

483. F. Foerster: Ueber die elektroanalytische Bestimmung des Kupfers.

[Aus d. Laborat. f. Elektrochem. u. physik. Chem. a. d. Techn. Hochsch. z. Dresden.]

(Eingegangen am 28. Juli 1906.)

Die Bestimmung des Kupfers ist eines der ältesten und häufigst bearbeiteten Anwendungsgebiete der Elektroanalyse. Trotzdem kann man nicht sagen, dass die zur Zeit hierfür meist empfohlenen Arbeitsweisen in denkbar einfachster und sicherster Weise zum Ziele führen. Man pflegt mit einer freien Salpetersäure und Schwefelsäure enthaltenden Kupferlösung zu arbeiten und aus dieser mit constanter Stromstärke das Kupfer auf einer meist aus einer Platinschale bestehenden Kathode elektrolytisch abzuscheiden. Nach Vollendung der Ausfällung muss man den Elektrolyten unter Strom durch Wasser ersetzen, damit die Salpetersäure nicht etwa nach Stromunterbrechung Kupfer wieder auflöst.

Der Zusatz der Salpetersäure zum Elektrolyten geschieht deshalb, weil bei ihrer Abwesenheit, z. B. aus schwefelsaurer Lösung, die letzten Kupfermengen unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung vom Strome niedergeschlagen werden und in Folge dessen pulvrig, nicht fest auf der Schalen-Kathode haftend, abgeschieden werden. Die Salpetersäure aber verhindert die Wasserstoffentwicklung, indem sie selbst zu Ammoniak reducirt wird, und bewirkt so, dass auch die letzten Kupfermengen dicht und festhaftend abgeschieden werden. Damit das an der Kathode entstehende Ammoniak den Elektrolyten nicht local oder völlig alkalisch macht, ist die Anwesenheit von Schwefelsäure neben der Salpetersäure erwünscht.

Zwischen Salpetersäuregehalt, Kupfergehalt, Stromdichte und der erforderlichen Elektrolysendauer bestehen enge Beziehungen, welche vielfach empirisch ermittelt sind und den vorliegenden Arbeitsvorschriften zu Grunde liegen. Immerhin bedingen Abweichungen von diesen in ihrer Begründung oft wenig durchsichtigen Vorschriften häufig den Misserfolg der Bestimmung, und der Anfänger gewinnt leicht nicht die richtige Einschätzung für den Werth der Elektroanalyse.

Angesichts dieser im Unterrichtslaboratorium immer wiederkehrenden Erfahrung habe ich versucht, die elektroanalytische Kupferbestimmung zu einer möglichst einfachen, theoretisch durchsichtigen und darum sicheren auszugestalten, und theile im Folgenden das von mir ausgearbeitete Verfahren mit, nachdem es sich im Laufe mehrerer Semester in den Händen zahlreicher Studirender gut bewährt hat.

Sci. Cl. Winkler¹⁾ hat gezeigt, dass bei der elektroanalytischen Kupferbestimmung die Salpetersäure ganz fortgelassen werden kann, wenn man statt der bisher meist gebrauchten, massiven Platin-kathoden — Conus oder Schale — die viel rationellere Drahtnetzkatode anwendet²⁾. Arbeitet man mit dieser in schwefelsaurer Lösung und mit constanter Stromstärke, so gelingt es in der That, Kupfer in gut wägbarer Form quantitativ zu fällen. Hierbei macht sich freilich der Nachtheil bemerkbar, dass z. B. die in salpetersaurer Lösung leicht durchführbare Trennung von Kupfer und Cadmium nicht möglich ist, und schliesslich haftet auch der Benutzung constanter Stromstärken allgemein der Nachtheil an, dass die gegen Schluss der Elektrolyse eintretende Wasserstoffentwicklung eine Verschwendung an Strom bedeutet, welche bei gleichzeitiger Ausführung einer grösseren Zahl von Analysen recht beträchtlich werden kann.

Es erscheint daher von vornherein richtiger, für die Kupferbestimmung aus Sulfatlösungen das auf Le Blanc's Veranlassung von Freudenberg³⁾ näher durchgearbeitete Verfahren der Elektrolyse mit begrenzter Spannung anzuwenden, d. h. die Kupferabscheidung mit einer Badspannung durchzuführen, welche einerseits ausreicht, das Kupfer quantitativ niederzuschlagen und andererseits unter der Zersetzungsspannung der anderen, in schwefelsaurer Lösung neben Kupfer im Verlauf analytischer Arbeiten möglicherweise verbleibenden Metallsulfate liegt. Da Arsen, Antimon, Zinn, Wismuth, Quecksilber beim Aufschluss z. B. von kupferhaltigen Erzen im Chlorstrom vom Kupfer leicht und quantitativ entfernt werden, und Bleisulfat sehr schwer löslich ist, kommen namentlich Cadmium, Nickel, Kobalt, Eisen und Zink hier in Betracht. Die auf eine bestimmte, schwach Sauerstoff entwickelnde Platinelektrode bezogenen Zersetzungsspannungen der $\frac{1}{10}$ -n. Sulfatlösungen des Kupfers und dieser Metalle sind die folgenden⁴⁾:

CuSO ₄	1.49 Volt,	NiSO ₄	2.40 Volt.
CdSO ₄	2.25 » ,	FeSO ₄	2.46 » .
CoSO ₄	2.3 » ,	ZnSO ₄	2.55 » .

¹⁾ Diese Berichte 32, 2192 [1899]

²⁾ Die nähere Begründung hierfür siehe in einer etwa gleichzeitig in der Zeitschr. für angew. Chemie erscheinenden ausführlicheren Abhandlung.

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 97 [1893].

⁴⁾ Nach H. Jahn, Zeitschr. für physikal. Chem. 26, 385 [1898]. Die Werthe für CoSO₄, NiSO₄, FeSO₄ sind aus den wahrscheinlichsten Gleichgewichtspotentialen der Metalle gegen diese Lösung (vergl. diese Berichte 38, 2934 [1905]) berechnet, unter der Annahme, dass das Potential einer in Sulfatlösungen schwach Sauerstoff entwickelnden Platinanode mindestens bei —1.81 Volt gegen die Normalwasserstoffelektrode liegt.

Da aus der Nernst'schen Formel $\varepsilon = \frac{0.0002 T}{n} \log \frac{P}{p}$, in welcher n die Werthigkeit des betreffenden Metallions, P den elektrolytischen Lösungsdruck des Metalls, p den osmotischen Druck seiner Ionen bedeutet, folgt, dass bei gewöhnlicher Temperatur ($T = 290^\circ$) für ein zweiwerthiges Metall die Zersetzungsspannung für jede Zehnerpotenz, um welche seine Concentration, also annähernd auch p , abnimmt, höchstens um 0.029 Volt ansteigt, und da Kupfer in einer 10^{-6} -n. Lösung nicht mehr qualitativ nachweisbar ist, so braucht zur »quantitativen« Abscheidung des Kupfers nur eine Badspannung von $1.49 + 0.17$ Volt angewandt zu werden. Die Zersetzungsspannungen der anderen $\frac{1}{10}$ -n. Sulfatlösungen liegen dagegen sämmtlich über 2 Volt. Das aber ist sehr nahe die Klemmenspannung eines Bleisammlers von 2.05 Volt.

Dadurch gestaltet sich nun im vorliegenden Falle das Arbeiten mit begrenzter Spannung, welches man sonst mit der Thermosäule vorzunehmen pflegt, zu einem ausserordentlich bequemen. In die etwa 100 ccm betragende, in einem geeigneten Glasbecher befindliche, mit 10 ccm $\frac{2}{10}$ -n. Schwefelsäure angesäuerte Sulfatlösung wird als Kathode eine cylindrische Winkler'sche Drahtnetzkatode — ich benutzte stets solche von einer 50 qcm bedeckenden Mantelfläche — und als Anode eine in der Achse der Kathode angebrachte Platindrahtspirale eingetaucht und ein Bleiaccumulator durch dieses Bad kurz geschlossen. Es scheidet sich dann anfangs mit grösserer, später mit immer mehr abnehmender Stromstärke das Kupfer aus, und zwar auch in seinen letzten Antheilen glänzend und mit schön hellrother Farbe. Eine Entwicklung gasförmigen Wasserstoffs findet nicht statt, da hierzu am Kupfer ein höheres Kathodenpotential als das verfügbare herrschen müsste. In Folge dessen geht schliesslich die Stromstärke auf sehr kleine Beträge herab, welche der Abscheidung geringer, im Elektrolyten gelöst bleibender Wasserstoffmengen entsprechen. Der Strom schaltet sich also, bis auf einen kleinen Reststrom, gewissermaassen selbstthätig aus, nachdem er die ihm überwiesene Arbeit der Kupferabscheidung vollendet hat; am fast völligen Aufhören der anodischen Sauerstoffentwicklung vermag man dies leicht zu erkennen. Bei der ganzen Analyse bedarf es aus diesen Gründen weder eines Mess- noch eines Regulir-Instrumentes für den Strom, wenn man sich nur überzeugt, dass der benutzte Accumulator nicht etwa weitgehend entladen ist. Selbstverständlich können an den gleichen Bleisammler in Parallelschaltung eine ganze Anzahl von Zellen gleichzeitig angeschlossen werden, da jede derselben auch im Anfang kaum mehr als 0.12 Ampère beansprucht.

Wie weit nach diesem so einfachen Verfahren die von der Theorie angezeigte quantitative Abscheidung des Kupfers und seine Trennung von anderen Metallen gelingen, lehren die folgenden Bestimmungen¹⁾.

Ange- wandte Menge Cu	Anwesende Menge von Fremdmetall	Bei der Analyse gefunden
0.1307 g	0.1050 g Ni	0.1304 g Cu, 0.1050 g Ni
0.1307 »	0.1068 » Cd	0.1308 » » , 0.1068 » Cd
0.1307 »	0.1030 g Cd u. 0.1004 g Zn	0.1307 g Cu, 0.1057 g Cd, 0.1003 g Zn

Ein Nachtheil des Verfahrens besteht darin, dass dabei die Abscheidung der gewöhnlich für eine analytische Bestimmung niedergeschlagenen 0.15—0.25 g Kupfer geraume Zeit, die letztangeführte Menge z. B. 8 Stunden, beansprucht.

Sehr oft werden allerdings die Kupferbestimmungen in der Technik so ausgeführt, dass eine grössere Anzahl von Analysen neben einander am Abend angesetzt werden, sodass sie am nächsten Morgen vollendet sind. Bei solcher Arbeitsweise ist nun das oben beschriebene Verfahren das bequemste und in Bezug auf Stromverbrauch und Instrumentirung billigste. Aber es wäre ein grosser Nachtheil, wenn die Kupferabscheidung mit begrenzter Spannung nur dort anwendbar wäre, wo die Verhältnisse die Ausführung der Bestimmung z. B. über Nacht gestatten.

Eine einfache Ueberlegung aber zeigt, dass der hier gefundene Zeitaufwand kein unbedingt nothwendiger ist. Für den Stromdurchgang stehen, wenn wir die zwischen 1.49 und 1.66 Volt liegende Zersetzungsspannung der Kupfersulfatlösungen mit der wirklich herrschenden Polarisationsspannung gleichsetzen und eine Klemmenspannung von 2.05 Volt am Accumulator haben, 0.55—0.4 Volt, am Anfang einer mit verdünnter Kupfersulfatlösung begonnenen Elektrolyse mindestens 0.45 Volt, zur Verfügung. Der Widerstand des benutzten 0.2-n. sauren Elektrolyten beträgt bei 18° etwa 1.5 Ohm: man sollte also eine Stromstärke von 0.3 Ampère erwarten, welche 0.25 g Kupfer theoretisch in etwa $\frac{3}{4}$ Stunden abzuschcheiden vermöchte, wenn sie während dieser Abscheidung constant bliebe. Thatsächlich aber beobachtet man, wenn man einen Strommesser von sehr kleinem Eigenwiderstand in den Stromkreis einschaltet, eine viel kleinere Stromstärke als die berechnete. Ihr Verlauf ist durch die punktirte Curve in der auf S. 3034 gegebenen Curvenzeichnung für die Abscheidung von 0.25 g Kupfer aus einer durch freie Säure 0.2-n. Sulfatlösung dargestellt. Man sieht, die Stromstärke geht hierbei bald auf etwa 0.12 Ampère herab, bleibt längere Zeit auf diesem Betrage, während der grössere Theil des Kupfers abgeschieden wird, und sinkt dann langsam bis

¹⁾ P. Denso, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 468 [1903].

auf etwa 0.01 Ampère, und gerade die Abscheidung der letzten Kupfermengen erfordert unverhältnissmässig lange Zeit.

Diese Nichtübereinstimmung zwischen den Erwartungen der Theorie und dem thatsächlichen Befunde zeigt, dass die bei obiger Ueberlegung gemachte Voraussetzung nicht zutrifft, dass also die wirkliche Polarisationsspannung bei der Kupfersulfat-Elektrolyse der Zersetzungsspannung nicht gleich ist, sondern diese nicht unerheblich übersteigt. Die Zersetzungsspannung ist nun der Mindestbetrag der Polarisationsspannung, der auf die Stromstärke Null extrapolierte Werth der Letzteren. Nimmt die Stromstärke endliche Werthe an, so wird dadurch die Concentration der abzuschheidenden Metallionen an der Kathode gegen die im Elektrolyten herrschende herabgehen, das Kathodenpotential muss durch diese Verarmungserscheinungen steigen. Andererseits erfordert die Sauerstoffentwicklung am Platin immer höhere Anodenpotentiale, je länger sie ohne Unterbrechung stattfindet¹⁾; diese »Ueberspannung« des Sauerstoffs steigert das Anodenpotential; durch beide Umstände steigt die Polarisationsspannung bei einer Metallabscheidung mit Platinanode immer erheblich über die Zersetzungsspannung hinaus.

Um also die Zeit der Kupferabscheidung bei Benutzung begrenzter Spannung abzukürzen, hat man den kathodischen Verarmungserscheinungen und der Ueberspannung des Sauerstoffs entgegenzuwirken. Durch Bewegung des Elektrolyten ist jenes, durch Benutzung einer platinirten Anode dieses zu erreichen, und P. Denso²⁾ konnte so die zur Abscheidung von 0.25 g Kupfer erforderliche Zeit auf 3—4 Stunden abkürzen. Durch Anwendung eines verhältnissmässig concentrirten Elektrolyten in sehr schmaler Schicht und durch kleine anodische Stromdichte erreichten Th. Richards und H. Bisbee³⁾ das Gleiche.

Sehr viel wirksamer aber erwies sich ein Weg, dessen Betreten mir Hr. O. Brunck empfahl: die Benutzung eines heissen Elektrolyten. Denn Temperatursteigerung wirkt einerseits durch Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit den kathodischen Verarmungserscheinungen kräftig entgegen, andererseits vermindert sie die Ueberspannung des Sauerstoffs auch am glatten Platin und nähert dadurch die Polarisationsspannung der Zersetzungsspannung. Es erwies sich als zweckmässig, Temperaturen von 70—80° zu wählen, da bei höherer Temperatur in Folge der reichlicheren kathodischen Bildung und anodischen Wiederoxydation von Cuprosulfat eine wesentliche Beschleunigung nicht mehr erreicht wird.

Bei 75° bedarf in 0.2-n-schwefelsaurer Lösung die Abscheidung von

0.10 g Cu	45 Minuten;	(angewandt 0.1004 g Cu,	gefunden 0.1072 g.)
0.15 » »	60 »	(» 0.1512 » »	» 0.1512 »)
0.20 » »	72 »	(» 0.2008 » »	» 0.2007 »)
0.25 » »	80 »	(» 0.2519 » »	» 0.2520 »)

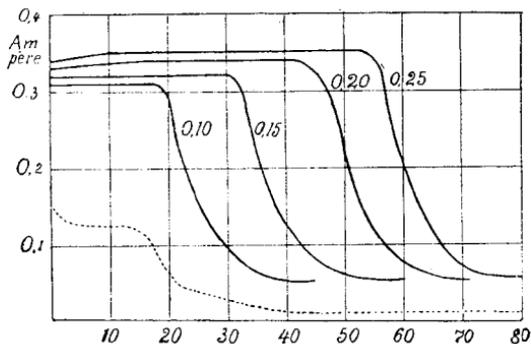
¹⁾ F. Foerster und E. Müller, Zeitschr. für Elektrochem. 8, 527 [1902].

²⁾ a. a. O.

³⁾ Journ. Americ. chem. Soc. 26, 530 [1904].

Die Anordnung hierbei ist ganz die frühere, nur wird die Zersetzungszelle hier auf ein Drahtnetz über einen Brenner gestellt, bezw. wenn mehrere Elektroanalysen gleichzeitig zu betreiben sind, werden die Zellen auf ein grösseres Wasser- oder Sand-Bad gesetzt. Nach Schluss der Abscheidung werden ohne Stromunterbrechung beide Elektroden an dem sie tragenden Stativ langsam aus dem Elektrolyten gehoben und gleichzeitig die den Elektrolyten verlassenden Theile der Kathode sorgfältig abgespritzt; anderenfalls würde die anhaftende heisse Schwefelsäurelösung unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes nicht unbedeutliche Mengen Kupfer lösen.

Die mit 2 Volt bei 75° den Elektrolyten passirenden, mit einem Strommesser von sehr kleinem Eigenwiderstande gemessenen Stromstärken sind in ihrer zeitlichen Aenderung durch die folgende Curvenzeichnung erläutert. Die ausgezogenen Curven beziehen sich auf 75°, die punktirte Curve auf gewöhnliche Temperatur, die Zahlen an den ausgezogenen Curven geben die Gramme Kupfer an, welche der Elektrolyt enthielt. Für die ausgezogenen Curven bedeuten die Abscissen Minuten, für die auf die Abscheidung von 0.25 g Kupfer bezügliche punktirte Curve Zehntelstunden.



für Minuten, für Zehntelstunden.

Man sieht, wie viel höhere Anfangsstromstärken bei 75° erhalten werden als bei gewöhnlicher Temperatur, und wie die Stromstärke gegen Ende der Elektrolyse stets rasch auf einen dann wieder constant werdenden Endwerth von 0.05—0.04 Ampère herabgeht; kurze Zeit nachdem die Stromstärke diese niedrigen Werthe erreicht hat, ist stets die Kupferabscheidung vollendet; am starken Nachlassen der anodischen Sauerstoff-Entwicklung erkennt man auch hier ohne Anwendung eines Messinstruments diesen Zeitpunkt.

Durch Benutzung einer 75° warmen schwefelsauren Lösung kann man also mit 2 Volt in etwa 1 Stunde die quantitative elektrolytische Abscheidung von 0.15 g Kupfer in der einfachsten Weise durchführen.

Wie leicht man dabei auch gleichzeitig Trennungen des Kupfers von anderen Metallen erreicht, zeigen folgende Bestimmungen.

Angewandte Menge Kupfer g	Auf 100 ccm der Elektrolyten waren zugegen:	Nach 60 bzw. 45 Minuten abgeschiedene Menge Kupfer g
0.1512	5 g Ni (25 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 75 ccm kalt gesättigte Cadmiumsulfatlösung 75 ccm kalt gesättigte Zinksulfatlösung	0.1511
0.1500		0.1499
0.1005		0.1007

Bei allen diesen Versuchen wurde nach vollendeter Kupferabscheidung die Spannung des Bleisammlers noch weiter 4 Stunden lang am Bade aufrecht erhalten, ohne dass dadurch eine Gewichtszunahme des Kupfers eintrat.

Nicht zugegen sein darf jedoch mehr als 0.1 g Eisen in 100 ccm, da die anodische Oxydation des Ferrosalzes und seine Wiederreduction an der Kathode eine quantitative Abscheidung des Kupfers bei 75° verhindern, während bei 20° 0.6 g Eisen in 100 ccm die Kupferabscheidung über Nacht nicht hindern. Aus ähnlichen Gründen sind bei 75° höchstens einige Centigramme Salpetersäure in 100 ccm zulässig, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen ist auch der 10 fache Betrag für die Kupferbestimmung noch unschädlich.

Bei den hier beschriebenen Versuchen hat mich Hr. Dr.-Ing. A. Bültemann auf das erfolgreichste unterstützt; ich sage ihm dafür auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Dresden, Juli 1906.