

Eine Atomgewichtsbestimmung des Kupfers

von

Dr. Ernst Murmann in Pilsen.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1906.)

Wie bereits kurz mitgeteilt,¹ gelingt es durch abwechselndes Erhitzen und Abkühlen von metallischem Kupfer in dünnen, durchlöcherten Blättchen unter Durchleiten von Luft, dasselbe vollständig in Oxyd überzuführen, so daß sich hiedurch leicht das Verhältnis Cu : O ergibt. Leider hat sich aber aus bisher unbekanntem Gründen keine größere Genauigkeit für das Atomgewicht als bisher erreichen lassen, wie man wohl bei einem so einfachen Versuch erwarten durfte.

Das als Ausgangsmaterial dienende reine Kupfer habe ich dadurch erhalten, daß ich von Silber befreiten, gereinigten Kupfervitriol mit Ammoniak im Überschuss versetzte, filtrierte, kristallisieren ließ und die Lösung der Kristalle mit wenig Salpetersäure versetzt, fraktioniert in einer Platinschale elektrolysierte. Die mittlere Partie diente zu den Bestimmungen. Das so erhaltene Kupfer war, wie in meiner früheren Mitteilung angegeben, so rein, daß auch durch die von Dr. E. Haschek ausgeführte spektrophotographische Untersuchung höchstens nur eine Spur Calcium nachzuweisen war. Das in schwach geölter Schale ausgeschiedene dünne Metallblatt wurde abgelöst, mit Wasser, dann mit Alkohol und endlich wieder mit Wasser gewaschen und bei 100° kurze Zeit getrocknet. Bei längerem Trocknen verfärbt es sich leicht. Es enthält aber immer noch flüchtige Körper, vermutlich eingeschlossene Mutterlauge. Denn

¹ Akademischer Anzeiger, 1897, Nr. 6.

beim Glühen im Wasserstoffstrome tritt immer ein geringer Gewichtsverlust ein. Zur Anstellung der Versuche wurden die zerschnittenen und zerstochnen Metallblättchen in den gewogenen Tiegel gefüllt, zuerst etwas an der Luft und dann im Wasserstoffstrome mehrmals ausgeglüht, um den richtigen Durchschnitt für das Gewicht zu finden.

Da sich zeigte, daß die heiße Bunsenflamme bei tagelanger Einwirkung das Gewicht eines Porzellantieglers etwas veränderte, so habe ich diesen in einen zweiten von gleicher Größe hineingestellt. Dadurch ist die Gewichtsveränderung des Tiegels als Fehlerquelle, wenigstens was seine äußere Fläche betrifft, nahezu vollkommen ausgeschlossen. Auf der inneren Fläche aber zeigte sich häufig ein minimaler Anflug von Kupfer an jenen Stellen, an denen es mit dem Porzellan in Berührung war. Obgleich der Anflug nur einen geringen Bruchteil eines Milligrammes beträgt, so verändert sich doch das Resultat dadurch schon in den Hunderteln. Wird das Kupfer vorher in einem anderen Tiegel im Wasserstoffstrom erhitzt und darauf in den gewogenen übergefüllt, so ist es besser. Minimale Spuren von Chlor scheinen die Ursache dieser Erscheinung zu sein. Aber auch zu starkes Erhitzen bewirkt die Aufnahme von Kupfer durch den Tiegel.

Das Atomgewicht des Kupfers ist immer auf $O = 16$ bezogen.

Versuch I.

Gewicht des geglühten Tiegels (Mittel) . .	12·1594	
Gewicht des geglühten Tiegels + reduziertes Kupfer im Mittel	13·2955	
Gewicht des Kupfers	1·1361	} = 1·1362 ₅
Korrektur für den luftgefüllten Raum C. .	0·00015	
Im Luftstrom oxydiert nach mehreren Tagen	13·5796	
	13·5798	
	13·5799	
Im Sauerstoffstrom geglüht (je 2 Stunden)	13·5799	
	13·5799	

Wieder im Luftstrom geglüht (1 Stunde)...	13·5799	
In eine weite Röhre samt dem Tiegel eingelegt und während des Glühens die Luft ausgepumpt.....	13·5800	
Wieder im Luftstrom ausgeglüht.....	13·5799	
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>	
Im Mittel	13·5799	
Tiegel.....	12·1594	
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>	
Kupferoxyd ..	1·4205	}
C.....	0·00026	
		= 1·4207 ₆
Sauerstoff....		0·2845 ₁

Resultat:

$$\text{Cu} : \text{O} = 1·1362_5 : 0·2845_1$$

$$\text{Cu} = 63·899.$$

Reduktion:

Tiegel+Kupfer.....	13·2963	
	13·2966	
	13·2963	
	13·2964	
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>	
Mittel	13·2964	
Tiegel.....	12·1594	
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>	
C.....	1·1370	}
C.....	0·0001 ₅	
		= 1·1371 ₅
Kupferoxyd+C, wie oben..		<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
Sauerstoff		1·4207 ₆
		<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
		0·2836 ₁

Resultat:

$$\text{Cu} : \text{O} = 1·1371_5 : 0·2836_1$$

$$\text{Cu} = 64·153.$$

Der Tiegel hatte aber sein Gewicht, hauptsächlich durch das lange Glühen bei der Oxydation, verändert und wog nun 12·1616 g. Daher ist es besser, sowohl bei der Oxydation als auch bei der Reduktion dieses Gewicht anzuwenden. Demnach ergibt sich:

Tiegel + Kupferoxyd	13·5799		
Tiegel	12·1616		
	<hr/>		
Kupferoxyd	1·4183	}	= 1·4185 ₆
C	0·0002 ₆		
Tiegel + Kupfer	13·2964		
Tiegel	12·1616		
	<hr/>		
	1·1348	}	= 1·1349 ₅
C	0·0001 ₅		
O			0·2836 ₁

Resultat:

$$\text{Cu} : \text{O} = 1·1349_5 : 0·2836_1$$

$$\text{Cu} = 64·029.$$

Versuch II.

Oxydation:

Gewicht des Tiegels allein	10·6105		
	10·6103		
	<hr/>		
Im Mittel	10·6104		
Gewicht des Tiegels + Kupfer, im			
Wasserstoffstrom erhitzt	13·2533		
	13·2536		
	13·2534		
	13·2534		
	13·2535		
	13·2534		
	<hr/>		
Im Mittel	13·2534		
Kupfer allein	2·6430	}	= 2·6433 ₃
C	0·0003 ₃		
Im Luftstrom mehrere Tage erhitzt	13·9184		
	13·9185		
	13·9185		
	13·9185		
	<hr/>		
Im Mittel	13·9185		

a) Kupferoxyd	2·3081	}	= 3·3087 ₃
C	0·0006 ₃		
O	0·6654 ₀		

Resultat:

$$\text{Cu : O} = 2·6433_3 : 0·6654_0$$

$$\text{Cu} = 63·560.$$

Im Luftstrom ausgepumpt	13·9185
Nochmals geglüht	13·9186
	13·9186

Im Mittel 13·9186

b) Kupferoxyd	3·3083	}	= 3·3088 ₃
C	0·0006 ₃		
O	0·6655 ₀		

Resultat:

$$\text{Cu : O} = 2·6433_3 : 0·6655_0$$

$$\text{Cu} = 63·551.$$

Reduktion:

Zu a) Tiegel+Kupfer	13·2538
	13·2538
Mittel	13·2538

Reduziertes Kupfer allein . .	2·6434	}	= 2·6437 ₃
C	0·0003 ₃		
O	0·6650 ₀		

Resultat:

$$\text{Cu : O} = 2·6437_3 : 0·6650_0$$

$$\text{Cu} = 63·609.$$

Zu b) Kupferoxyd	3·3082	}	= 3·3088 ₃
C	0·0006 ₃		

Reduziertes Kupfer	2·6434	}	= 2·6437 ₃
C	0·0003 ₃		
O	0·6651 ₀		

Resultat:

$$\text{Cu:O} = 2\cdot6337_3 : 0\cdot6651_0$$

$$\text{Cu} = 63\cdot599.$$

Der Tiegel wog nach Beendigung
der Versuche 10·6100
und zeigte einen ganz schwachen
Anflug von Kupfer.

b) Tiegel+Kupferoxyd	13·9186		
	3·3086	}	= 3·3092 ₃
C.....	0·0006 ₃		
Tiegel+Kupfer	13·2538		
Tiegel	10·6100		
	2·6438	}	= 2·6441 ₃
C.....	0·0003 ₃		
O.....			0·6651 ₀

Resultat:

$$\text{Cu:O} = 2\cdot6441_3 : 0\cdot6651_0$$

$$\text{Cu} = 63\cdot609.$$

Der Tiegel zeigte nach dem Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure und nochmaligem Glühen ein Gewicht von 10·6097 g. Diese Gewichts-differenz kommt aber gewiß nur zum Teil auf Rechnung des angelegten Kupfers. Mit dieser Zahl ergibt sich:

Tiegel+Kupfer	13·2538		
Tiegel	10·6097		
	2·6441	}	= 2·6444 ₃
C.....	0·0003 ₃		
Tiegel+Kupferoxyd b).....	13·9186	}	= 3·3092 ₃
C.....	0·00063		
O.....			0·66480

Resultat:

$$\text{Cu:O} = 2\cdot6444_3 : 0\cdot6648_0$$

$$\text{Cu} = 63\cdot644.$$

Versuch III.

Tiegel.....	12·9362	
	12·9362	
	12·9362	
Im Mittel.....	12·9362	
Tiegel+Kupfer.....	14·0148	
	14·0148	
Kupfer allein.....	1·0786	} = 1·0787 ₄
C.....	0·0001 ₄	

Oxydation:

Tiegel+Kupferoxyd..	14·2864	
	14·2864	
	14·2864	
Im Mittel.....	14·2864	
Kupferoxyd.....	1·3502	} = 1·3504 ₅
C.....	0·0002 ₅	
O.....		0·2717 ₁

Resultat:

$$\text{Cu:O} = 1·0787_4 : 0·2717_1$$

$$\text{Cu} = 63·523.$$

Hier fehlt aber die Kontrolle durch das Zurückwägen des Tiegels am Ende des Versuches.

Versuch IV.

Reduktion:

Zuerst wurde reines Kupferoxyd durch Glühen von Kupfer im Luftstrome hergestellt, zerrieben, in einen gewogenen Tiegel gefüllt und bis zur Gewichtskonstanz im Luftstrom erhitzt.

Tiegel im Mittel.....	11·8758	
Tiegel+Kupferoxyd im Mittel ...	18·2881	
	18·2881	
Kupferoxyd....	6·4123	} = 6·4135
C.....	0·0012	

Tiegel+Kupfer.....	17·0000	
Reduziertes Kupfer allein	5·1242	} = 5·1248 ₉
C.....	0·00069	
O.....		1·2886 ₁

Resultat:

$$\text{Cu:O} = 5·1248_9 : 1·2886_1$$

$$\text{Cu} = 63·633.$$

Versuch V.

Reduktion, ebenso ausgeführt.

Tiegel im Mittel	11·8764	
Tiegel+Kupferoxyd	16·0490	
	16·0488	
	<hr/>	
Im Mittel.....	16·0489	
Kupferoxyd allein.....	4·1725	} = 4·1731 ₅
C.....	0·0006 ₅	
Reduziert	15·2110	
	15·2112	
	15·2111	
	<hr/>	
Im Mittel.....	15·2111	
Kupfer allein.....	3·3347	} = 3·3351 ₅
C.....	0·0004 ₅	
O.....		0·8380 ₀

Resultat:

$$\text{Cu:O} = 3·3351_5 : 0·8380_0$$

$$\text{Cu} = 63·678.$$

Die Resultate stimmen also nur wenig überein. Die Gründe können verschiedener Art sein. So kann das reduzierte Kupfer Wasserstoff einschließen. Aber ich konnte keine wägbare Menge darinnen nachweisen. Vielleicht auch Stickstoff. Aber das Erhitzen und Auspumpen ergab kein anderes Gewicht. Ähnlich war es beim gewonnenen Kupferoxyd. Ferner sind allgemein die bei der Oxydation gewonnenen Werte niedriger

wie die bei der Reduktion gewonnenen, was auf einen eigentümlichen Fehler hindeutet. Eine ungenügende Oxydation kann daran nicht schuld sein, da diese beide Gruppen von Zahlen erhöhen würde. Auch die spurenweise Bildung von Kupfersulfür (durch aus dem Leuchtgas stammenden Schwefel) oder die als möglich angenommene Bildung von Kupfernitrat, das dann stickstoffhaltiges Kupferoxyd zurücklassen würde, kann keine passende Erklärung abgeben.

Andrerseits lassen sich die Fehler doch nicht mehr als bloße Versuchsfehler deuten.

Die wahrscheinlichste Erklärung scheint mir zu sein, daß das Kupfer, welches nach der Reduktion äußerst porös ist, beim Erkalten und Wägen Luft aufnimmt; demgemäß wird das Atomgewicht zu hoch. Damit stimmt überein, daß die durch Reduktion gewonnenen Werte höher sind. Andrerseits ist auch das Kupferoxyd keineswegs dicht, kann also auch Luft absorbieren. Das verwendete elektrolytische Kupfer ist gleichfalls etwas porös, da es ja ohne mechanische Verdichtung gewonnen wurde. Je nach der Dichte beider Körper verändert sich dann das Resultat und man darf nur dann hoffen, ein gleichmäßiges Resultat zu erhalten, wenn alle Wägungen im Vakuum vorgenommen wurden, nachdem durch Erhitzung (mittels Elektrizität) die absorbierten Gase ausgetrieben worden sind. Auch würde sich dazu ein Gefäß aus geschmolzenem Quarz empfehlen. Zu diesen Versuchen fehlen mir aber die Mittel.

Bei dieser Gelegenheit will ich darauf hinweisen, daß bei der Bestimmung von Atomgewichten auf die Veränderung des Gewichtes der Körper durch absorbierte Luft viel zu wenig Rücksicht genommen wird, obgleich die Genauigkeit der Resultate davon sehr beeinflußt werden kann. Nur jene Werte dürften Anspruch auf größere Genauigkeit besitzen, bei denen die Wägungen ausnahmslos im Vakuum vorgenommen wurden, nachdem der zu wägende Körper, ohne daß Luft dazutreten konnte, erhitzt worden war.

Unter der Annahme nun, daß sich das Gewicht des Kupfers merkbar ändern könnte, je nachdem es in ziemlich dichtem oder in reduziertem porösen Zustande sich befindet (dafür spricht insbesondere Versuch II), sind in folgendem die Ver-

suche zusammengestellt und, da auch die Gewichte des Kupferoxyds unter Berücksichtigung der Gewichtsveränderung der Tiegel angenommen sind, so dürften die erhaltenen Zahlen jeweils die genauesten sein.

Zu Versuch I:

Korrigiertes Gewicht des Kupfers am Anfange des Versuches	1·1362 ₅
Korrigiertes Gewicht des Kupferoxyds.....	1·4185 ₆
	0·28231

$$\text{Cu : O} = 1·1362_5 : 0·2823_1$$

$$\text{Cu} = 64·397.$$

Zu Versuch II:

Korrigiertes Gewicht des Kupfers am Anfange des Versuches	2·6433 ₃
Korrigiertes Gewicht des Kupferoxyds.....	3·3092 ₃
	0·66590

$$\text{Cu : O} = 0·6433_3 : 0·66590$$

$$\text{Cu} = 63·513.$$

Zum Schlusse seien noch die gewonnenen Resultate übersichtlich zusammengestellt, eingeteilt in die Gruppen der durch Oxydation und Reduktion gewonnenen Werte. Die eingeklammerten Zahlen sind die aus verschiedenen Gründen, wie wegen zu geringen Materials oder wegen Porosität desselben, von vornherein mir unsicher erscheinenden.

	Kupfergewicht	Oxydation	Reduktion
Versuch I....	1·13625	(63·899) (64·397)	(64·153) (64·029)
Versuch II....	2·6433 ₃	63·560 63·551 63·513	(63·609) (63·599) (63·609) (63·644)
Versuch III....	1·0787 ₄	(63·523)	—
Versuch IV....	5·1242	—	(63·633)
Versuch V....	3·3351 ₅	—	(63·678)

Der wahrscheinliche Wert liegt demnach zwischen $63\cdot513$ und $63\cdot560$, da alle durch Reduktion erhaltenen Werte wohl besser auszuschalten sind, und darunter ist wieder die Zahl $63\cdot513$ die verlässlichste. Man wird demnach etwa die Zahl $63\cdot53$ als Resultat anzusehen haben, welche mindestens mit einem Fehler von $\pm 0\cdot03$ behaftet sein kann.

Genauere Zahlen sind nur von weiteren, mit größeren Mitteln ausgeführten Versuchen zu erwarten, immerhin ist bemerkenswert, daß Richards¹ mit Hilfe anderer gut bekannter Atomgewichte einen etwas höheren Wert, nämlich $63\cdot604$ erhalten hat, der meinen durch Reduktion gewonnenen Werten entspricht.

¹ Zeitschrift für analyt. Chemie, Ref. 31, 596.
