

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium  
Zürich.

III. Ueber die Reduction der Kupferoxydsalze  
durch Eisenoxydulsalze

von  
Dr. W. Weith.

Von Herrn Dr. von Fritsch wurde ich vor einiger Zeit zur Fortsetzung einer Reihe von Versuchen veranlasst, die früher von E. Braun begonnen worden waren; dieselben betreffen die Reduction des Kupferoxyds durch Eisenoxydul bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck.

Eines der Hauptergebnisse der im vorigen Hefte dieser Zeitschrift enthaltenen Braun'schen Untersuchungen, die ich, so weit ich sie wiederholte, vollständig bestätigt fand, ist jedenfalls die Bildung von metallischem Kupfer durch die Einwirkung von Eisenvitriol auf Kupfervitriol bei der Gegenwart von kohlsaurem Ammoniak. Daran anknüpfend stellte ich eine Reihe von Versuchen an, indem ich Eisenvitriol auf in alkalischer Lösung befindliches Kupferoxyd einwirken liess.

Knop\*) hat schon früher metallisches Kupfer erhalten, als er Eisenvitriol und Kupfervitriol mit Alkali zusammenbrachte. Wibel, der diesen Versuch wiederholte, konnte nur in einem Falle Kupferoxydul hierbei erhalten, dagegen erklärte er den „Spiegel am Glase“, den Knop für metallisches Kupfer gehalten habe, für Eisenoxyd, das durch den Dichroismus der Kupfersalzlösungen metallisch erscheine; indessen erhielt er metallisches Kupfer als er das Vitriolgemisch mit Alkali im

\*) Leonhard u. Bronn. 1861. S. 513 ff.

zugeschmolzenen Rohre auf 210° erhitzte. Es war nun von Interesse, eine experimentale Entscheidung zwischen diesen sich widersprechenden Angaben zu treffen.

Es gibt eine Reihe organischer Substanzen, z. B. Weinsäure und Citronensäure, die, ohne das Kupferoxyd im Mindesten zu reduciren, dessen Fällung durch Alkali oder kohlen-saures Alkali verhindert. Eine durch diese Körper vermittelte Lösung von Kupferoxyd in Alkali muss um so mehr geeignet sein, die Einwirkung des Eisenvitriols auf Kupfervitriol zu studiren, als das neben metallischem Kupfer entstehende Eisenoxyd, von der Lösung aufgenommen, durch dieselben organischen Körper an der Fällung verhindert wird.

1. Versuch. Kupfervitriol wurde mit Weinsäure und soviel Kalilauge zusammengebracht, dass der anfangs entstandene Niederschlag sich eben wieder löste. Alsdann wurde Eisenvitriol in wässriger Lösung zugesetzt und zwar in etwas grösserer Menge als der Zersetzungsgleichung

$$\text{CuSO}_4 + 2\text{FeSO}_4 + 6\text{KHO} = \text{Cu} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$$

entspricht.

Schon nach Verlauf einer halben Stunde hatte sich die Flüssigkeit durch das entstandene Eisenoxyd tief braun gefärbt, während sich am Boden des Gefässes metallisches Kupfer als Spiegel abgesetzt hatte. Nach drei Wochen wurde der Versuch unterbrochen, am Boden hatte sich eine compacte metallische Masse in grosser Quantität abgelagert, über derselben befand sich eine grüne Schicht, während die Lösung intensiv braun gefärbt war, dieselbe enthielt keine Spur von Kupferoxyd mehr, es war nur eine durch Weinsäure vermittelte Lösung von Eisenoxyd im Alkali, somit musste alles Kupferoxyd reducirt worden sein. Der

grüne Absatz färbte sich beim Uebergiessen mit Salzsäure braun und löste sich in einem Ueberschusse derselben vollständig zu einer klaren farblosen Flüssigkeit auf, die von Ammoniak nicht verändert wurde, beim Schütteln der ammoniakhaltigen Lösung mit Luft färbte sich dieselbe, unter Eisenoxydabscheidung, intensiv blau. Beim Erhitzen des getrockneten grünen Körpers verbrannte er unter Zurücklassung von etwas Kohle. Demnach war derselbe anscheinend eine Kupferoxydul- und Eisenoxydulverbindung der Weinsäure. Der metallische Absatz wurde durch Abschlämmen vollständig gereinigt. Er besass starken Metallglanz, rein kupferrothe Farbe, liess unter dem Mikroskope keine bestimmte Krystallform, dagegen treppenförmige Struktur erkennen, war unlöslich in Salzsäure, löste sich in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. unter Stickoxydentwicklung zu einer blauen Flüssigkeit auf, die sich durch Ammoniak ohne Bildung eines Niederschlages noch intensiver färbte, war somit unzweifelhaft reines metallisches Kupfer.

2. Versuch. Kupfervitriol, Eisenvitriol, Weinsäure und kohlen-saures Natron wurden in dem erwähnten Verhältnisse gemischt. Nach drei Wochen war die ganze Glaswandung, soweit die Flüssigkeit reichte, mit einem metallischen Spiegel bedeckt. Nachdem das Glas sorgfältig ausgewaschen worden war, zeigte der metallische Spiegel rein kupferrothe Farbe, löste sich nicht in concentrirter Salzsäure, gab dagegen mit Salpetersäure eine Lösung, die sich den Reagentien gegenüber ganz wie reines Kupfernitrat verhielt.

Ausserdem zeigte sich hierbei eine farblose Lösung von sehr schwach alkalischer Reaktion, aus der sich an der Luft Eisenoxydhydrat abschied, die also noch

unverändertes Eisenoxydulsalz enthielt. Neben derselben hatte sich ein brauner Bodensatz gebildet, aus welchem durch sehr verdünnte Essigsäure Eisenoxyd ausgezogen wurde. Der Rückstand war dann rein roth, gab an Salzsäure bedeutende Quantitäten von Kupferoxydul ab, und hinterliess noch metallisches Kupfer in Gestalt stark glänzender kleiner Kryställchen, die unter dem Mikroskope treppenförmige Struktur zeigten.

3. Versuch. Kupfervitriol, Eisenvitriol, Citronensäure und Natronlauge wurden in dem im ersten Versuch erwähnten Verhältniss zusammengebracht. Schon nach einigen Stunden trat auch hier die Reduktion des Kupferoxyds ein, nach dreiwöchentlichem Stehen wurde der Versuch unterbrochen. Es hatte sich alsdann ein kupferrother metallischer Spiegel gebildet, der durch sein Verhalten gegen Salzsäure, Salpetersäure und Ammoniak unzweifelhaft als reines metallisches Kupfer erkannt wurde. Neben diesem Spiegel waren eine tiefbraune Flüssigkeit und ein braunrother Bodensatz entstanden. In der Lösung liess sich nach dem Ansäuern keine Spur von Kupferoxyd mehr erkennen, sie reagirte stark alkalisch und enthielt nur Eisenoxyd durch Vermittlung von Citronensäure gelöst. Es war somit auch hier die ganze Masse des Kupferoxyds

---

Anmerkung. Durch einige Vorversuche hatte ich festgestellt, dass verdünnte, etwa 4 procentige Essigsäure auf Kupferoxydul durchaus nicht einwirkt, dagegen Eisenoxyd und Kupferoxyd in frisch gefälligem Zustande noch leicht löst. Eine Lösung von essigsaurem Eisenoxyd nach dem angegebenen Verhältnisse nimmt zwar allerdings noch Kupferoxydul auf, indem sie sich zu essigsaurem Eisenoxydul reducirt, aber lange nicht so schnell und in dem Grade wie Eisenchlorid. Nur beträchtlich stärkere Essigsäure zersetzt das Kupferoxydul unter Bildung von metallischem Kupfer und Oxydsalz.

reducirt worden, denn wenn auch nur noch eine Spur davon vorhanden gewesen wäre, so hätte sich dieselbe in der alkalischen Flüssigkeit zeigen müssen.

Der braune Bodensatz gab an sehr verdünnte Essigsäure Eisenoxyd ab, es hinterblieb ein rein rothes Gemenge von Kupferoxydul und metallischem Kupfer, aus welchem durch überschüssige Salzsäure das Kupferoxydul entfernt wurde, die zurückbleibenden stark metallisch glänzenden Kryställchen zeigten dann alle Eigenschaften des reinen metallischen Kupfers. Wurde der braune Bodensatz direkt mit Ammoniak geschüttelt, so wurde neben ungelöstem Eisenoxyd eine fast farblose Flüssigkeit erhalten, die sich an der Luft unter Eisenoxydabscheidung blau färbte, mithin enthielt der Bodensatz auch noch unverändertes Eisenoxydul.

4. Versuch. Um wo möglich unter in der Natur vorkommenden Bedingungen zu arbeiten, wandte ich zu diesem und den folgenden Versuchen Huminsubstanzen an, die sich ja überall vorfinden. Durch mehrmaliges Behandeln von Torf mit ganz verdünnter Natronlauge stellte ich mir eine Lösung von Huminsäure dar. Es handelte sich nun zunächst darum zu untersuchen, ob die Huminsubstanzen selbst nicht die Kupferoxydsalze reduciren, ein darauf bezüglicher Versuch, der mit genau denselben Quantitäten, und unter denselben Bedingungen wie die übrigen angestellt worden war, ergab weder eine Spur von metallischem Kupfer noch von Kupferoxydul. Es zeigte sich dabei, dass die Huminsubstanzen ebenso wie die Weinsäure, Citronensäure u. s. w. die Fällung des Kupferoxyds durch Alkali verhindern, wenn auch lange nicht in demselben Grade. Es bilden sich nämlich

stets beträchtliche Quantitäten von unlöslichen Huminsäureverbindungen, wodurch natürlich ein Theil des Kupferoxyds der Einwirkung des Eisenoxyduls entzogen wird.

Kupfervitriol wurde mit überschüssigem Eisenvitriol, Huminlösung und Natronlauge zusammengebracht und während drei Wochen in einem verschlossenen Gefässe stehen gelassen. Alsdann hatte sich ein brauner Bodensatz und eine blaue Lösung gebildet. Die blaue Flüssigkeit enthielt unverändertes durch Vermittlung von Huminsubstanz in Alkali gelöstes Kupferoxyd. Der braune Bodensatz wurde zur Entfernung des Eisenoxyds und des unveränderten Eisenoxyduls und Kupferoxyds mit ganz verdünnter Essigsäure behandelt. Aus dem bleibenden Rückstand wurde dann mit verdünnter Natronlauge die Huminsubstanz extrahirt. Die hinterbleibende rothe Masse gab an Salzsäure Kupferoxydul ab, während metallisches Kupfer in Form ganz dünner Blättchen ungelöst blieb. Durch Behandeln mit Salpetersäure u. s. w. wurde es noch bestimmt als solches nachgewiesen.

5. Versuch. Kupfervitriol, Eisenvitriol, Huminsubstanz und Kalk. Nach dreiwöchentlichem Stehen dieses Gemenges mit Wasser hatte sich eine blaue, schwach alkalisch reagirende, noch unverändertes Kupferoxyd enthaltende Flüssigkeit gebildet. Neben derselben fand sich ein brauner Bodensatz und ein metallischer Spiegel. Ersterer enthielt Gyps in krystallinischer Form, der durch öfteres Behandeln mit Wasser entfernt wurde. Nach der in Versuch 4 beschriebenen Weise wurden dann Eisenoxyd, Kupferoxyd und Huminsubstanzen gelöst. Der Rückstand erwies sich dann durch sein Verhalten gegen Salzsäure und Ammoniak

als reines Kupferoxydul. Der metallische Spiegel wurde durch Salzsäure nicht entfernt, löste sich dagegen leicht in Salpetersäure mit blauer Farbe, deren Intensität durch Ammoniak noch erhöht wurde, war somit metallisches Kupfer.

6. Versuch. Kupfervitriol wurde mit überschüssigem Eisenvitriol und Kalk ohne organische Substanz zusammengebracht. Nachdem diess Gemisch drei Wochen mit Wasser im verschlossenen Gefässe aufbewahrt worden war, wurde der Versuch unterbrochen. Es hatte sich dann ein brauner Bodensatz gebildet, in welchem farblose krystallinische Partikelchen zu erkennen waren, die sich als Gyps erwiesen. Durch Behandeln mit Wasser wurde derselbe entfernt, mittelst Essigsäure der überschüssige Kalk, das Eisenoxyd, Eisenoxydul und Kupferoxyd ausgezogen. Es hinterblieb dann, wenn auch wenig, ziegelrothes Kupferoxydul, das durch sein Verhalten gegen Salzsäure und Ammoniak noch als solches nachgewiesen wurde. Ausserdem hatten sich geringe metallische Spiegel gebildet, die von Salzsäure ungelöst blieben, dagegen von Salpetersäure leicht aufgenommen wurden. Diese Lösung zeigte dann durch ihr Verhalten gegen die Reagentien, dass reines metallisches Kupfer vorlag. Ein sehr beträchtlicher Theil des Kupferoxyds blieb jedoch hierbei unverändert. Noch erwähnen will ich, dass einige dieser Versuche wiederholt angestellt wurden und stets zu denselben Resultaten führten.

Ich glaube auf Grund vorstehender Mittheilungen jetzt zu folgenden Schlüssen berechtigt zu sein:

1) Zur Reduction des Kupferoxyds durch Eisenvitriol zu Kupferoxydul und metallischem Kupfer ist höhere Temperatur und höherer Druck nicht erforderlich.

2) Diese Reductionen finden bei gleichzeitiger Gegenwart eines Alkalis, kohlensauren Alkalis oder alkalischer Erde sogar ziemlich leicht statt.

3) Noch viel mehr beschleunigt werden sie, wenn sich das Kupferoxyd durch Vermittlung einer organischen Substanz in alkalischer Lösung befindet.

Diese Bedingungen sind aber in der Natur vorhanden, Lösungen von kohlensaurem Kalk mit Spuren von Huminsubstanzen genügen, um den entstehenden Eisenoxydsalzen fortwährend die Säure zu entziehen und die Reduction des Kupferoxyds zu ermöglichen. Da die betreffenden organischen Substanzen an der Reduction selbst keinen Theil haben, also durch dieselbe auch nicht verändert werden, so genügt eine relativ kleine Menge davon, um die Reduction fast unbeschränkter Quantitäten von Kupferoxyd zu vermitteln.

Dass die Reduction des Kupferoxyds durch Eisenoxydsalze in der Natur aber auch ohne Mitwirkung eines Alkalis oder Carbonates bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen kann, unterliegt wohl keinem Zweifel, da in der Natur nur äusserst verdünnte Lösungen ins Spiel kommen. Die bei der Kupferabscheidung entstehenden Eisenoxydsalze werden daher mit einer grossen Masse Wasser zusammentreffen, welche ebenso wie eine Neutralisation ihrer Säure durch alkalische Lösungen wirken muss; d. h. die enorme Verdünnung genügt, um die Entstehung von Eisenoxydsalzen zu ermöglichen, oder was dasselbe ist, die Einwirkung derselben auf das abgeschiedene Kupfer auszuschliessen.

erhöht bei höherer Temperatur und höherer Temperatur und höherer Temperatur