Neues maassanalytisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Kupfers.

Von

Friedrich Weil, Chemiker in Paris.

Die bekannte Thatsache, dass alle bis jetzt üblichen maassanalytischen Methoden zur Kupferbestimmung an Genauigkeit und an Leichtigkeit in der Ausführung viel zu wünschen übrig lassen und dass besonders die Gegenwart vieler fremder Metalle, die fast immer das Kupfer in Erzen und Legirungen begleiten, deren Anwendung entweder ganz unmöglich macht oder wenigstens sehr erschwert, hat mich veranlasst, mein Verfahren zu veröffentlichen, welches, wie mich längere Praxis lehrte, die Vortheile der Genauigkeit mit denen einer leichten und raschen Ausführung, selbst bei Anwesenheit aller anderen Metalle und fremden Körper, verbindet.

Die meinem Verfahren zu Grunde liegenden Principien sind:

1. Bei Gegenwart eines Ueberschusses an freier Salzsäure und in der Kochhitze lässt sich noch die geringste Spur Kupferchlorid durch grünlich gelbe Färbung der Lösung erkennen.

Je mehr freie Salzsäure vorwaltet, desto intensiver ist die Färbung der Flüssigkeit.

2. Die mit Salzsäure versetzten wässrigen Lösungen der Kupferoxydsalze werden in der Kochhitze durch Zinnchlorür augenblicklich zu vollkommen farblosen Kupferchlorür-Lösungen reducirt und zwar nach der Formel:

Sobald durch Zutropfen von Zinnchlorür die grüne Farbe des Kupferchlorids gänzlich verschwunden und die Lösung vollständig farblos geworden, ist die Reaction beendet. Die Gesamtmenge des Kupferchlorids ist alsdann in lösliches Kupferchlorür und die des Zinnchlorürs in gleichfalls lösliches Zinnchlorid verwandelt. — Ein einziger der Lösung im Ueberschuss zugesetzter Tropfen Zinnchlorür kann in derselben mit Leichtigkeit mittelst eines Tropfens Quecksilberchlorids, das heisst durch den alsdann entstehenden weissen Calomel-Niederschlag, nachgewiesen werden.

Das zur vollständigen Entfärbung der grünen kochenden Kupferlösung erforderliche Volumen einer genau titrirten Zinnchlorürlösung zeigt somit, bei Befolgung der unten beschriebenen Ausführungsmethode, die Menge des in der Lösung enthaltenen Kupfers an. — Die Endreaction ist durch den Entfärbungspunkt der Flüssigkeit auf's Schärfste charakterisirt. Nichtsdestoweniger können Ungeübtere, der Sicherheit halber, die Endreaction auch, nach ebenfalls weiter unten beschriebener Methode, mittelst Quecksilberchlorids bestimmen.

Bei Gegenwart von Eisen entspricht natürlich das verbrauchte Quantum Zinnchlorür der Summe des Kupfers und Eisens. In solchen Fällen muss das Eisen in einem aliquoten Theile der ursprünglichen schwefelsauren Probelösung vermittelt Chamäleonflüssigkeit besonders titrirte werden. Durch Abzug der dem Eisen allein entsprechenden Zinnchlorür-Menge, die sich durch Rechnung ergibt, von dem verbrauchten Gesamt-Volumen Zinnchlorür erfährt man sofort auf's Genaueste die Quantität des in der Probe enthaltenen reinen Kupfers.

I. Bereitung und Aufbewahrung der Zinnchlorür-Flüssigkeit.

Man löse ungefähr 6 Grm. reines Zinn in Form von Stanniolblättern in einem grossen Ueberschusse, etwa 200 CC., reiner Salzsäure. Die Auflösung geschieht nach bekannter Norm in der Kochhitze und unter Zusatz einiger dicken Platinfäden. Mit ausgekochtem destillirtem Wasser wird sodann das erhaltene Zinnchlorür bis zum Liter verdünnt und in einer Glasflasche mit weitem Halse unter einer Schicht Petroleum aufbewahrt. Die Flasche ist mit Glasheber und Quetschhahn zum Ablassen, Luftrohr und Trichterrohr zum Auffüllen versehen. — Diese Vorrichtung genügt, um das Zinnchlorür ungefähr einen Tag lang vor Oxydation zu schützen. Nichtsdestoweniger muss der Titre der Lösung vor jeder Versuchsreihe, d. h. jeden Morgen, auf's Neue bestimmt werden, was, da solches nur wenige Minuten, erheischt, das Aufbewahren unter Petroleum oder in einer Wasserstoffgas- oder Kohlensäure-Atmosphäre eigentlich ganz überflüssig macht.

II. Titre-Stellung des Zinnchlorürs auf reines Kupfer.

Chemisch reiner krystallisirter und pulverisirter Kupfervitriol wird durch Drücken zwischen Löschpapier getrocknet. Man wägt hiervon genau 7,867 Grm. = 2 Grm. reines Kupfer ab, löst in destillirtem Wasser und

füllt mit Wasser in einem Maasscylinder bis zur 500 CC. Marke auf. — Die so erhaltene gutgemischte normale Kupferlösung wird in einer Glasflasche mit eingeriebenem Stöpsel aufbewahrt.

Vermittelt einer Pipette werden dann 25 CC. der Kupferlösung = 0,1 Grm. reinen Kupfers in einen 100 CC. fassenden Kolben aus weissem Glase eingetragen. Man setze 5 CC. reine concentrirte Salzsäure zu, wodurch die blaue Flüssigkeit tief grün wird und bringe das Ganze auf einem kleinen Sandbade zum Kochen. — Eine in $\frac{1}{10}$ CC. getheilte Burette wird alsdann bis zur Nullmarke mit Zinnlösung angefüllt und diese Flüssigkeit rasch in die kochende Kupferlösung gegossen bis die grüne Farbe fast gänzlich verschwunden ist. Nachher wird das Zinnchlorür tropfenweise zugefügt, bis die Flüssigkeit so farblos ist wie destillirtes Wasser. Sobald dieser Punkt erreicht ist, lässt man mit der Pipette nochmals 5 CC. Salzsäure zufließen und im Falle dieser Zusatz noch eine geringe Färbung hervorbringen sollte, tröpfelt man weiter Zinnchlorür zu bis zur vollständigen Entfärbung.

Das verbrauchte Volumen Zinnchlorür wird alsdann notirt.

Will man sich überzeugen, ob die Endreaction wirklich erreicht worden ist, was aber nur bei Zusatz von 5 CC. und nicht von 10 CC. Salzsäure nothwendig ist, so kann man ungefähr 1 CC. der farblosen Flüssigkeit in ein Reagensgläschen bringen, den Inhalt in kaltem Wasser abkühlen und einen Tropfen einer concentrirten wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid zusetzen. Man schüttle um und, im Fall keine sichtbare Trübung erfolgt, setze man noch einen Tropfen Zinnchlorür zur Kupferlösung im Kolben. Man versuche dann nochmals mit Quecksilberchlorid und sobald sich eine Probe sichtbar trübt, notirt man das verbrauchte Zinnchlorür nach Abzug von $\frac{1}{2}$ Zehntel CC.

Um mich von der Empfindlichkeit dieser Reaction zu überzeugen, setzte ich zu 25 CC. Wasser 5 CC. Salzsäure und $\frac{1}{2}$ Zehntel CC. Zinnchlorür. — $\frac{1}{2}$ CC. dieses Gemisches wurde augenblicklich durch Zusatz eines Tropfens Quecksilberchloridlösung getrübt, was den oben angegebenen Abzug von $\frac{1}{2}$ Zehntel CC. rechtfertigt. —

Man titrire sofort auf dieselbe Weise eine andere Portion von 25 CC. der Normal-Kupferlösung, was zum selben Resultate führen muss. —

Beispiel: Ein Verbrauch von etwa 16,2 CC. Zinnchlorür zeigt an, dass dies Volumen 0,1 Grm. Kupfer entspricht und somit der Titre der Zinnlösung ist. —

III. Titration einer beliebigen Kupferverbindung, die weder Eisen noch Nickel enthält.

Man wäge 4 Grm. der zu Pulver zerriebenen oder in Späne geschnittenen Substanz ab und löse mittelst concentrirter Salpetersäure in einem langhalsigen Glaskolben. Man verjage nachher alle Salpetersäure, nach bekannter Weise, durch Kochen mit überschüssiger Schwefelsäure oder, im Falle Silber vorhanden ist, mit überschüssiger Salzsäure. Nachher wird Wasser zugesetzt und das Ganze in einem Messcylinder, je nachdem die Substanz voraussichtlich viel oder wenig Kupfer enthält, bis zur 500 oder 250 CC. Marke mit destillirtem Wasser aufgefüllt und durch Umschütteln Alles gut gemischt.

Sollten unlösliche Körper, wie Kieselsäure, schwefelsaures Blei, Zinnsäure, Antimonsäure, Chlorsilber etc., zugegen sein, so ist es nicht absolut nothwendig, solche durch Filtration zu entfernen, da diese Körper schnell zu Boden des Messcylinders fallen.

Man schreite hierauf zur Titration mit 25 CC. der klaren Flüssigkeit unter Zusatz von 5 oder 10 CC. Salzsäure und verfähre überhaupt ganz so wie bei der Titre-Stellung des Zinnchlorürs schon angegeben wurde.

Beispiel: 2 Grm. einer sehr kupferreichen Legirung ergaben 250 CC. Lösung, 25 CC. derselben erheischten 25,42 CC. Zinnchlorür, dessen Titre 16,2 CC. für 0,1 Grm. reines Kupfer war.

25 CC. Lösung enthalten somit 0,1569 Grm. Kupfer, denn:

$$16,2 : 25,42 = 0,1 : 0,1569.$$

Die Probe von 2 Grm. (= 250 CC.) enthielt also

$$0,1569 \times 10 = 1,569 \text{ Grm. Kupfer,}$$

und folglich kommen auf 100 Grm. der Legirung

$$1,569 \times 50 = 78,45 \% \text{ Kupfer.}$$

IV. Titration einer beliebigen Kupferverbindung, die auch Eisen enthält.

Probe-Abwägung, Auflösung und Titration auf 25 CC. der Gesamtlösung sind ganz wie unter III. beschrieben vorzunehmen, jedoch wird in einem ungefähr 150 CC. fassenden Kolben titirt. Nachdem das Gesamtvolumen des verbrauchten Zinnchlorürs notirt ist, wird folgendermaassen zur Eisentitration geschritten: 25 oder 50 CC. der schwefelsauren Lösung werden in einem ungefähr 250 CC. fassenden Kolben mit vielem Wasser

verdünnt. Man fügt reines metallisches Zink und Platindraht zu und erhitzt bis zur vollständigen Entfärbung.

Alles Kupfer setzt sich metallisch ab, sowie auch Zinn, Blei, Arsenik etc., wenn solche vorhanden sind. Die decantirte farblose Lösung wird dann wie gewöhnlich mit übermangansaurem Kali titirt, und so die Menge des Eisens ermittelt.

Da nun Eisenchlorid sowie Kupferchlorid durch Zinnchlorür reducirt wird, und zwar nach den Formeln:

so ergibt sich der Eisen-Titre des Zinnchlorürs durch einfache Rechnung aus dem durch Versuch bestimmten Kupfer-Titre und so erfährt man daher das Volumen Zinnchlorür, welches bei der ersten Titration zur Reduction des Eisenoxyds gedient hat. Durch Abzug dieses Volumens von der Gesamtmenge des verbrauchten Zinnchlorürs wird sodann die Menge des Kupfers berechnet.

Beispiel: 4 Grm. eines Eisen enthaltenden Kupfer-Erzes gaben 250 CC. Lösung. 25 CC. derselben erheischen 26,75 CC. Zinnchlorür, dessen Titre 16,2 war. Andererseits bewies die Titration mit übermangansaurem Kali, dass 25 CC. dieser Lösung 0,0809 Grm. Eisen enthielten.

Der Eisen-Titre des obigen Zinnchlorürs ist 18,34 CC. für 0,1 Grm. Eisen, denn:

$$1 \text{ Aeq. Kupfer} : 1 \text{ Aeq. Eisen} = \text{Kupfer} : x \text{ Eisen}$$

$$31,7 : 28 = 0,1 : 0,0883.$$

0,1 Grm. Kupfer entspricht also 0,0883 Grm. Eisen = 16,2 Zinnchlorür.

0,1 Grm. Eisen entspricht somit 18,34 CC. Zinnchlorür, denn:

$$0,0883 : 0,1 = 16,2 : 18,34 \text{ Zinnchlorür.}$$

0,0809 Grm. Eisen erheischen also 14,837 CC. Zinnchlorür, denn:

$$0,1 : 0,0809 = 18,34 : 14,837.$$

Berechnung der Resultate.

Für Kupfer und Eisen zusammen 26,75 CC. Zinnchlorür,

Ab für Eisen allein 14,837 « «

Bleibt für Kupfer 11,913 CC. Zinnchlorür.

25 CC. Lösung enthalten also 0,0735 Grm. Kupfer, denn:

$$16,2 : 0,1 = 11,913 : 0,0735.$$

4 Grm. Erz = 250 CC. enthalten somit 0,735 Grm. Kupfer und folglich 100 Grm. Erz 18,38 % Kupfer.

Bemerkung zur Titration eisenhaltiger Kupfer-Verbindungen.

Im Falle keine titrirte Chamäelonlösung vorrätig sein sollte, um das Eisen zu bestimmen, kann die Kupfer-Titration eisenhaltiger Kupfer-Verbindungen auch folgendermaassen mit der grössten Genauigkeit ausgeführt werden:

Man fälle auf angegebene Weise mittelst Zinks und Platins alles Kupfer metallisch aus, decantire, wasche den Niederschlag, der neben dem Kupfer alle durch Zink fällbaren Metalle enthalten darf, mit Wasser aus und bringe solchen nach schon beschriebener Weise in schwefelsaure Lösung. — Man titrire nachher mit Zinnchlorür 25 CC. dieser Lösung, der man 5 oder 10 CC. reine Salzsäure zusetzt und erhält somit direct die Menge des Kupfers, ohne genöthigt zu sein, auch das Eisen zu bestimmen.

V. Titration einer beliebigen Kupfer-Verbindung, die auch Nickel enthält.

Die grüne Farbe der Nickelsalze verhindert die vollständige Entfärbung einer Nickel enthaltenden Kupfer-Lösung durch Zinnchlorür. Man könnte nichtsdestoweniger ganz so verfahren wie schon angegeben, mit dem Unterschiede, dass die Endreaction nicht durch Entfärbung, sondern nur mit Quecksilberchlorid zu bestimmen ist. Ich ziehe jedoch besonders bei an Nickel reichen Legirungen und Erzen folgendes Verfahren vor:

Die Probe von 4 Grm. wird in Salpetersäure oder nöthigenfalls in Königswasser gelöst. Mit kohlensaurem Natron wird alsdann der grösste Theil, aber nicht die Totalität, der freien Säure abgestumpft. Man verdünnt mit kaltem Wasser und schüttelt nach Zusatz eines Ueberschusses von frisch bereitetem, in Wasser zu Milch angerührtem, kohlensaurem Baryt, dem etwas Chlor-Ammonium zugegeben wird, tüchtig um. Durch Decantiren wird dann der Niederschlag, der alles Kupfer als Kupferoxydhydrat, sowie, bei Gegenwart von Eisen, alles Eisen als Eisenoxydhydrat enthält, von der Flüssigkeit, die alles Nickel aufgelöst enthält, getrennt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird dann in Salzsäure gelöst und auf schon beschriebene Weise zur Titration geschritten.

Schluss-Bemerkung.

Die Gegenwart von Arsenik schadet durchaus nicht, denn Arsensäure wird während der Titration nicht im Allergeringsten durch Zinnchlorür reducirt.

Bei Gegenwart von Cobalt, was freilich nur sehr selten vorkommt, wird wie bei nickelhaltigen Erzen verfahren.

VI. Analytische Belege.

1. Titration von reinem krystallisirtem Kupfer-Vitriol.

500 CC. Lösung = 7,867 Grm. $\text{CuO}, \text{SO}^3 + 5 \text{HO} = 2$ Grm. reinen Kupfers.

a. 25 CC. (+ Salzsäure) erheischten 16,25 CC. Zinnchlorür.

b. 25 « « « 16,20 « «

c. 25 « « « 16,20 « «

Also 0,1 Grm. Kupfer = 16,2 « «

2. Titration einer Lösung von bekannten Mengen an reinem Kupfer und Eisen.

500 CC. Lösung enthielten genau 2 Grm. reines Kupfer und 2 Grm. reines Eisen.

a. 25 CC. (+ Salzsäure) erheischten 34,60 CC. Zinnchlorür.

b. 25 « « « 34,65 « «

Mittelzahl = 34,625 « «

Folglich :

0,1 Grm. Kupfer + 0,1 Grm. Eisen = 34,625 CC. Zinnchlorür.

Ab für 0,1 Grm. Eisen 18,34 « «

Bleibt für 0,1 Grm. Kupfer . 16,285 CC. Zinnchlorür.

Demnach :

Gefunden 50,25 % Kupfer anstatt 50 %.

3. Titration einer Lösung von bekannten Mengen Kupfer, Eisen und Zinn.

500 CC. Lösung enthielten: Kupfer 1 Grm.

Eisen . 0,5 «

Zinn . 0,5 «

Zusammen 2,0 Grm. der 3 Metalle.

a. 25 CC. (+ Salzsäure) erheischten 12,75 CC. Zinnchlorür.

b. 25 « « « 12,80 « «

Mittelzahl = 12,73 « «

Also :

0,05 Grm. Kupfer + 0,025 Eisen (+ 0,025 Zinn) = 12,73 CC. Zinnchlorür,

Ab für 0,025 Eisen 4,58 « «

Bleibt für 0,05 Kupfer . 8,15 CC. Zinnchlorür.

Demnach :

Gefunden 50,3 % Kupfer anstatt 50 %.

4. *Titration eines Kupfer-Pyrit-Erzes.*

4 Grm. Erz gaben 250 CC. schwefelsaure Lösung.

a. 25 CC. (+ Salzsäure) = 26,7 CC. Zinnchlorür,

b. 25 « « = 26,8 « «

Mittelzahl . 26,75 « «

Die Eisentitration mit Chamäleon ergab:

25 CC. Lösung = 0,0809 Grm. Eisen = 14,837 CC. Zinnchlorür,

Also:

25 CC. Lösung für Kupfer und Eisen zusammen = 26,75 CC. Zinnchlorür,

25 « « « Eisen allein 14,837 « «

Bleibt für Kupfer allein . 11,913 CC. Zinnchlorür.

Resultate:

Gefunden		Gefunden	
durch gewöhnliche quantitative Gewichts-Analyse.		durch mein maassanalytisches Verfahren.	
Kupfer	18,34 %	Kupfer	18,38 %
Eisen	20,10 %	Eisen	20,25 %

5. *Titration einer Bronze aus Kupfer, Zink, Zinn und Blei.*

2 Grm. dieser Bronze gaben 250 CC. schwefelsaure Lösung.

a. 25 CC. (+ Salzsäure) = 25,51 CC. Zinnchlorür,

b. 25 « « = 25,35 « «

Mittelzahl . 25,43 « «

Resultate:

Gefunden		Gefunden	
durch gewöhnliche quantitative Gewichts-Analyse.		durch mein maassanalytisches Verfahren.	
Kupfer	78,56 %	Kupfer	78,45 %

Paris, im Mai 1870.