

Bemerkungen zur quantitativen Bestimmung des Kupfers als Sulfür

von

Dr. Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1893.)

In den meisten Handbüchern¹ wird angegeben, dass das Kupfersulfür bei Luftabschluss (auch im Wasserstoffstrome) hohe Temperaturen ohne Zersetzung verträgt. Dementsprechend wird für den Zweck der quantitativen Kupferbestimmung die Vorschrift gegeben, das Kupfersulfid behufs Überführung in das Sulfür im Wasserstoffstrome zu glühen, und zwar entweder ohne nähere Angabe über die einzuhaltende Temperatur, oder mit dem Zusatze: »stark, am besten am Gasgebläse.«²

Eine Durchsicht der neueren Literatur, zu der mich eine mit dem Vorigen im Widerspruch stehende Wahrnehmung bei der Ausführung einer Kupferbestimmung veranlasste, ergab aber, dass die Beständigkeit des Kupfersulfürs gegen Wasserstoff in der Glühhitze mit Grund bezweifelt werden darf.

Pickering³ gibt an, dass Wasserstoff auf Kupfersulfür bei Temperaturen über 600° unter Bildung von metallischem Kupfer und Schwefelwasserstoff einwirkt.

Uhl,⁴ dem Pickering's Beobachtung unbekannt geblieben zu sein scheint, fand ebenfalls, dass Kupfersulfür bei schwacher

¹ Z. B. in Fresenius, Quant. Analyse, 6. Auflage, 1, 187 (1875); Michaelis, Ausführliches Lehrbuch der anorg. Chemie, 3. Abth., 897 (1884); Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie, 6, 313 (1888).

² Fresenius, Quant. Analyse, 1, 334; Michaelis, Lehrbuch der anorg. Chemie, 3. Abth., 928.

³ Fittica's Jahresber. für 1881, S. 261.

⁴ Berichte der Deutschen chem. Ges. 23, 2153 (1890).

Rothgluth durch Wasserstoff zu Kupfer reducirt wird, und schloss daraus, dass die übliche quantitative Bestimmung des Kupfers als Sulfür keine genauen Resultate liefern könne.

Beide Angaben scheinen wenig Beachtung gefunden zu haben; sie sind z. B. in der Zeitschrift für analytische Chemie nicht referirt. Ihnen steht die auffällige Thatsache gegenüber, dass von Analytikern die vielgebrauchte Methode der Kupferbestimmung als Sulfür bisher nicht bemängelt wurde. Ich habe daher zur Erledigung der Frage, ob und unter welchen Bedingungen das Kupfer als Sulfür bestimmt werden kann, einige Versuche angestellt.

I. Verhalten des Kupfersulfürs im Wasserstoffstrom.

Das Ausgangsmaterial bildete reiner, krystallisirter Kupfervitriol. Legt man der Berechnung die Atomgewichte $\text{Cu} = 63.44$, $\text{S} = 32.06$, $\text{O} = 16.00$, $\text{H} = 1.0032$ zu Grunde, so ergibt die Formel $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dass aus 100 Theilen Kupfervitriol 31.85 Theile Kupfersulfür oder 31.84 Theile Kupferoxyd erhalten werden müssen.

Aus 0.9129 g Kupfervitriol wurde das Kupfer mit Kalilauge ausgefällt. Man erhielt 0.2916 g (I) CuO oder 31.94% vom Gewichte der angewandten Substanz; die Theorie verlangt 0.2906 g CuO. Dieses Kupferoxyd wurde dreimal mit etwas Schwefel in einem durch Schwefelsäure getrockneten Wasserstoffstrom je eine halbe Stunde gelinde geglüht. Die Wägungen ergaben 0.2908 (II), 0.2913 (III), 0.2906 (IV) g Cu_2S (31.83 bis 31.91% des Kupfervitriols), statt der von der Theorie geforderten 0.2907 g.

Statt 100 Theilen Kupfer wurden gefunden

bei Wägung			
I	II	III	IV
100.33	100.02	100.19	99.95
Theile.			

Das aus 1.1470 g Kupfervitriol durch Fällung in der Hitze erhaltene Kupfersulfid, welches nach der Theorie 0.3653 g Cu_2S liefern soll, wurde nach dem Veraschen des Filters in einen glasirten Rose'schen Tiegel gebracht und in einem durch

Schwefelsäure getrockneten Wasserstoffstrom eine halbe Stunde mit kleiner Flamme eines Bunsenbrenners zum schwachen Glühen des Tiegelbodens erhitzt, dann im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Um einen Anhaltspunkt über die im Inneren des Tiegels herrschende Temperatur zu erhalten, wurde die gleiche Flamme sofort nach ihrer Entfernung vom Rosetiegel benützt, um bedeckte Porzellantiegel in gleicher Weise zu erhitzen, in welche eine kleine Menge einer Substanz von bekanntem Schmelzpunkt gebracht worden war. So ergab sich, dass die erreichte Temperatur zwischen den Schmelzpunkten des Kaliumjodids (639° nach Carnelley) und Kaliumbromids (703°) lag; die Angabe bezieht sich auf die dem Tiegelboden benachbarten Theilchen. Diese Art der Temperaturschätzung ist aus leicht ersichtlichen Gründen nicht besonders genau, aber für den vorliegenden Zweck genügend, da eine analytische Methode, welche eine genauere Regelung der Glühtemperatur erfordern würde, wohl als praktisch unbrauchbar bezeichnet werden müsste.

Das so erhaltene Kupfersulfür wog 0.3640 g (I), nach neuerlichem halbstündigem Erhitzen auf dieselbe Temperatur 0.3637 g (II), oder 31.74 und 31.71% der abgewogenen Substanz.

Nun wurde eine halbe Stunde mit voller Flamme eines guten Bunsenbrenners derart erhitzt, dass die Flammenspitze den Tiegelboden bespülte. Die Temperatur lag zwischen den Schmelzpunkten des Natriumchlorids (776°) und Natriumcarbonats (818°). Die Wägung ergab 0.3634 g (III); am Boden des Tiegels bemerkte man bereits geröthete Stellen.

Als dann mit starker Bunsenflamme eine halbe Stunde so erhitzt wurde, dass die Flamme den grössten Theil des Tiegels umspülte, sank das Gewicht des Kupfersulfürs auf 0.3603 g (IV) (31.41% des Kupfervitriols). Natriumcarbonat kam unter gleichen Umständen noch nicht zum Schmelzen. Die Röthung des Tiegelinhaltes hatte erheblich zugenommen, betraf aber wieder wesentlich die in der Nähe des Tiegelbodens befindlichen Theile.

Halbstündiges Erhitzen mit dem Teclubrenner (der Natriumcarbonat auch nicht zu schmelzen vermochte) verminderte das

Gewicht des Tiegelinhaltes bis $0\cdot3578\text{ g}$ (V), die Wiederholung der Operation (allerdings bei geringerem Gasdruck) nur mehr bis $0\cdot3573\text{ g}$ (VI).

Statt 100 Theilen Kupfer wurden gefunden

bei Wägung					
I	II	III	IV	V	VI
99·64	99·56	99·48	98·63	97·95	97·81

Theile.

Durch gelindes Glühen mit etwas Schwefel im Wasserstoffstrom stieg das Gewicht des Tiegelinhaltes wieder auf den Anfangswerth.

Aus dem Mitgetheilten ergibt sich, dass beim Erhitzen zur schwachen Rothgluth genügend richtige Zahlen erhalten werden.¹ Bei höherer Temperatur dagegen werden die dem Tiegelboden benachbarten, also am stärksten erhitzten Theilchen des Kupfersulfürs in metallisches Kupfer übergeführt. Die Reduction verläuft langsam; es ist daher begreiflich, dass auch bei zu starkem, aber genügend kurzem Glühen annähernd richtige Analysenresultate erhalten werden können.

Eine vollständige Reduction grösserer Mengen von Kupfersulfür ist mit einer Flamme, welche dem Tiegelboden eine Temperatur von ungefähr 800° ertheilt, nicht zu erzielen. Wohl aber gelingt dies ziemlich mit kleinen Mengen.

$0\cdot0482\text{ g Cu}_2\text{S}$ wurden mit dem Teclubrenner im Wasserstoffstrom stark geglüht. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden war das Gewicht $0\cdot0458\text{ g}$, nach weiteren $1\frac{1}{2}$ Stunden $0\cdot0427\text{ g}$, nach weiteren 3 Stunden $0\cdot0394\text{ g}$. Der Tiegelinhalt war dann ganz roth; die Gewichtsabnahme betrug $0\cdot0088\text{ g}$ oder $18\cdot3\%$ des Kupfersulfürs (berechnet für Überführung des Sulfürs in Metall $20\cdot2\%$).

Die Reduction des Kupfersulfürs geschieht durch den Wasserstoff direct (ohne Mitwirkung seiner gewöhnlichen Verunreinigungen). Dies ist schon angesichts der von Pickering und Uhl beobachteten Schwefelwasserstoffentwicklung höchst wahrscheinlich.

¹ Eine Einschränkung erleidet dieser Satz bezüglich grosser Niederschläge; bei 3 g Kupfersulfür werden die oberen Theile zu wenig erhitzt, wenn man nicht die unteren überhitzen will.

Von den Verunreinigungen könnte insbesondere Sauerstoff zur Bildung von metallischem Kupfer führen; entweder dadurch, dass er Kupferoxyd bildet, welches dann entweder durch den Wasserstoff reducirt wird, oder auf überschüssiges Kupfersulfür einwirkt unter Bildung von Metall und Schwefeldioxyd, oder dadurch, dass sich im Rosetiegel zuerst Wasserdampf bildet, welcher nach Regnault¹ allerdings bei Rothgluth auf Kupfersulfür wenig einwirkt, bei Weissgluth aber metallisches Kupfer und unter Anderem auch Schwefelwasserstoff liefert. Ich habe daher noch einen Versuch mit gereinigtem Wasserstoff ausgeführt.

Ungefähr $\frac{1}{2}$ g reines (durch gelindes Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom erhaltenes und von rothen Stellen freies) gepulvertes Kupfersulfür wurde in die Biegung einer engen U-Röhre aus schwer schmelzbarem Glas gebracht. Durch den einen Schenkel wurde Wasserstoff eingeleitet; derselbe wurde in einem Kipp'schen Apparate entwickelt und passirte eine Waschflasche mit einer Auflösung von Bleizucker in Kalilauge, einen Trockenthurm, der mit Silbersulfatlösung getränkte Bimssteinstücke enthielt, eine zweite Waschflasche mit Bleizucker-Kalilauge, eine 5 mm weite, schwer schmelzbare Röhre, welche zum Glühen erhitzt wurde, eine Waschflasche mit alkalischer Pyrogallollösung, zwei Waschflaschen mit concentrirter Schwefelsäure und eine Chlorcalciumröhre, deren Gewicht sich während des Versuches nicht änderte. Das aus dem zweiten Schenkel des U-Rohres entweichende Gas wurde in eine Eprouvette mit einer Auflösung von Bleizucker in Kalilauge geleitet. Der das Kupfersulfür enthaltende Theil der U-Röhre wurde zuerst in einen mit Kochsalz gefüllten Platintiegel eingesetzt und eine Viertelstunde erhitzt. Das Kochsalz im Tiegel schmolz nur theilweise; die Temperatur des Kupfersulfüres erreichte daher ungefähr 770°. Es trat mässige Schwefelwasserstoffentwicklung ein; bei welcher Temperatur sie begann, habe ich nicht ermittelt. Dagegen war das Sulfür noch kaum spurenweise geröthet. Nun wurde der Platintiegel entfernt und

¹ Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, 4, 741.

die Röhre direct mit dem Teclubrenner eine Viertelstunde erhitzt. Dabei wurde unter stärkerer Schwefelwasserstoffentbindung der an der Röhrenwand anliegende Theil der Substanz geröthet; allein immerhin betraf die Reduction nur einen kleinen Theil der gesammten Substanz. Das Ergebniss dieses Versuchs steht mit den bei der Analyse gemachten Beobachtungen im Einklang.

Für die Bestimmung des Kupfers als Sulfür ist daher Erhitzen im Wasserstoffstrom zur gelinden Rothgluth (so dass die am Tiegelboden anliegenden Theile höchstens auf 650° erhitzt werden) vorzuschreiben.

Ich bemerke noch, dass beim starken Glühen von Kupfersulfür im Leuchtgasstrom ebenfalls eine Gewichtsabnahme eintritt; die Röthung ist aber verhältnissmässig unbedeutend, wahrscheinlich weil sich kohlige Substanzen am Tiegelinhalt abscheiden. Als ich hierauf an der Luft den unbedeckten Tiegel zweimal kurz (bis eben zum Rothglühen des Bodens) erhitzte, trat starke Röthung auf; das Gewicht wuchs dabei auffälligerweise über das Gewicht des angewandten reinen Kupfersulfürs hinaus und sank dann bei längerem Glühen ungefähr auf den normalen, dem gebildeten Kupferoxyd zukommenden Werth. Diese Beobachtung lässt die Ersetzung des Wasserstoffs durch Leuchtgas beim Reduciren oder Glühen unter Luftabschluss für quantitative Zwecke als bedenklich erscheinen.

II. Verhalten des Kupfersulfürs gegen Schwefelwasserstoff.

Um die sorgfältige Regelung der Temperatur, welche beim Glühen von Schwefelkupfer im Wasserstoffstrom nothwendig ist, zu umgehen, habe ich die Anwendung des Schwefelwasserstoffstromes versucht; man erhält jedoch so zu hohe Werthe.

Die 0.2906 g Kupfersulfür, welche aus Kupferoxyd erhalten worden waren (siehe die erste Analyse), wurden mit etwas Schwefel durch die rauschende Flamme eines Teclubrenners zweimal in einem mit Wasser gewaschenen und durch zwei Chlorcalciumröhren getrockneten Schwefelwasserstoffstrom je eine halbe Stunde erhitzt. Die Flamme schmolz in einem Porzellantiegel Natriumchlorid, aber nicht Natriumcarbonat. Die Wägung ergab nach dem ersten Glühen 0.2990 (I) ,

nach dem zweiten $0\cdot2992\text{ g}$ (II). Nun wurde wieder im Schwefelwasserstoffstrom zehn Minuten am Gasgebläse geglüht; die erreichte Temperatur lag zwischen den Schmelzpunkten des Natriumsulfats (865°) und Silbers (954° nach Violle). Das Gewicht sank dadurch auf $0\cdot2955\text{ g}$ (III). Durch gelindes Glühen im Wasserstoffstrom ging das Gewicht auf seinen Anfangswerth zurück.

Statt 100 Theilen Kupfer wurden gefunden

bei Wägung		
I	II	III
$102\cdot84$	$102\cdot91$	$101\cdot63$
Theile.		

Aus $1\cdot3382\text{ g}$ Kupfervitriol (welche nach der Theorie $0\cdot4262\text{ g}$ Cu_2S liefern sollen) wurde das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt und das getrocknete Kupfersulfid mit Schwefelpulver im getrockneten Schwefelwasserstoffstrom eine halbe Stunde auf ungefähr 720° erhitzt (Kaliumbromid schmolz, Calciumchlorid begann eben zu schmelzen). Das Gewicht des Tiegelinhalts betrug dann $0\cdot4338\text{ g}$ (I) oder $32\cdot42\%$ des Kupfervitriols. Erhitzen auf etwas höhere Temperatur (zwischen den Schmelzpunkten des Calciumchlorids [723°] und Natriumchlorids) bewirkte keine Gewichtsabnahme. Beim halbstündigen Erhitzen mit starker Tecluflamme (Temperatur zwischen den Schmelzpunkten des Natriumchlorids und Natriumcarbonats; letzteres erweichte etwas) ging das Gewicht auf $0\cdot4327\text{ g}$ (II) zurück und blieb dann auch bei zehn Minuten langem Erhitzen mit dem Gasgebläse constant. Durch halbstündiges Erhitzen im Wasserstoffstrom (Temperatur zwischen den Schmelzpunkten des Kaliumjodids und Kaliumbromids) ging das Gewicht auf $0\cdot4273\text{ g}$ (III) oder $31\cdot93\%$ des Kupfervitriols zurück.

Statt 100 Theilen Kupfer wurden gefunden

bei Wägung		
I	II	III
$101\cdot78$	$101\cdot52$	$100\cdot26$
Theile.		

Im Schwefelwasserstoffstrom lässt sich also reines Kupfersulfür nicht erhalten; offenbar bleibt etwas Sulfid unzersetzt.

Ob sich im Kohlensäurestrom innerhalb eines genügend weiten Temperaturintervalls reines Kupfersulfür erhalten lässt, habe ich nicht untersucht. Die vorliegenden Angaben machen es nicht gerade wahrscheinlich. Busse¹ fand im Kohlensäurestrom 100·46 und 100·41 Theile Kupfer statt 100, während er im Wasserstoffstrom 99·99 und 99·97 Theile erhielt. Andererseits soll sich nach Hittorf² aus dem Sulfür im Kohlensäurestrom metallisches Kupfer bilden.

¹ Zeitschrift für analyt. Chemie, 17, 55 (1878).

² Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie, 2, 618.