

Die hier mitgetheilten Versuche sind auch beschrieben in der Inauguraldissertation des Herrn Dr. Bindschädler (Zürich 1865), der ich die zur Erläuterung benutzten Zeichnungen entnommen habe.

Ueber die Einwirkung der Eisenoxydsalze auf Kupferoxydsalze.

von

E. Braun.*)

Das Vorkommen des gediegenen Kupfers in Trapp-
pen und Melaphyren (Zwickau, Oberstein, auf den

*) Mein trefflicher, leider zu früh verstorbener Freund, E. Braun, hatte zu seiner Promotion eine Arbeit über die Reduction von Kupferoxyd durch Eisenoxydul begonnen und 1860—1861 eine Reihe von Versuchen im Göttinger Universitätslaboratorium unter Leitung von Herrn Obermedizinalrath Wöhler angestellt. Die Notizen und Manuscripte des Freundes übernahm ich in der Hoffnung, die begonnenen Untersuchungen bald fortsetzen zu können. Seither war ich aber mit anderen eigenen Arbeiten zu sehr beschäftigt, als dass ich durch selbstständige Versuche die begonnene Arbeit hätte fortsetzen können.

Knop's Beobachtungen (Leonhard u. Bronn's N. Jb. f. Min. etc. 1861 p. 513 ff.) und Wibel's wiederholte Arbeiten haben weitergehende Versuche nothwendig gemacht. Da ich nun selbst keine Zeit dazu hatte, und mir die endliche Veröffentlichung der Arbeit meines Freundes eine immer dringlichere Ehrenschild gegen diesen zu sein schien, veranlasste ich Herrn Dr. W. Weith in der mit Braun früher vielfach besprochenen Richtung die Versuche fort-

Hebriden und namentlich die ungeheuren Kupfermassen am Lake Superior in Nord-Amerika), macht es sehr wahrscheinlich, dass all' dieses Kupfer ursprünglich als Kupferoxyd in den Silikaten des Trapps enthalten, mit diesen an die Erdoberfläche gestiegen, hier durch kohlensaure Wasser als Carbonat oder Silicat (?) ausgelaugt und dann secundär in Gängen und Spalten wieder abgesetzt worden sei, wobei zugleich eine Reduction zu gediegenem Kupfer Statt fand. Was nun den Reductionsprocess des als Carbonat ausgelaugten und in die Gangspalten geführten Kupfergehalts des Trapps anbetrifft, so geben die geognostischen Beobachtungen hierüber keinen ganz sicheren Anhaltspunkt. Dass in den Gewässern enthaltene organische Substanzen, die ja überall in der Mineralwelt als das kräftigste und verbreitetste Reductionsmittel erscheinen, auch hier an dem Reductionsprocess

zusetzen, die Reductionen unter gewöhnlicher Temperatur und einfachem Atmosphärendruck vorzunehmen und wo möglich mit Benutzung von Substanzen, die in der Natur häufig vorkommen. Denn der Zweck der Braun'schen Versuche war kein anderer als der, für Geologen und Mineralogen die Bildungsweise des gediegenen Kupfers verständlicher zu machen. Herrn Dr. Weith bin ich für die Fortführung der Untersuchungen in dieser Richtung besonders verpflichtet.

Ich bemerke nur noch, dass ich in Gemeinschaft mit Dr. Weith das Manuscript von Braun durchgesehen, und dass wir uns an demselben nur ganz unbedeutende redactionelle Veränderungen erlaubt haben, wo dieselben dringend geboten schienen, dass wir aber die ausführlichere Darlegung der Methoden der Analyse des schwarzen Kupfers, als nur für eine Inauguraldissertation, nicht für eine wissenschaftliche Zeitschrift passend, ausgelassen haben, weil keine neuen Methoden dabei in Anwendung kamen.

K. v. Fritsch.

Theil genommen haben, ist sehr wahrscheinlich, doch ist es schwer denkbar, dass die ein von organischen Beimengungen ganz freies vulkanisches Gestein durchdringenden Gewässer, so viel organische Substanzen enthalten haben, dass man durch deren reducirende Wirkung allein sich die Abscheidung der gewaltigen Kupfermassen am Lake Superior erklären könnte. Können bei der leichten Reducirbarkeit des Kupferoxyds hier nicht noch andere Agentien zur Abscheidung des Kupfers in metallischem Zustand beigetragen haben?

Prof. Dr. Albert Müller hat in seiner Abhandlung „Ueber die Kupferminen am Oberen See im Staate Michigan, Nordamerika“ (Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel 1856) die Vermuthung aufgestellt, dass das so sauerstoffbegierige Eisenoxydul, das bei der Zersetzung des augitischen Bestandtheils der Trappmassen frei wurde, sich theilweise wenigstens auf Kosten des Sauerstoffs des leicht reducirbaren Kupferoxyds oxydirt habe und so theils den nothwendigen Bestandtheil des Epidots und Chlorits (?) geliefert hat, theils als unlösliches Eisenoxyd in der Trappmasse zurückgeblieben ist,“ eine Vermuthung, auf welche ihn theils der zersetzte Zustand des Eisenoxyd-reichen Trapps brachte, theils das häufige Zusammenvorkommen von Eisenoxyd haltenden durch die Zersetzung des Trapps entstandenen Mineralien mit gediegenem Kupfer. So erscheint am Oberen See namentlich der Epidot auf vielen Gängen ganz von Kupferflitterchen durchzogen und vom Epidot ist auf das Ueberzeugendste nachgewiesen, dass er immer eine secundäre Ausscheidung auf nassem Wege ist.

Um dieser Vermuthung eine Stütze zu geben, muss vor Allem die Frage entschieden werden:

„Kann Eisenoxydul auf nassem Weg das Kupferoxyd reduciren und unter welchen Bedingungen findet dies statt?“ Diese Frage kann aber nur genügend und allseitig beantwortet werden, wenn überhaupt das Verhalten des metallischen Kupfers und der Oxyde des Kupfers zu den Oxyden des Eisens genau studirt ist.

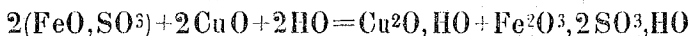
Dies einigermaßen zu thun, die Theorie von Müller durch chemische Thatsachen zu prüfen, um entweder neue Stützpunkte für dieselbe zu gewinnen oder ihre Unhaltbarkeit darzuthun, war der Gedanke, von dem ich bei meinen Arbeiten im Laboratorium des Herrn Obermedicinalrath Wöhler ausging.

I. Verhalten des Cu O gegen das Fe O .

Trägt man basisches Kupfercarbonat, erhalten durch Fällen einer Kupfersalzlösung mittelst Soda, in eine Eisenvitriollösung ein, so löst sich, da eine gewöhnliche Eisenvitriollösung immer sauer reagirt, zunächst ein Theil unter Aufbrausen zu einem grünblauen gemischten Kupferoxyd und Eisenoxydul auf. Das weiter zugesetzte Kupfercarbonat wird dann zunächst schmutzig grün und beim Erwärmen allmählig grünlich- und gelblichbraun und zuletzt schmutzig gelbbraun. Macht man sich eine Lösung von möglichst neutralem Eisenvitriol, indem man eine erwärmte rohe Lösung tropfenweise mit Natronhydrat versetzt, bis durch das sich ausscheidende Eisenoxydul alles

Eisenoxyd ausgefällt und alle freie Säure gesättigt ist, filtrirt und versetzt diese Lösung dann mit feuchtem Kupfercarbonat, so erhält man sogleich ohne Aufbrausen eine schöne braungelbe Fällung. Trägt man statt Kupfercarbonat ein Kupferoxydhydrat, wie man es durch Zersetzung des Carbonates durch Natronlauge erhält, in eine Lösung von neutralem oxydfreiem Eisenvitriol ein, so nimmt es augenblicklich eine hübsch rothgelbe Farbe an und eine blaue Kupferoxydhaltige Lösung entsteht.

Der gelbbraune Niederschlag enthielt Kupferoxydul, Eisenoxyd und Schwefelsäure, und scheint demnach ein Gemenge von Kupferoxydulhydrat und einem basisch schwefelsauren Eisenoxyd zu sein. Bei den in gewöhnlicher saurer Eisenvitriollösung durch Kupferoxydhydrat oder basisches Carbonat entstehenden missfarbenen Niederschlägen kann man kein Kupferoxydul nachweisen. Vielleicht kann man sich die Reaction durch folgendes Schema verdeutlichen



Wahrscheinlich ist aber in dem Niederschlag ein noch basischeres Salz enthalten, da Kupferoxyd das Eisenoxyd oder wenigstens ein sehr basisches Salz aus Eisenoxydlösungen ausfällt und das auf Kosten des Sauerstoffs eines Theils des Kupferoxydes entstandene schwefelsaure Eisenoxyd durch noch unzersetzt vorhandenes Kupferoxyd gefällt werden mag.

Erhitzt man den in einer gewöhnlichen sauren Eisenvitriollösung durch Kupferoxydhydrat oder basisches Carbonat entstandenen schmutzig braunen Niederschlag mit der Flüssigkeit zum Sieden, so verändert er sich nicht. Dampft man die Masse zur

Trockne ein und verjagt dann durch Glühen die Schwefelsäure, so erhält man ein rothes Gemenge von Kupferoxydul und Eisenoxyd. Kocht man dagegen den gelbbraunen, durch Kupferoxydhydrat in einer neutralen Eisenvitriollösung erhaltenen Niederschlag mit einem Ueberschuss der letzteren, so nimmt er an Volumen sehr ab, wird tief schwarz und ausserordentlich fein zertheilt. Die darüber stehende Eisenvitriollösung wird bei dieser Umwandlung grünblau und nimmt noch bedeutend mehr Kupferoxyd in Lösung. Erhitzt man den ausgewaschenen gelbbraunen Niederschlag mit Wasser, so verändert er sich gar nicht; sowie man ihn dagegen mit Eisenvitriollösung kocht, so geht die eben beschriebene Umwandlung mit ihm vor, indem zugleich viel Kupferoxyd in Lösung geht.

Dieser Körper ist ausgewaschen und getrocknet von einer tief schwarzen Farbe. Er ist ausserordentlich fein zertheilt und daher sehr tingirend. In trockenem Zustande mit dem Messer geschnitten, geritzt oder unter dem Pistill stark gerieben, nimmt er stahlartigen Metallglanz an.

Concentrirte Salzsäure löst den Niederschlag in der Kälte leicht zu einer dunkel grüngelben Flüssigkeit. Ist die Lösung concentrirt, so ist sie so dunkel, dass sie undurchsichtig ist; verdünnt man sie dann mit Wasser, so wird sie schön grün. Auch in verdünnter Salzsäure löst er sich ziemlich leicht zu einer grünen Flüssigkeit, namentlich beim Erwärmen. Das schwarze Pulver wird bei der Behandlung mit Salzsäure vor seiner Auflösung erst gelbbraun. Verdünnte Schwefelsäure zerlegt die Verbindung in der Art, dass ein gelbbrauner Bodensatz entsteht und darüber

eine blaugrüne Flüssigkeit. Der gelbbraune Absatz löst sich erst allmählig und beim Erwärmen. Verdünnte Salpetersäure wirkt in der Kälte ebenso; nur ist die darüberstehende Flüssigkeit mehr grün.

In der salzsauren (oder schwefelsauren und salpetersauren Lösung) giebt Aetznatron einen braunen Niederschlag, der wie reines Eisenoxydhydrat aussieht und man erkennt dabei durch Nichts die Anwesenheit des Kupfers. Es muss doch wohl Kupferoxydulhydrat dem Eisenoxydhydrat beigemischt sein, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn der Natronlauge etwas organische Substanz zugesetzt ist, indem sich dann die über dem braunen Niederschlag stehende Flüssigkeit von der Oberfläche aus blau färbt.

Ammoniak giebt in der verdünnten grünen Lösung auch einen Niederschlag von braunem Eisenoxydhydrat, während die darüber stehende Flüssigkeit durch Aufnahme von Kupferoxyd sich gleichmässig blau färbt. Setzt man dagegen zu der dunkeln concentrirten salzsauren Lösung kaustisches Ammoniak, so erhält man auch eine Eisenoxydhydratfällung, doch die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist im ersten Momente farblos und färbt sich dann von Oben herab durch den Einfluss des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft ziemlich schnell blau, indem sich die obere blaue Zone immer mehr und mehr nach unten ausdehnt, bis die ganze über dem Eisenoxydhydrat stehende Flüssigkeit gleichmässig blau gefärbt ist. Daraus geht hervor, dass Kupferoxydul in dem schwarzen Körper enthalten ist. Dass man in der verdünnteren grünen Lösung keine Kupferoxydulreaktion erhält, rührt davon her, dass sich beim Digestiren das Kupferchlorür schon in Chlorid verwandelt hat.

Uebergiesst man den ausgewaschenen schwarzen Niederschlag mit kaustischem Ammoniak, so färbt sich dasselbe, ohne dass der schwarze Körper sich in seinem Aeusseren ändert, allmählig von unten herauf licht blau und nach einiger Zeit ist die ganze darüberstehende Ammoniaklösung schwach blau gefärbt. Eine Kupferoxydulreaktion erhält man also auf diese Weise nicht. Auch wenn man den Niederschlag mit Ammoniak kocht, erhält man keine andere Reaktion. Aus diesem Verhalten gegen Ammoniak scheint hervorzugehen, dass etwas Kupferoxyd dem schwarzen Niederschlag beigemischt ist, was durch das Ammon ausgezogen wird, während das Oxydul so fest gebunden in der Substanz enthalten ist, dass man es durch Ammon nicht ausziehen kann, denn sonst müsste doch eine tiefer blaue Färbung von der Oberfläche aus stattfinden.

Chlorbarium giebt in der salzsauren Lösung keinen Niederschlag, wenn der schwarze Körper sorgfältig ausgewaschen worden ist. Es ist also keine Schwefelsäure in demselben enthalten.

Es ist sehr auffallend, dass man in der mittelst verdünnter Schwefelsäure entstandenen grünen Lösung kein Eisenoxydul nachweisen kann, indem Aetznatron und Ammoniak darin einen braunen Niederschlag geben, wie von reinem Eisenoxydhydrat; denn selbst, wenn nur Eisenoxyd und kein Oxydul in der Lösung wäre, so müsste bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupferoxydul dieses Eisenoxyd beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure zu Eisenoxydul reducirt werden, denn Kupferoxydul und Eisenoxyd können in einer sauren Flüssigkeit nicht neben einander bestehen. —

In der schwarzen Verbindung kann man also qualitativ nur Kupferoxydul und Eisenoxyd nachweisen, vielleicht ist auch Kupferoxyd darin. Es wäre aber doch nicht undenkbar, dass auch Eisenoxydul vorhanden wäre, in welchem Falle sich die angeführten Erscheinungen durch die schnelle Oxydation des Eisenoxyduls bei Luftzutritt erklären würden. Nur eine quantitative Untersuchung kann da den Ausschlag geben. Zu einer solchen stellte ich mir nach der oben beschriebenen Methode eine grössere Quantität von der schwarzen Substanz dar, die auf das Sorgfältigste ausgewaschen und dann im Luftbade getrocknet wurde. Sie wurde dann in Salzsäure gelöst, das Kupfer als Schwefelkupfer gefällt und durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrome in Kupfersulfür verwandelt. — Die Wasserbestimmung wurde durch Glühen im Luftstrom und Auffangen des Wassers im Chlorcalciumrohr ausgeführt.

1,055 grm. gab 0,5060 grm. Cu^2S entsprechend 38,09 % Cu sowie

0,6550 grm. Fe_2O_3 entsprechend 43,45 % Fe.

1 grm. Substanz gab 0,0555 grm. Wasser entsprechend 5,55 % H_2O

0,985 grm. gab 0,056 grm. BaO SO_3 entsprechend 1,07 % S O_3 .

Die schwarze Verbindung besteht demnach aus:

Kupfer	38,09
Eisen	43,45
Wasser	5,55
Schwefelsäure	1,07
Sauerstoff	11,84 (a. Verlust best.)
	<u>100,00</u>

Die Schwefelsäure scheint unwesentlich zu sein.

Wie man sieht, enthält diese Verbindung bedeutend weniger Sauerstoff als nöthig wäre, um mit dem Cu und Fe die niedrigsten Oxydationsstufen Cu^2O und FeO zu bilden — denn das vorhandene Eisen und Kupfer würde 17,21 % O verlangen, um in FeO und Cu^2O überzugehen. Es muss daher auch metallisches Kupfer zugegen sein.

II. Verhalten einer Lösung von doppeltkohlen-saurem Eisenoxydul gegen Kupferoxyd, kohlen-saures Kupferoxyd und Kupferoxydul.

Das Rothkupfererz findet sich, falls es nicht als Umwandlung aus gediegenem Kupfer und als Pseudomorphose nach diesem auftritt, in der Natur immer auf Brauneisenstein aufgewachsen. Um dieses paragenetische Verhältniss zu erklären, nahm ich an, das Rothkupfererz sei in der Natur in all den Fällen, wo es nicht durch Oxydation von gediegenem Kupfer entstanden, so gebildet worden, dass Lösungen von doppelt kohlen-saurem Eisenoxydul auf Kupferoxyd oder kohlen-saures Kupferoxyd in der Art eingewirkt hätten, dass sich das FeO auf Kosten des Kupferoxyds zu Eisenoxydhydrat oxydirt hätte, welches sich niederschlug und den Brauneisenstein bildete, während das zu Kupferoxydul reducirte Kupferoxyd sich als Rothkupfererz auf dem Brauneisenstein abgesetzt hätte. Doch im Kleinen angestellte Versuche haben diese Ansicht, wie aus Folgendem erhellen wird, nicht bestätigt, indem sich sogar umgekehrt Kupferoxydul in einer Lösung von doppelt kohlen-saurem Eisenoxydul wie in einer sauren Flüssigkeit verhält und sich auf

Kosten des durch den atmosphärischen Sauerstoff in der Eisenlösung entstandenen Eisenoxydhydrats zu Kupferoxyd oxydirt.

Zunächst stellte ich mir eine Lösung von doppelt kohlensaurem Eisenoxydul dar, indem ich bei möglichstem Luftausschluss kohlensaures Eisenoxydul aus einer Lösung von ganz oxydfreiem Eisenvitriol fällte und den Niederschlag durch Dekantiren mit ausgekochtem warmem Wasser auswusch, in einem grossen Kolben in ausgekochtem destillirtem Wasser suspendirte und nun unter ziemlich bedeutendem Druck einen Strom von Kohlensäure gegen 12 Stunden lang hindurchgehen liess. Dann wurde ein Theil der Lösung schnell bei möglichstem Luftausschluss in einen Kolben filtrirt, etwas feuchtes Kupferoxydhydrat eingetragen und der Kolben möglichst luftdicht verschlossen. Das blaue Kupferoxydhydrat wird bald grün und grünbraun. Schliesslich blieb eine bräunlich-olivengrüne Substanz, die bei einem zweiten Versuch einen Stich ins Gelbbraune hatte. Ich nahm erst an, es wäre dieser braune Bodensatz ein Gemenge von Kupferoxydul- und Eisenoxydhydrat, doch konnte ich durch Ammoniak nur Kupferoxyd nachweisen. Trägt man in die Lösung von doppelt kohlensaurem Eisenoxydul feuchtes kohlensaures Kupferoxyd ein, so wird es auch missfarben, grünlichbraun und allmählig braun gefärbt, was aber nur daher kommt, dass es sich allmählig mit durch den Sauerstoff der Atmosphäre (trotz des möglichst luftdicht verschlossenen Kolben) gebildetem Eisenoxydhydrat mengte und von diesem umhüllt wurde.

Ich suchte nun Kupferoxyd und Eisenoxydul beide in kohlensaurer Lösung auf einander einwirken zu lassen und stellte mir desshalb eine Lösung von kohlen-

saurem Kupferoxyd dar, indem ich durch kohlen-saures Natron aus einer Kupfervitriollösung frisch gefälltes Kupfercarbonat in sehr vielem destillirtem Wasser suspendirte und unter bedeutendem Druck mehrere Tage lang einen Kohlensäurestrom hindurchstreichen liess. Die filtrirte Flüssigkeit enthielt Kupfer, wenn auch in ziemlich geringer Quantität; doch war die Reaktion mit Ammoniak und namentlich diejenige mit gelbem Blutlaugensalz augenscheinlich und nicht zu verkennen. Ein grosses Volumen dieser freilich sehr verdünnten Kupferoxydlösung mischte ich mit einem etwa viertel so grossen Volumen der Lösung von doppelt kohlen-saurem Eisenoxydul in einem grossen Kolben, den ich sogleich möglichst luftdicht verstöpselte. Es entstand sofort ein licht grünlicher, allmählig mehr grünbraun werdender Niederschlag. Es erwies sich auch nur als ein Gemenge von Kupfercarbonat und Eisenoxydhydrat.

Auch Kupferoxydul wird durch eine Lösung von doppelt kohlen-saurem Eisenoxydul nicht zu gediegenem Kupfer reducirt. Das Kupferoxydulhydrat, das ich zu meinen Versuchen anwandte, war aus Kupferchlorür dargestellt worden, indem aus einer Kupferchloridlösung durch schweflige Säure Chlorür gefällt, dieses dann in Salzsäure gelöst und die dunkle Lösung in Aetznatronlauge getropfelt wurde. Das gefällte Oxydulhydrat wurde dann in einem Cylinder, der luftdicht verschlossen werden konnte, mit warmem Wasser nicht mit heissem, da es dadurch wasserfrei wird, dekantirt und dann unter Wasser aufbewahrt. Es blieb mehrere Wochen hindurch ganz unverändert. Von diesem Kupferoxydulhydrat trug ich nun eine kleine Quantität in einen mit einer Lösung von doppelt

kohlensaurem Eisenoxydul gefüllten Kolben ein und liess es mehrere Wochen in dem mit der Eisenlösung in Berührung. Es mengte sich allmählig mit durch den beschränkten Luftzutritt entstandenen Eisenoxydhydrat und wurde dadurch dunkler. Auch oxydirte es sich allmählig selbst und schliesslich hatte man es, wie bei allen diesen Versuchen, mit einem Gemenge von basisch kohlensaurem Kupferoxyd und von Eisenoxydhydrat zu thun. Bei Gelegenheit dieser Versuche wollte ich mich auch überzeugen, ob Kohlensäure in Wasser suspendirtes Kupferoxydulhydrat zu Kupfer und kohlensaurem Kupferoxyd zerlegen könne und liess eine Woche lang einen Strom von Kohlensäure durch dasselbe hindurchstreichen. Doch konnte man nach dem Verlauf der Woche nicht die geringste Verminderung wahrnehmen, auch hatte es gar keine Kohlensäure aufgenommen.

III. Verhalten einer gemischten Lösung eines CuO und FeO -salzes zu einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak.

Mischt man eine Lösung von Eisenvitriol mit einer Lösung von Kupfervitriol und setzt zu der gemischten Lösung kohlensaures Ammoniak im Ueberschuss, so treten ganz andere Erscheinungen auf, als man sie bei einem solchen Gemenge erwarten sollte.

Kohlensaures Ammoniak giebt bekanntlich in einer Kupfervitriollösung einen blauen Niederschlag (eines basischen Salzes), welcher mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak behandelt, leicht zu einer schön blauen Flüssigkeit löslich ist.

In einer Eisenvitriollösung giebt kohlensaures

Ammoniak einen weissen oder häufiger grünlichweissen Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul, welcher sich wesentlich dadurch von den andern Eisenoxydulniederschlägen unterscheidet, dass er sich nicht wie diese (der Niederschlag durch Kalihydrat, Natronhydrat, Ammoniak, kohlensaures Kali und kohlensaures Natron) schnell grünlichgrau, grün, dunkelgrün, schwarz und dann erst von Oben herab allmählig braun färbt, sondern graulichweiss bleibt, sich nur allmählig von der Oberfläche aus etwas dunkler grau färbt und endlich erst nach sehr langem Stehen braun wird. Nie treten dabei die grünen Farbennüancen auf. Nach längerem Stehen erst schrumpft er ausserordentlich zusammen, wird körnig und es bleibt ein gegen das vorherige Volumen des Niederschlags unbedeutender grünlichgrauer Bodensatz, der unter der Lösung von kohlensaurem Ammoniak sich lange unverändert hält.

Die überschüssiges kohlensaures Ammoniak enthaltende über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit färbt sich ziemlich schnell von oben herab gelb. Das kohlensaure Ammoniak, wie man es als Reagens anwendet, ist bekanntlich ein saures Salz, namentlich wenn es der Luft ausgesetzt oder in schlecht schliessenden Gefässen aufbewahrt worden ist. Zweifach kohlensaures Kali und zweifach kohlensaures Natron verhalten sich dem kohlensauren Ammoniak analog; auch hier bleibt der Niederschlag weiss, wird dann graulichweiss und färbt sich nun erst nach ziemlich langer Zeit von oben herab braun.

Dieser Unterschied der Reaktion bei sauren und neutralen kohlensauren Alkalien rührt davon her, dass das kohlensaure Eisenoxydul im Ueberschuss der

ersteren löslich ist; am grössten ist diese Löslichkeit in kohlen-saurem Ammoniak. Diese Löslichkeit erklärt sich durch die Bildung von löslichen Doppelsalzen bestehend aus kohlen-saurem Eisenoxydul und kohlen-sauren Alkalien. Doch ist die farblose Lösung des Ammoniumoxyd-Eisenoxydul-Doppelsalzes äusserst unbeständig. Das Eisenoxydul oxydirt sich darum schnell zu Oxyd und die Flüssigkeit, die anfangs farblos, färbt sich daher immer von oben herab gelb. Daher können sich bei der Oxydation des Niederschlags von kohlen-saurem Eisenoxydul durch saures kohlen-saures Ammoniak keine Eisenoxyd-Oxydulverbindungen bilden, welche die grüne und schwarze Farbe der Niederschläge bedingen, sondern zuerst oxydirt sich natürlicherweise das in Lösung enthaltene Eisenoxydul zu Eisenoxyd, was aber auch in dem sauren kohlen-sauren Ammoniak gelöst bleibt; denn Eisenoxydhydrat löst sich bekanntlich schon in einfach kohlen-saurem Kali, da man durch dasselbe nicht die ganze Menge des Niederschlags ausfällen kann. Beim Filtriren trübt sich die Flüssigkeit und setzt von Neuem einen licht-braunen Niederschlag ab. Enthielt die Eisenoxydlösung viel freie Säure, so kann sogar bei der Fällung durch kohlen-saures Kali die ganze Menge aufgelöst bleiben.

Zweifach kohlen-saures Kali löst nach H. Rose noch mehr Eisenoxyd auf, als das neutrale Salz und um so mehr, je mehr Kohlensäure es enthält. In einem grossen Ueberschuss von Bicarbonat ist es ganz auflöslich zu einer dunkelrothen Flüssigkeit.

Setzt man zu einer Eisenchloridlösung kohlen-saures Ammoniak, so löst sich der braune Eisenoxydhydratniederschlag im Ueberschuss zu einer dunkelrothen Lösung auf.

Ebenso verhält sich kohlen-saures Ammoniak gegen eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd.

Verdünnt man die Lösungen, so fällt Eisenoxydhydrat aus. Lässt man sie an der Luft stehen, so scheidet sich später noch ein gelbbrauner Niederschlag von Hydrat oder basischem Salze ab, und nach längerem Stehen wird die Lösung ganz farblos und enthält kein Eisenoxyd mehr. Daraus sieht man, dass Eisenoxyd ebenfalls in doppelt kohlen-sauren Alkalien und namentlich in kohlen-saurem Ammoniak löslich ist und daher erklärt sich das Gelbwerden der Lösung des Ammon-eisenoxyduldoppelsalzes in kohlen-saurem Ammoniak. Es geht die Eisenoxydullösung in eine Eisenoxydlösung über, die aber nur von geringer Beständigkeit ist, indem sich das Oxydhydrat bald niederschlägt und eine gelbbraune Decke auf dem grauweissen Niederschlag von kohlen-saurem Eisenoxydul bildet. Die dadurch wieder mehr und mehr eisenfreie Lösung kann nun wieder von Neuem Eisencarbonat auflösen, was sich dann von Neuem in der Lösung zu Oxyd oxydirt etc. So geht die Oxydation des Eisenoxydul immer an dem in Lösung befindlichen Theil vor sich, und so lange Eisenoxydul in Lösung zum Oxydiren vorhanden ist, oxydirt sich der Niederschlag von kohlen-saurem Eisenoxydul kaum.

Schüttelt man den Niederschlag mit überschüssigem kohlen-saurem Ammoniak bei Luftzutritt, so geht Alles in Lösung und man erhält eine dunkelgelbe Lösung, aus der bei längerem Stehen oder beim Erhitzen ein brauner voluminöser Niederschlag von Eisenoxydhydrat fällt.

Nach diesen Voraussetzungen ist erst die Reaktion des kohlen-sauren Ammoniaks gegen eine

gemischte Kupferoxyd-Eisenoxydullösung verständlich.

Setzt man zu einer Mischung einer Eisenvitriol- und Kupfervitriollösung kohlen-saures Ammoniak im Ueberschuss, so erhält man (auch wenn der Luftzutritt vollkommen abgehalten wird) einen grau-weißen Niederschlag und eine tief dunkelgelbe Flüssigkeit.

Der grauweiße Niederschlag verhielt sich gerade wie ein gewöhnlicher Niederschlag von kohlen-saurem Eisenoxydul durch kohlen-saures Ammoniak. Er geht nicht durch grün in braun über, sondern hält sich ziemlich lange unverändert und wird, mit Ammoniak und Wasser übergossen, grün. Er enthält auch keine Spur Kupfer; denn wäscht man ihn etwas aus, wobei er sich ziemlich schnell oxydirt, löst ihn dann in Salzsäure und setzt zu der Lösung Ammoniak, so erhält man nur einen dunkelbraunen Eisenoxydniederschlag, aber durchaus keine blaue oder blau werdende Lösung.

Das Kupfer muss also in der gelben Lösung enthalten sein, auch giebt es sich, wenn man die Lösung an der Luft stehen lässt, sehr bald darin zu erkennen. Die dunkelgelbe Lösung wird nämlich zuerst ganz lichtgelb und dann von Unten auf farblos, indem sich zugleich ein brauner Eisenoxydhydratniederschlag abscheidet, und von der Oberfläche aus schön blau. Auf die blaue Zone unmittelbar an der Oberfläche folgt dann gewöhnlich eine grüne, entstanden durch die Mischung der blauen und gelben Lösung, und dann eine Zone von noch unveränderter gelber Lösung, während die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos ist.

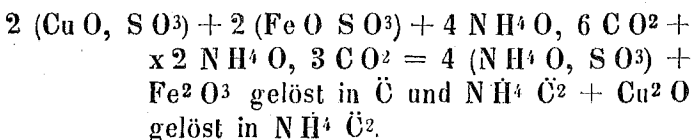
So liegen bei dieser Reaktion mehrere verschieden

gefärbte Flüssigkeitsschichten sehr schön übereinander, blau, grün, gelb und farblos.

Aus dieser Reaktion geht hervor, dass alles Kupferoxyd durch das Eisenoxydul zu Kupferoxydul reducirt in der gelben Lösung enthalten ist, und dass diese also aus einem Gemenge einer gelben Lösung von Eisenoxyd und einer farblosen Lösung von Kupferoxydul in saurem kohlensauren Ammoniak besteht. Das Eisenoxyd ist entstanden durch Oxydation des Oxyduls auf Kosten des zu Kupferoxydul reducirten Kupferoxydes.

Wie alle solche Lösungen, lässt auch diese das Eisenoxyd bei Luftzutritt sich als Hydrat abscheiden, während die farblose Kupferoxydullösung sich durch den Einfluss der Atmosphäre zu Kupferoxyd oxydirt und dadurch von der Oberfläche aus blau wird.

Man kann sich diese Reduktion nach folgendem Schema versinnlichen:



Wendet man hierbei einen sehr grossen Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak an, so bleibt nichts von dem Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul übrig, sondern man erhält nur eine tief dunkelgelbe Lösung.

Untersucht man den braunen Niederschlag, der sich beim Stehen der Lösung in die Luft bildet, so findet man, dass er gar kein Kupfer enthielt, sondern nur aus Eisenoxydhydrat besteht.

In der farblosen über dem Niederschlag stehenden,

an der Luft sich blau färbender Lösung, kann man kein Eisenoxyd mehr nachweisen. Setzt man z. B. Ammoniak zu, so färbt es sich nur schön blau, ohne dass sich Eisenoxyd niederschlägt, unter der Voraussetzung, dass die Lösung lange genug an der Luft gestanden hat. Ammoniak schlägt bekanntlich aus einer Lösung von Eisenoxyd in saurem kohlen-saurem Ammon das Eisenoxyd als Hydrat vollständig nieder.

Daher kann man auf diese Weise durch saures kohlen-saures Ammoniak in einer gemischten Kupferoxyd-Eisenoxydullösung das Kupferoxyd vom Eisenoxydul vollständig trennen. Nur wenn man die gelbe Lösung zu lange stehen lässt, kann der Eisenoxydulniederschlag durch gediegenes Kupfer verunreinigt werden.

Lässt man nämlich die gelbe Lösung über dem Niederschlag von kohlen-saurem Eisenoxydul mit einem grossen Ueberschuss von kohlen-saurem Ammoniak lange stehen, filtrirt ihn also nicht ab, so geht die Reduction allmählig noch bis zur Abscheidung von gediegenem Kupfer vor sich, die Wände des Becherglases überziehen sich mit einem schönen glänzenden Ueberzug von metallischem Kupfer. Anfangs, wenn sich das Kupfer erst in einem äusserst dünnen Hauch auf die Glaswandung niedergeschlagen hat, sieht man sehr schön, wenn man die Glaswandungen bei durchfallendem Lichte beobachtet, wie metallisches Kupfer in sehr feiner Zertheilung mit blauer Farbe durchsichtig ist. Bei dieser bis zu gediegenem Kupfer fortschreitenden Reaktion wird der Niederschlag von kohlen-saurem Eisenoxydul dicht, graugrün, nimmt ungemein an Volumen ab, wie das des durch saure

kohlensaure Alkalien niedergeschlagene kohlensaure Eisenoxydul nach längerem Stehen thut, wird endlich oberflächlich braun und mischt sich auch etwas mit gediegenem Kupfer.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium
Zürich.

I. Analyse eines Pneumohydrovariengases

von

J. Wislicenus.

Herr Professor Dr. Breslau beschrieb in der Wiener „Medicinischen Presse“, Jahrgang 1865, No. 11, 12 und 13 einen Fall von mit Genesung endender Ovariectomie, vor welcher durch zwei Punktionen die später herausgenommene, in weit vorgeschrittener Fäulniss befindliche Ovariencyste ihres Flüssigkeits- und Gasinhaltes entleert worden war. Die zweite Punktion war in einem 30° R. warmen Bade vorgenommen und das aus der Kanüle nach Entfernung des Troikar austretende stinkende Gas direct in mit Wasser gefüllten Glaskölbchen aufgefangen worden. Letztere wurden mir sofort nach der Operation, noch durch das Badwasser abgesperrt, behufs chemischer Untersuchung des Gases zugesandt. In nahe der Oeffnung stark verengten, mit Wasser gefüllten Reagirgläsern