOHLSCHÜTTER betont besonders den Einfluß der Teilchengröße und Konzentration.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung läßt den Einfluß des Alkalis ganz besonders hervortreten: Man kann sowohl das kristallisierte als auch das amorphe Hydroxyd in reinem, nicht alkaliabgebendem Glas in reinem Wasser stundenlang kochen, ohne daß Anhydrisierung eintritt. Man wird annehmen können, daß das Gel im wesentlichen nur Ammoniumionen adsorbiert hat (entsprechend der im Allgemeinen positiven Ladung entsprechender kolloider Hydroxyde) und dieses schwache Ion die amphotere Wasserabspaltung nicht einleiten kann; beim kristallisierten Hydroxyd spielt die Adsorption natürlich gar keine Rolle, während die pseudomorphen Hydroxyde große innere Oberflächen besitzen und demgemäß nicht alkalifrei zu erhalten sind.

⁵ l. c.

⁶ H. VAN BEMMELEN, Z. anorg. u. allg. Ch. 5 (1894) 466.

⁷ l. c.

Um dem Einwand zu begegnen, daß durch Bildung von basischen Salzen eine Stabilisierung eingetreten sein kann (hier durch Carbonat, durch Aufnahme von CO_2 aus der Luft), wurden analoge Versuche mit einem unter vollkommenem Kohlensäureabschluß hergestelltem Präparat ausgeführt. Sie führten zu dem gleichen Ergebnis. Die verschieden stark stabilisierende Wirkung von Salzen mit verschiedenem Anion ist wohl so zu erklären, daß im System basisches Kupfersalz + Alkali = Alkalisulfat + Kupferhydroxyd das Gleichgewicht nicht immer gleich weit nach rechts verschoben ist; pH -Messungen in den Systemen Metalloxyd + Alkalisalz könnten darüber Aufschluß bringen.

Schließlich wurden die Präparate noch einer bereits von KOHLSCHÜTTER zur Charakterisierung der verschiedenen Hydroxyde verwendeten Methode, der Behandlung mit 3% igem Wasserstoffsuperoxyd unterworfen, und zwar außer den mit 1), 2) und 3) bezeichneten Substanzen noch 5): ein „Bremer Blau“, d. h. ein Hydroxyd erhalten durch Behandeln von basischem Kupfernitrat mit NaOH und 6): basisches Kupfernitrat. Auch hier zeigten sich wieder die charakteristischen Unterschiede zwischen den mit Alkali in Berührung gekommenen Substanzen und den davon absolut freien. Während das Bremer-Blau 5) sich rasch über grün in dunkelbraun färbt und sich daran Sauerstoff entwickelt, tritt die Reaktion mit dem amorphen Hydroxyd 3) viel langsamer ein, obwohl nach der Geschwindigkeit der Sedimentation der wässrigen Aufschlemmung und der Linienbreite des Röntgendiagrammes zu schließen 3) die kleinere Teilchengröße aufwies. Das pseudomorphe Hydroxyd 2) färbt sich ebenfalls noch rasch braun, während das kristalline lange Zeit hindurch grün bleibt. Erst nach 24 Stunden ist auch dieses Präparat schwarz. Bemerkenswert ist, daß auch das basische Nitrat 6) bis zur Schwarzfärbung mit dem H_2O_2 reagiert, und zwar nicht viel langsamer als 1), dabei bleibt die äußere Form vollständig erhalten und die Reaktion scheint zunächst überhaupt nur die Oberfläche zu ergreifen.

Zusammenfassung.

Es wurde kristallisiertes Kupferhydroxyd aus Kupferoxydammoniaklösung hergestellt und durch Röntgendiagramme die kristallographische Identität mit den bekannten pseudomorphen Hydroxyden bezeugt.

Die größere Stabilität dieses und eines aus derselben Lösung hergestellten amorphen Hydroxydes gegen Wasserabspaltung, gegenüber den mit Alkalihydroxyd hergestellten Präparaten bestätigt die Alkaliadsorption als Ursache des Dehydratationsvorganges bei niederen Temperaturen.