Die quantitative Trennung und Bestimmung des Kupfers mittels salzsauren Hydroxylamins.

Von

Alexander Bayer, Chemiker in Brünn.

Die in der chemischen Analyse benutzten Methoden der quantitativen Scheidung und Bestimmung des Kupfers beruhen auf seiner Ausscheidung als Kupfersulfid in wässriger, schwach saurer Lösung, Trennung der Sulfide, welche in wässrigen Schwefelalkalien löslich sind, Überführen der verbliebenen unlöslichen Sulfide in Sulfate, unter Abscheidung und Trennung des unlöslichen Bleisulfates und Fällung der sauren Sulfatlösung, die sämtliches Kupfer, Wismut, Silber und Kadmium enthält mittels Rhodanammoniums, nachdem eventuell anwesendes Silber als Silberchlorid entfernt wurde.

Diese allgemeine Methode, wird nur in ganz speziellen Fällen verlassen, um, allerdings auf Kosten der Genauigkeit, schneller zum Ziel zu kommen, indem die mittels Schwefelalkalien gereinigten Sulfide oxydiert werden, um dann nach Abrauchung der Schwefelsäure die erhaltene wässrige Lösung mit Zink in der Platinschale zu behandeln oder die Trennung durch elektrolytische Fällung auszuführen oder das Kupfer in der ammoniakalischen Lösung volumetrisch mit Cyankalium oder kolorimetrisch zu bestimmen.

Wie ersichtlich, beruhen die Schwierigkeiten der quantitativen Bestimmung in der Abscheidung der anderen Metalle. Die Behandlung der Sulfide zwecks Trennung von den in Schwefelalkalien löslichen Sulfiden des Arsens, Antimons, Zinns, Platins und Golds mit Kalium-, Natrium- oder Ammonsulfid ist in der quantitativen Analyse als Fehlerquelle prinzipieller Art bekannt, da das Kupfersulfid in diesen Reagenzien nicht unwesentlich löslich ist und nur teilweise durch längeres Digerieren der verdünnten Suspensionen wieder gewonnen werden kann.

Andererseits muss bei Gegenwart von Eisen schon beim Auswaschen des durch Schwefelwasserstoff gebildeten Sulfides auf vollkommene Entfernung desselben geachtet werden, weil bei der nachträglichen Behandlung in alkalischer Lösung schwerer zu filtrierendes Eisensulfid gebildet wird, hierdurch zum Auswaschen längere Zeit beansprucht wird, und so die Gefahr einer Oxydation des Kupfersulfid-Niederschlags und Verluste durch trübe laufende Filtrate herbeigeführt werden.

Ausserdem aber wird bei Gegenwart von Zinn der namentlich mit verdünnteren Schwefelalkalien behandelte rohe Sulfid-Niederschlag nicht ganz zinnfrei, was namentlich dann von Wichtigkeit ist, wenn das Kupfer elektrolytisch abgeschieden oder wenn es aus der mit Schwefelsäure abgerauchten Lösung mittels Kalilauge als schwarzes Kupferoxyd gefällt werden soll.

In diesem Fall gehen nämlich bei Gegenwart von Stanniverbindungen ziemlich beträchtliche Mengen von Kupferoxyd kolloidal in die alkalische Lösung, und das abgeschiedene Oxyd wird immer alkalihaltig.

Immerhin gehört zur Ausführung einer gewissenhaften quantitativen Kupferbestimmung bei Gegenwart anderer Metalle der sogenannten IV. und V. Gruppe eine bedeutende praktische Übung und viel Zeit, welcher letzterer Umstand namentlich in grosstechnischen Betrieben von grösster Wichtigkeit ist.

Nun besitzen aber gerade die Salze des Kupfers im Cuprizustand eine schätzenswerte Eigenschaft, nämlich die, dass sie sich durch passende Reduktionsmittel leicht in Cuproverbindungen überführen lassen, und ferner, dass das durch Alkalien ausgeschiedene Cuprooxyd gegenüber verschiedenen Reagenzien ganz andere Lösungsverhältnisse aufweist als das Cuprioxyd oder das Hydrat desselben.

Von dieser speziellen Eigenschaft der Cuprisalze wird in ausgedehntem Maße Gebrauch gemacht, zum Beispiel bei der Bestimmung des Traubenzuckers. Bekanntlich verwendet man hierzu eine alkalische Lösung von Cuprisulfat in Form von Fehling'scher Lösung. Andererseits aber nimmt eine alkalische Lösung von Traubenzucker in der Kochhitze leicht Sauerstoff auf, reduziert also das zugesetzte gelöste Cuprioxyd zu Cuprooxyd, und da dasselbe in der alkalischen Lösung absolut unlöslich ist, so kann man aus dem Gewicht dieses letzteren einen sicheren Schluss auf die Menge des Zuckers ziehen.

Wenn man weiter die Löslichkeit vieler Metalloxyde in Alkalien, wie der Oxyde des Zinks, Bleis, Arsens, Antimons, Zinns, Wismuts und Kadmiums oder deren Hydrate, in Betracht zieht, andererseits aber durch Bildung von in Alkalien löslichen Tartratdoppelsalzen anderer Metalle, wie die von Kupfer, Eisen, Aluminium, Antimon, auf die Herstellung einer reinen, selbst in der Kochhitze stabilen Lösung hinarbeitet, so gelingt es durch Verwendung eines Reduktionsmittels, zum Beispiel Traubenzucker, aus einer derartigen, die verschiedensten Metalloxyde

enthaltenden Lösung, nur das Kupfer als Oxydul quantitativ zu fällen. Allerdings fällt bei Verwendung von Traubenzucker gleichfalls das Wismut in Form eines metallischen Niederschlages aus, welche Reaktion bekannt ist und auch zum qualitativen Nachweis von Traubenzucker verwendet wird.

Nun wird natürlich der praktische Analytiker den Traubenzucker als Reduktionsmittel in solchen Fällen ausschliessen, weil durch die Gegenwart der Oxydationsprodukte desselben der spätere Analysengang beeinflusst werden kann, da in der Lösung viel organische Substanz verbleiben würde.

In den Salzen des von Curtius entdeckten Hydroxylamins bietet sich ein für den Analytiker äusserst praktisches, geradezu ideales Reduktionsmittel für derartige Zwecke.

Das Hydroxylamin hat weiter noch den Vorteil, dass es Wismutsalze in alkalischer Lösung nicht reduziert oder fällt.

Die Reduktion von alkalischen Kupferlösungen durch dasselbe wurde bereits von W. Lossen, später von Frémy konstatiert und dann eingehend von J. Donath¹⁾ und von W. Meyeringh²⁾ untersucht.

Beide Forscher gelangten zu dem Resultat, dass die Reaktionsgleichung in folgender Form verläuft:

Hierbei wird also das Hydroxylamin quantitativ in Stickoxydul, welches gasförmig entweicht, übergeführt; ein Überschuss desselben bleibt in Lösung und stört den späteren Analysengang nicht, er hat aber gleichfalls auf alle vorgenannten, in Lösung befindlichen Metallverbindungen keinen Einfluss.

Dagegen hat das Hydroxylamin fällende und reduzierende Wirkung auf Silber, Quecksilber, Gold und Platinsalze, worauf ich später noch zurückkomme.

Seit den letzterwähnten Arbeiten von Donath und von Meyeringh, welche eben, wie angedeutet, die Zersetzungsgleichung des Hydroxylamins studierten, hatte sich jedoch die Verwendung desselben in der analytischen Praxis für die Kupferbestimmung nicht eingeführt, wenigstens findet sich in der mir zugänglichen Literatur keine Erwähnung davon. Auch in P. Jannasch, Leitfaden der Gewichtsanalyse,

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **10**, 766 (1877).

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **10**, 1940 (1877); diese Zeitschrift **18**, 345.

Heidelberg, sowie auch in den Veröffentlichungen desselben Autors¹⁾ sind keine hierauf bezüglichen Daten enthalten.

Dagegen erwähnen P. Jannasch und K. Biedermann²⁾, dass Kupfersulfat in Lösung mit hinzugefügter Natronlauge und Hydrazinsulfat eine vollständige Reduktion erzielen lässt und aus diesem Grund eine gute quantitative Trennung von Metalloxyden, die in Natronlauge löslich sind, wie zum Beispiel Zink, Arsen, Zinn, gestattet. Bei Anwesenheit von Zinn aber ist der Niederschlag des gefällten Kupferoxyduls schwer von dem ersteren frei zu erhalten.

Dagegen bezieht sich die Arbeit von Pellini³⁾ auf die Trennung von Selen und Tellur, während Purgotti⁴⁾ mittels der Reaktion von Hydrazin auf Kupfersalze in Gegenwart von Chlornatrium nach der Gleichung:

durch die volumetrische Bestimmung des Stickstoffes eine schöne Bestimmungsmethode beschreibt, welche er auch für Chromate und Mangandioxyd ausbildet.

In dem qualitativen Trennungsgang von Knoevenagel und Ebler⁵⁾ wird gleichfalls Hydroxylamin oder Hydrazinsalz verwendet, speziell jedoch nur in ammoniakalischer Lösung, als Reduktionsmittel, wonach dann das Kupfer nach der Ansäuerung mittels Rhodan-ammoniums gefällt wird.

Um mich nun zu vergewissern, ob die Fällungen von Kupferoxydul in alkalischer Lösung von Cuprisalz in Gegenwart von Alkalitartrat mittels Hydroxylaminsalzes quantitativ rein ausfallen, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, wobei ich vorerst reine Kupferlösung und dann als Beimischung zu derselben verschiedene lösliche Metallsalze verwandte.

Die verwendeten Reagensflüssigkeiten waren wie folgt zusammengesetzt:

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1893 u. 1898.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1900, S. 33, 631.

3) Gazz. chim. ital. **33**, (1), 515.

4) Gazz. chim. ital. **26** (2), 559.

5) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **35**, 3055 (1902).

- a) 12,4 g $\text{CuSO}_4 + 5$ aq. in 500 ccm,
- b) 170 g Seignettesalz in 500 ccm,
- c) 40 g Natronhydrat in 250 ccm,
- d) 5 g salzsaures Hydroxylamin (Merck) in 100 ccm.

Die Fällungsversuche wurden in folgender Weise durchgeführt:

In einer Porzellanschale von zirka 200 ccm Inhalt wurden 50 ccm a, 50 ccm b und 25 ccm c gemischt, zum Kochen erhitzt und zirka 2 ccm d zugefügt. Unter Aufbrausen wird die blaue Lösung entfärbt, und hochrotes Kupferoxydul scheidet sich ab, während das Kochen noch 1 Minute fortgesetzt wird.

Ein sorgfältig hergestelltes, ausgeglühtes und abgewogenes Asbeströhrchen, wie dasselbe für die Zuckerbestimmungen üblich, ist bestimmt, das gefällte Kupferoxydul aufzunehmen. Unter Anwendung der Wasserluftpumpe erfolgt die Filtration des Niederschlages aus der heissen Flüssigkeit und das Auswaschen desselben mittels heissen Wassers ohne Schwierigkeit.

Das Röhrchen wird hierauf getrocknet, in einem Luftstrom geglüht, gewogen und zur Kontrolle nochmals geglüht und wieder gewogen.

- 1. Das auf diese Weise erhaltene Kupferoxyd wog **0,3838 g**.
- 2. Bei Wiederholung desselben Versuches **0,3839 g**.

Zum Vergleich mit der üblichen Methode der Kupferoxydfällung mit Natronhydrat wurden 50 ccm a direkt mit 25 ccm c kochend gefällt und gleichfalls im Asbeströhrchen filtriert, gewaschen und gewogen.

- 3. Das Gewicht desselben betrug **0,3841 g**.

Das gefällte schwarze Kupferoxyd hält sehr leicht Alkali zurück.

In den folgenden Versuchen wurden vor Beginn des Kochens nachstehende gelöste Metallverbindungen beigelegt:

- 4. 0,2 g Antimonoxyd in 1 ccm rauchender Salzsäure und 5 ccm b gelöst und Lösung c bis alkalisch zugefügt. Diese Lösung wurde der in der Porzellanschale befindlichen Fehling'schen Lösung wie bei 1 und 2 beigegeben, wie dort verfahren und gewogen.

Das Kupferoxyd wog **0,3839 g**.

- 5. 0,5 g Zinksulfat in 2 ccm Wasser gelöst und mit Lösung c versetzt bis zur Auflösung des gefällten Hydrates und wie bei 4. zu der in der Porzellanschale befindlichen Fehling'schen Lösung beigelegt und verfahren wie bei 1 und 2.

Das Gewicht des Kupferoxyds betrug **0,3841 g**.

6. 0,2 g basisches Wismutnitrat mit 5 *ccm* Wasser, 5 *ccm* Lösung b, und 5 *ccm* Lösung c gekocht und wie vorher verfahren.

Das Gewicht des Kupferoxyds war **0,3837 g**.

7. 0,5 g Bleiazetat (kristallisiert) gelöst unter Zufügung von 5 *ccm* b und 5 *ccm* c, u. s. w. wie vorher.

Das Kupferoxyd wog **0,3840 g**.

8. 0,4 g kristallisiertes, wasserhaltiges Eisenchlorid in 2 *ccm* Wasser gelöst und mit 10 *ccm* Seignettesalz und 5 *ccm* Lösung c versetzt u. s. w. wie vorher.

Das Gewicht des Kupferoxydes betrug **0,3840 g**.

9. Eine frische Kupferlösung ergab bei der Behandlung wie 1. ein Gewicht von Kupferoxyd = **0,3888 g**.

10. Bei Wiederholung des ganzen Versuches = **0,3889 g**.

11. Bei direkter Fällung von schwarzem Kupferoxyd mit Natronlauge wie 3. = **0,3894 g**.

12. 0,4 g Natriumarseniat in Wasser und etwas Lauge gelöst, bei Benutzung der Kupferlösung 9, wie früher behandelt. Das Gewicht des Kupferoxyds ermittelt mit **0,3893 g**.

13. 0,2 g metallisches Zinn, Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst und mit Natronlauge bis zur Lösung des Niederschlages versetzt wie 12.

Das Gewicht des Kupferoxydes betrug **0,3885 g**.

Um zu konstatieren, ob die Anwesenheit von Ammoniak oder von Nitraten eine schädliche Wirkung ausübt, wurde:

14. 1 g Chlorammonium in Wasser gelöst und der in der Schale befindlichen Fehling'schen Lösung Nr. 9 beigefügt u. s. w.

Das Kupferoxyd wog **0,3887 g**.

15. 1 g Natronsalpeter in wässriger Lösung u. s. w. wie 14.

Das Kupferoxydgewicht = **0,3887 g**.

Aus diesen Resultaten kann wohl der Schluss gezogen werden, dass fremde Oxyde bei dem gefällten Kupferoxydul nicht vorhanden sind. Eventuelle Verunreinigungen würden sich durch chemische Reaktionen kaum entdecken lassen; dagegen wurden des öfteren Proben der Filtrate und des Waschwassers auf Kupfer geprüft und immer als frei hiervon befunden.

Weiter wurden Kupferbestimmungen in bekannten Probelegierungen derart durchgeführt, dass dieselben in Salpetersäure gelöst, mit etwas Schwefelsäure bis zum Abrauchen eingedampft und in Wasser gelöst

wurden. Diese Lösung wurde wieder mit 50 *ccm* Lösung b und 25 *ccm* c versetzt und dann wie 1. gefällt und bestimmt:

16. 0,4982 *g* Bronze ergaben **0,5319 *g* CuO**,
entsprechend **85,27 % Cu**, berechnet **85,40 %**.

17. 0,5053 *g* Messing ergaben **0,3676 *g* CuO**,
entsprechend **58,07 % Cu**, berechnet **58,14 %**.

Bei der Kupferbestimmung in Mineralien, Legierungen u. s. w. wird es sich, namentlich bei vermutetem Gehalt an Mangan, Kobalt und Nickel, empfehlen, die von Salpetersäure freie Lösung vorerst mit Schwefelwasserstoff zu fällen, um die Metalle, welche mit alkalischen Tartratlösungen keine löslichen Doppelsalze geben, zu eliminieren.

Der erhaltene Sulfidniederschlag wird, ohne vorherige Digestion mit Schwefelalkalien, samt Filter mit Salpetersäure oxydiert und mit Schwefelsäure bis zum Abrauchen verdampft. Die hierauf erzielte, eventuell filtrierte, wässrige Lösung wird wie bei 16 und 17 gefällt und das Kupfer bestimmt.

Bei Gegenwart von Silber kann man dasselbe aus der erzielten Sulfatlösung als Silberchlorid fällen, oder man bringt auch dieses Metall mittels Seignettesalzes und Natrons in Lösung und bewirkt zuerst durch Zufügung von Wasserstoffsuperoxyd eine Ausscheidung metallischen Silbers. Die Filtration hiernach muss jedoch im Asbeströhrchen geschehen und nicht durch Papier, da man durch Bindung von gelöstem Kupferoxyd an die Zellulose einen Verlust von Kupfer erleiden würde.

Wenn Quecksilber gegenwärtig ist, so muss man dasselbe vorerst in die Merkuriverbindung verwandeln, es wird aber, um dieses in die alkalische Tartratlösung zu bringen, ein grösserer Überschuss zu verwenden sein. Beim Kochen dieser Lösung unter Zufügung von Wasserstoffsuperoxyd scheidet sich jedoch nur ein Teil Quecksilber, jedenfalls aber alles vorhandene Silber aus. Das Filtrat hiervon ergibt dann durch Fällung mit Hydroxylamin quecksilberhaltiges Kupferoxyd, nach dem Glühen jedoch ein silber- und quecksilberfreies Kupferoxyd.

Die Bestimmung des Quecksilbers hat aus obigen Gründen in einer besonderen Menge der Substanz mittels bekannter Methoden zu geschehen.

Zum Schlusse erlaube ich mir hier noch Herrn Professor Max Hönig der k. k. deutschen technischen Hochschule in Brünn für die freundliche Gestattung der Ausführung der durchgeführten analytischen Arbeiten in seinem Privatlaboratorium meinen besten Dank zu sagen.