

Wasserstoff verwendeten, erhielten wir das Chromhydroxyd in Krystallen, die den beschriebenen Aluminiumhydroxyd-Krystallen sehr ähnlich waren: ebensolche Prismen, einzeln oder zu Rosetten verwachsen, die auf das polarisierte Licht wirkten; unlöslich in Säuren, sogar in Königswasser. Die Größe der Krystalle hängt auch hier von einigen, noch nicht definierbaren Bedingungen ab. Bei unseren ersten Versuchen erhielten wir größere Krystalle als bei den späteren Versuchen; dabei waren sie von bläulicher Farbe, während sie bei anderen Versuchen kleiner und von schmutzig-violetter Farbe erschienen. Die Zusammensetzung aller Krystalle war aber die gleiche, wie die Analysen gezeigt haben. Diese Krystalle verlieren beim Glühen Wasser, behalten hierbei die frühere Form, nehmen aber eine grüne Farbe an.

Analyse zweier, aus verschiedenen Versuchen stammender Proben:

$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 10,5. Gef. H_2O 11,40, 10,56.

In der Natur kommt ein Mineral dieser Zusammensetzung als Chromocker (*ocre chromé*) vor, mit dem unser Präparat große Ähnlichkeit besitzt.

Wenn an Stelle des Wasserstoffs Luft verwendet wird, so erhält man auch hier kleinere Krystalle des Chromhydroxyds, jedoch ist die Fällung nicht quantitativ, und ein Teil des Chromoxyds wird in diesem Falle zu Chromsäure oxydiert: die Lösung ist gelb und gibt alle Reaktionen der Chromsäure.

Bei einem Versuche erhielten wir neben den Krystallen des Chromhydroxyds in sehr geringer Menge ausgezeichnet ausgebildete, schon mit unbewaffnetem Auge sichtbare Krystalle: Lange Nadeln mit Metallschimmer, manchmal dunkelrot in durchscheinendem Licht. Diese sind in Wasser nicht löslich, lösen sich aber in Säuren mit gelber Farbe, wobei die Lösung alle charakteristischen Reaktionen der Chromsäure aufweist. Leider war die Menge dieser Krystalle so gering, daß es bis jetzt nicht möglich war, ihre Natur und ihre Entstehungs-Bedingungen aufzuklären.

354. W. Ipatiew und W. Ipatiew jun.: Einfluß der Konzentration der Wasserstoff-Ionen auf die Verdrängung des Kupfers aus Lösungen bei hohen Drucken und Temperaturen.

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wissenschaften in Leningrad.]

(Eingegangen am 5. Juli 1927.)

Schon bei früheren Arbeiten wurde bemerkt, daß, wenn man zu neutralen Salzlösungen gewisse Mengen Säure hinzugibt, dadurch die Verdrängung des Metalls aus der Lösung durch Einwirkung des Wasserstoffes unter Druck begünstigt wird. In der vorliegenden Arbeit wurde nun der Einfluß der Konzentration der Wasserstoff-Ionen unter verschiedenen Bedingungen der Reaktion, nämlich wenn das Metalloxyd oder das reduzierte Oxyd oder endlich das Metall selbst ausgeschieden wird, quantitativ untersucht.

Zuerst wurden Kupferformiat und -acetat verwendet, weil die Ameisensäure und die Essigsäure schwach dissoziiert sind und es dadurch ermöglichen, in den Lösungen ihrer Salze leicht beliebige Konzentrationen der Wasserstoff-Ionen zu schaffen. Es sei hier vermerkt, daß, wie die Versuche gelehrt haben, bei gewissen Temperaturen und unter bestimmten Drucken bei den beiden genannten Säuren ein Zerfall ihrer Anionen unter Bildung von Wasserstoff stattfindet und dieser auf die Salzlösung einwirkt, indem er Kupferoxydul oder metallisches Kupfer zur Abscheidung bringt.

Es ist in der vorliegenden Arbeit gelungen festzustellen, innerhalb welcher Temperatur-Grenzen die Metall-Abscheidung auf Kosten des zur Reaktion verwendeten Wasserstoffs und wann sie auf Kosten der Zersetzung der Ameisensäure bzw. Essigsäure stattfindet.

Die Versuche haben gezeigt, daß es von der Konzentration der Wasserstoff-Ionen abhängt, ob der Abscheidungsprozeß zu Ende geht, d. h. ob reines, krystallinisches, metallisches Kupfer ausfällt, ob die Reduktion nur bis zum Kupferoxydul fortschreitet oder ob sie gar nicht stattfindet.

Die genaue Untersuchung dieser Frage hat gezeigt, daß Kupferoxydul sich nur bei geringen Konzentrationen der Wasserstoff-Ionen bildet, und daß bei gewissen Temperaturen aus einer neutralen Kupferformiat-Lösung unter Wasserstoff-Druck metallisches Kupfer überhaupt nicht zu erhalten ist, da die Reduktion alsdann bei der Oxydul-Stufe stehen bleibt.

Ebenso erhält man aus einer neutralen Kupferacetat-Lösung unter Wasserstoff-Druck Kupferoxyd und erst nach Ansäuern der Lösung mit Essigsäure Kupferoxydul; weiteres Ansäuern führt zur Abscheidung des Metalls¹⁾.

Die Einwirkung des Wasserstoffs auf Kupfersalze wurde in den Temperaturgrenzen 90—180° untersucht; der Wasserstoff-Druck schwankte zwischen 0 und 150 Atm. Der Säure-Gehalt war 0—12.5-normal.

Kupferformiat, $\text{Cu}(\text{H}.\text{CO}_2)_2$, bei 100° in neutraler Lösung, beginnt bei 12.5 Atm. Wasserstoff-Druck Kupferoxydul abzuscheiden; bei kleinerem Druck findet keine Reduktion statt, sondern nur Abscheidung eines im Wasser unlöslichen basischen Salzes (Tab. Ia). Wird der Druck gesteigert, so steigt auch die Menge des sich abscheidenden Produktes, und das grüne basische Salz wird durch Kupferoxydul ersetzt. Wenn wir dagegen bei 100° und irgendwelchem konstantem Druck die Säure-Menge allmählich vergrößern, so bemerken wir, daß bei einer gewissen Säure-Menge unter Beibehaltung der anderen Reaktionsbedingungen aus der Lösung reines metallisches Kupfer sich ausscheidet (Tab. III a und III b). Hierzu ist aber eine ziemlich bedeutende Säure-Menge erforderlich: bei 0.1-normaler Kupferformiat-Lösung muß die Konzentration der Ameisensäure in der Lösung ungefähr 2.58-normal sein, was bei Umrechnung auf Äquivalente der Wasserstoff-Ionen nur 0.03984 gibt oder $p_{\text{H}} = 1.40 - 1.44$ (Tab. Ib).

Was nun den Einfluß des Wasserstoff-Druckes auf die Geschwindigkeit der Metall-Abscheidung aus stark saurer Lösung betrifft, so steigt die Kurve regelmäßig und bildet beinahe eine Gerade; folglich ist die Geschwindigkeit der Kupfer-Abscheidung dem Wasserstoff-Druck proportional (Tab. Ia).

Führt man die Reaktion bei 100° durch, so wird die Kupfer-Abscheidung aus der ameisen-sauren Lösung nur durch den in den Apparat eingepumpten Wasserstoff bedingt.

Ganz andere Verhältnisse hat man bei 130° und höherer Temperatur. Schon bei 110° ist die Abscheidung des Kupferoxyduls nur ein Resultat der Zersetzung des Kupferformiats selbst, und bei 130° findet diese Reaktion in bedeutendem Umfange statt. Wird eine Kupferformiat-Lösung ohne Wasserstoff auf 130° erhitzt, so scheidet sie krystallinisches Kupferoxydul,

¹⁾ Kupfer-Ammin- und -Cyan-Verbindungen geben unter Wasserstoff-Druck aus Oxyden bestehende Niederschläge, die aber bei gleichen Temperatur- und Druck-Verhältnissen nicht reduziert werden.

eine stark saure Lösung sogar metallisches Kupfer, ab. Riban²⁾, der die Zersetzung des Kupferformiats im zugeschmolzenen Rohr untersuchte, beobachtete, daß die Ameisensäure bei 175° nach der Gleichung $\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ zerfällt. Wir fanden, daß diese Zersetzung bereits bei 130° stattfindet, wobei die Zerfalls-Geschwindigkeit so bedeutend ist, daß in den Apparat eingepumpter Wasserstoff schon keine merkliche Beschleunigung der Reaktion mehr hervorruft. Damit die Lösung bei 130° reines metallisches Kupfer absetze, muß die Konzentration der Ameisensäure 0.50-normal sein.

Bei 150° findet derselbe Zerfall der Ameisensäure statt; bei dieser Temperatur setzt aber eine Abscheidung des metallischen Kupfers teilweise schon aus neutraler Lösung ein, was bei 130° noch nicht der Fall ist. Erst bei 160° kann aus neutraler Lösung reines metallisches Kupfer (dünne, lange Nadeln) erhalten werden (Tab. II).

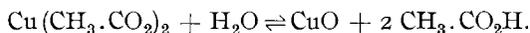
Kupferacetat, $\text{Cu}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)_2$, in neutraler Lösung bei 100° und 40 Atm. Wasserstoff-Druck, scheidet nur Kupferoxyd ab, und auch eine Steigerung der Temperatur auf 180–190° ändert den Charakter der Reaktion kaum: es tritt nur eine geringe Menge Kupferoxydul hinzu. Auch in diesem Falle stellte es sich heraus, daß die Abscheidung des metallischen Kupfers nur bei bestimmter Konzentration der Wasserstoff-Ionen stattfindet. Solange die Lösung der Essigsäure nicht mehr als 12.25-normal ist (75–76% Essigsäure in der Lösung), findet unter Einfluß des Wasserstoffs nur Kupferoxydul-Abscheidung statt. Aus essigsäuren Lösungen, die noch mehr freie Essigsäure enthalten, scheidet sich reines krystallinisches Kupfer ab. Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen beträgt in diesem Fall 0.075; was einem $p_{\text{H}} = 1.12$ bei 20° entspricht (Tab. IV).

Man sieht, daß diese Werte für Ameisensäure und Essigsäure Größen derselben Ordnung sind und sich nicht sehr voneinander unterscheiden.

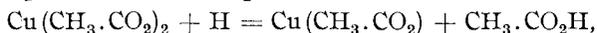
Wie die Änderung des p_{H} -Wertes auf die Verdrängung des Kupfers aus Kupfersalzen mit anderen Anionen wirkt, sollen weitere Untersuchungen zeigen; dabei ist es interessant, die Möglichkeit zu gewinnen, die Konzentration der Wasserstoff-Ionen im Hochdruck-Apparat während des Verlaufs der Reaktion, sowie die elektrische Leitfähigkeit der Lösung zu bestimmen. Zu diesem Zwecke sind schon Änderungen am Hochdruck-Apparat vorgenommen worden, und mit den betr. Versuchen ist bereits begonnen worden.

Bei Versuchen mit Kupferacetat ohne hinzugepumpten Wasserstoff beginnt schon oberhalb 180° das Anion der Essigsäure sich zu zersetzen, wobei der freiwerdende Wasserstoff je nach der Konzentration der Wasserstoff-Ionen Kupferoxydul oder Kupfer-Metall zur Abscheidung bringen kann.

Zur Erläuterung des Einflusses der Säure und folglich auch der Konzentration der Wasserstoff-Ionen auf den Verlauf der Verdrängung der Oxyde und des Metalles aus den Lösungen nehmen wir folgendes Schema an: Haben wir eine neutrale Lösung des Kupferformiats oder -acetats, so findet bei gegebener Temperatur (bei 100°) nur Hydrolyse und Abscheidung des Kupferoxyds statt; dieses letztere scheidet aus dem Reaktionskreise aus und kann deshalb schwerlich vom Wasserstoff reduziert werden:



Sobald Säure hinzukommt, nimmt die Hydrolyse ab, und das in Lösung befindliche Cuprisalz wird zu Cuprosalz reduziert:

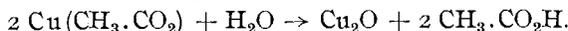


²⁾ Bull. Soc. chim. France [2] 38, 108, 156 [1882].

entsprechend den früheren Beobachtungen über die Reduktion der Cupri- und Ferrisalze zu Cupro- und Ferrosalzen:



Wenn die Konzentration der Wasserstoff-Ionen nicht ausreicht, um die Reaktion der Kupfer-Verdrängung zustande zu bringen, so findet Hydrolyse dieses Salzes statt, und wir haben eine Ausscheidung des krystallinischen Kupferoxyduls aus der Lösung:



Erhöht man die Konzentration der Wasserstoff-Ionen, so setzt die Hydrolyse aus, und der Wasserstoff verdrängt das Kupfer aus der Lösung des Cuprosalzes, d. h. es findet eine tatsächliche Verdrängung des Kupfers durch Wasserstoff statt.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuche wurden im Hochdruck-Apparat von Ipatiew ausgeführt. Je 20 ccm der Lösungen wurden in ein mit einem Kämpchen versehenes Glasröhrchen eingefüllt, das dann in den Apparat eingesetzt wurde. Dann wurde der Wasserstoff eingepumpt und der Apparat in einen Viscosin-Thermostaten gesetzt, in dem die Temperatur mittels eines Quecksilber-Thermoregulators konstant gehalten wurde, wobei die Temperatur-Schwankungen nur 0.2—0.3° betragen.

Nach Beendigung des Versuches zeigte eine Analyse des Filtrates, um wieviel die Ionen-Konzentration der Lösung abgenommen hatte, und eine mikroskopische Untersuchung gestattete ein Urteil über die Zusammensetzung des Niederschlags.

Die Versuchs-Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt, wobei sich die ersten fünf Tabellen (Ia, Ib, II, IIIa und IIIb) auf Kupferformiat, die letzte (IV) auf Kupferacetat beziehen. Die beiden ersten (Ia und Ib) veranschaulichen den Einfluß des Druckes auf die Geschwindigkeit der Verdrängung von Cu_2O und Cu . Die Tabelle II zeigt den Einfluß der Temperatur auf die Ausscheidung von Cu_2O und Cu . Die drei letzten Tabellen (IIIa, IIIb und IV) zeigen den Einfluß der Säure-Menge auf die Ausscheidung von Cu_2O und Cu .

Tabelle Ia.

T = 100°. Rk.-Dauer 12 Stdn.
Cu(H.CO₂)₂ 0.1-n. neutrale Lösung.

Tabelle Ib.

T = 100°. Rk.-Dauer 12 Stdn.
Cu(H.CO₂)₂ 0.1-n. saure Lösung 2.58-n.
H.CO₂H.

Wasserstoff-Druck in Atm.	Menge des Niederschlags in %	Zusammensetzung des Niederschlags	Wasserstoff-Druck in Atm.	Menge des Niederschlags in %	Zusammensetzung des Niederschlags
0	19.59	Grünes bas. Salz	0	0	—
6.25	22.00	„	6.25	0	—
12.50	24.00	Bas. Salz + Cu_2O	12.5	Spuren	Cu
25	55	Cu_2O	25	34	„
39	65.59	„	37	39	„
62	71.13	„	62	45	„
97	75.00	„	98	65	„
170	81.00	„	120	72	„

Tabelle II.

P = 40 Atm. Rk.-Dauer 12 Stdn.
Cu(H.CO₂)₂ 0.2-n. neutrale Lösung.

Tabelle IIIa.

T = 100°. P = 40 Atm. Rk.-Dauer
12 Stdn. Cu(H.CO₂)₂ 0.2-n.

Temperatur	Menge des Niederschlags in %	Zusammensetzung des Niederschlags	Konzentration der Ameisensäure	Menge des Niederschlags in %	Zusammensetzung des Niederschlags
100°	76.34	Cu ₂ O + grün. bas. Salz	0	76.34	Grün. bas. Salz + Cu ₂ O
110°	79.31	Cu ₂ O	0.05-n.	89.76	Cu ₂ O
120°	92.12	"	0.25-,,	82.93	Cu ₂ O + wenig Cu
130°	92.54	Cu ₂ O + 10—15 % Cu	0.5-,,	83.90	Cu ₂ O + 15—20 % Cu
140°	95.82	Cu ₂ O + 20—30 % Cu	2.58-,,	78.54	Cu
150°	96.56	Cu ₂ O + 30—40 % Cu	6.66-,,	81.95	"
160°	98.77	Cu (Nadeln)	13.32-,,	83.90	"

Tabelle IIIb.

T = 130°. P = 40 Atm. Rk.-Dauer
12 Stdn. Cu(HCO₂)₂ 0.1-n.

Tabelle IV.

T = 100°. P = 40 Atm. Rk.-Dauer
12 Stdn. Cu(CH₃.CO₂)₂ 0.2-n.

Konzentration der Ameisensäure	Menge des Niederschlags in %	Zusammensetzung des Niederschlags	Konzentration der Essigsäure	Menge des Niederschlags in %	Zusammensetzung des Niederschlags
0	88.5	Cu ₂ O	0	71.30	CuO
0.1-n.	84.5	Cu ₂ O + 15 % Cu	0.015-n.	67.28	CuO + wenig Cu ₂ O
0.25-n.	85.0	Cu ₂ O + 50 % Cu	0.045-,,	60.83	Cu ₂ O
0.5-,,	90.0	Cu	0.15-,,	70.00	"
1.29-,,	93.0	"	0.2-,,	71.89	"
2.66-,,	88.5	"	0.25-,,	65.90	"
			0.3-,,	64.17	"
			0.35-,,	65.59	"
			0.4-,,	61.60	"
			0.45-,,	66.21	"
			0.5-,,	56.64	"
			0.7-,,	71.00	"
			1.0-,,	65.5	"
			8.16-,,	77.17	"
			12.25-,,	56.43	Cu

Leningrad, 7. Juni 1927.