

# Zum Verhalten ammoniakalischer und alkalischer Kupferlösungen

Von

Moritz Kohn

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handels-Akademie)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 10. März 1921)

Vor langer Zeit hat Fischer<sup>1</sup> beobachtet, daß wässrige ammoniakalische Kupferoxydlösungen durch Arsen wenig reduziert werden. Man kann sich jedoch leicht überzeugen, daß das Gegenteil zutrifft. Beim Schütteln ammoniakalischer Kupferlösungen mit Arsen bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt rasch Entfärbung unter Bildung der Kuproverbindung; indes geht die reduzierende Wirkung des Arsens bald weiter, der Kupfergehalt der Lösung nimmt ab, indem das Arsen Kupfer bindet.

- I. 5  $cm^3$   $CuSO_4$ -Lösung, enthaltend 1·2514 g  $CuSO_4+5 H_2O$  wurden mit 5 g gepulvertem Arsen und 60  $cm^3$  konzentrierten wässrigen Ammoniaks in eine Röhre eingeschmolzen, bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Entfärbung geschüttelt und nachher im siedenden Wasserbade 1 Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet, die Flüssigkeit im Goochtiiegel abgesaugt und der Rückstand rasch mit wenig Ammoniak nachgewaschen. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Abdampfückstand mit Wasser übergossen und neuerlich eingedampft. Dann wurde mit Salzsäure aufgenommen und die Lösung mit überschüssiger Kalilauge in der Hitze gefällt, wobei Ammoniak entwich und Kupferoxydul zur Ausscheidung kam. Dasselbe wurde abfiltriert und nach dem Trocknen und Glühen an der Luft als Kupferoxyd gewogen. So wurden 0·0560 g CuO erhalten. Das entspricht 0·1756 g nicht ausgefälltem  $CuSO_4+5 H_2O$ , d. i. 14·04% der ursprünglich vorhandenen Menge.
- II. 2  $cm^3$   $CuSO_4$ -Lösung, enthaltend 0·5006 g  $CuSO_4+5 H_2O$ , 7 g Arsen, 60  $cm^3$  konzentriertes wässriges Ammoniak wurden in eine Röhre eingeschmolzen, bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Entfärbung geschüttelt, hierauf noch 2 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die

<sup>1</sup> Poggendorfs Annalen (8) 1826; 492.

Röhre geöffnet, der Inhalt durch einen Goochtiigel filtriert, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Kalilauge versetzt und neuerlich eingedampft, um das Ammoniak zu vertreiben. Hierauf wurde mit verdünnter Salzsäure eben angesäuert, mit Schwefelnatriumlösung im Überschusse versetzt, erwärmt, um das Arsensulfid in Lösung zu bringen, das Kupfersulfid abfiltriert, ausgewaschen und nach dem Trocknen durch Glühen an der Luft in Kupferoxyd übergeführt und als solches gewogen. Es wurden  $0\cdot0041\text{ g CuO}$  erhalten. Das entspricht  $0\cdot0129\text{ g CuSO}_4+5\text{H}_2\text{O}$ , d. i.  $2\cdot57\%$  der ursprünglich vorhandenen Menge.

- III.  $10\text{ cm}^3\text{ CuSO}_4$ -Lösung, enthaltend  $0\cdot7183\text{ g CuSO}_4+5\text{H}_2\text{O}$ ,  $5\text{ g}$  Arsen,  $35\text{ cm}^3$  wässriges, konzentriertes Ammoniak wurden in eine Röhre eingeschmolzen, die Lösung bis zur Entfärbung bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt und nachher 2 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Sodann wurde die Röhre geöffnet, der Inhalt im Goochtiigel rasch abgesaugt und das ganz schwach blaue Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Schwefelnatriumlösung in der Wärme digeriert und das zurückbleibende Kupfersulfid neuerlich abfiltriert; das Kupfersulfid wurde nach dem Trocknen und Glühen als Kupferoxyd gewogen. Es wurden  $0\cdot0105\text{ g CuO}$  erhalten; das entspricht  $0\cdot0329\text{ g CuSO}_4+5\text{H}_2\text{O}$ , also  $4\cdot58\%$  des ursprünglich vorhandenen Salzes.
- IV.  $10\text{ cm}^3\text{ CuSO}_4$ -Lösung, enthaltend  $0\cdot7183\text{ g CuSO}_4+5\text{H}_2\text{O}$ ,  $5\text{ g}$  Arsen,  $10\text{ g}$  Ammoniumsulfat,  $35\text{ cm}^3$  konzentriertes wässriges Ammoniak wurden in eine Röhre eingeschmolzen und in derselben Weise verarbeitet wie bei III. Es wurden schließlich  $0\cdot0650\text{ g CuO}$  erhalten, das entspricht  $0\cdot2040\text{ g CuSO}_4+5\text{H}_2\text{O}$ , d. i.  $28\cdot4\%$  der ursprünglich vorhandenen Menge.
- V.  $10\text{ cm}^3\text{ CuSO}_4$ -Lösung, enthaltend  $0\cdot7183\text{ g CuSO}_4+5\text{H}_2\text{O}$ ,  $1\cdot8\text{ g}$  Arsen,  $3\text{ g}$  Weinsäure,  $20\text{ cm}^3$  konzentriertes wässriges Ammoniak wurden in einem Stöpselfläschchen 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die weitere Aufarbeitung wie bei III. Es wurden  $0\cdot0655\text{ g CuO}$ , entsprechend  $0\cdot2049\text{ g CuSO}_4+5\text{H}_2\text{O}$ , d. i.  $28\cdot61\%$  des unzersetzten Salzes erhalten.

Läßt man gepulvertes Antimon auf ammoniakalische Kupferlösungen im Einschmelzrohre bei erhöhter Temperatur einwirken, so scheidet sich allmählich Antimonhydroxyd aus, welches das noch nicht in Reaktion getretene Antimon bedeckt und die weitere Umsetzung erschwert. Rasch wirkt hingegen gepulvertes Antimon in Gegenwart von Weinsäure auf ammoniakalische Kupferlösungen ein.

$10\text{ cm}^3\text{ CuSO}_4$ -Lösung, enthaltend  $0\cdot7183\text{ g CuSO}_4+5\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{ g}$  gepulvertes Antimon,  $3\text{ g}$  Weinsäure und  $20\text{ cm}^3$  konzentriertes wässriges Ammoniak wurden in einem Stöpselfläschchen 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die weitere Aufarbeitung wie bei III. Trennung des Antimons vom Kupfer mit Schwefelnatrium. Aus dem Kupfersulfid wurden  $0\cdot0449\text{ g CuO}$  erhalten; das entspricht  $0\cdot1409\text{ g}$  in Lösung gebliebenem  $\text{CuSO}_4+5\text{H}_2\text{O}$ , also  $19\cdot6\%$  der ursprünglich vorhandenen Menge.

Bei der Einwirkung der ammoniakalischen Kupferlösungen auf Arsen bleibt dieses nach der Kupferaufnahme grauschwarz; bei der Einwirkung der ammoniakalischen, Weinsäure enthaltenden Kupferlösungen auf Antimon wird die Farbe desselben durch die Kupferaufnahme rötlichschwarz.

Gepulvertes Wismut wird von ammoniakalischen Kupferlösungen auch in der Hitze schwer angegriffen. Leichter reagiert

mit Formalin und Kalilauge<sup>1</sup> aus Wismutlösungen gefälltes Wismut. Aber auch hier erschwert das sich bildende unlösliche Wismuthydroxyd die Umsetzung. In Gegenwart von Weinsäure wird ammoniakalische Kupferlösung durch Wismut rasch zur Kuproverbindung reduziert.

5 g gepulvertes Wismut, 3 g Weinsäure, 10 cm<sup>3</sup> CuSO<sub>4</sub>-Lösung, enthaltend 0·7183 g CuSO<sub>4</sub>+5 H<sub>2</sub>O, 20 cm<sup>3</sup> konzentriertes wässriges Ammoniak wurden in einer Einschmelzröhre im siedenden Wasserbade bis zur Entfärbung erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet, die Flüssigkeit durch einen Goochtiigel filtriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Kupfersulfid und Wismutsulfid wurde abfiltriert, getrocknet, in Salpetersäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und das Wismut mit Ammonkarbonat gefällt; der Niederschlag wurde wieder in Salpetersäure gelöst, die Lösung neuerdings mit Ammonkarbonat gefällt und schließlich das Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gewogen. Es wurden 0·2787 g Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten. Einer Reduktion der verwendeten Kupfersulfatmenge zum Oxydul würde die Entstehung von 0·2229 g Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsprechen.

Erhitzt man Weinsäure enthaltende, ammoniakalische Kupferlösungen mit Wismut anhaltend im Wasserbade, so wird allmählich auch die Kupferverbindung unter Kupferausscheidung durch das Wismut zersetzt. Allein dieser Vorgang verläuft sehr langsam. Selbst nach mehrstündiger Erhitzung waren die Kupferreaktionen des Bodenkörpers nur schwache.

Alkalische Kupferlösungen (Fehling'sche Lösung sowie Kupfersulfat-Glyzerin-Alkalilauge) werden, wie die folgenden Versuche lehren, durch Arsen vollständig, durch Wismut nahezu vollständig reduziert. Das Arsen bleibt hier trotz der Kupferaufnahme dunkel; das Antimon jedoch sowie das Wismut bedecken sich mit dem charakteristischen roten Überzug von metallischem Kupfer. Hingegen schreibt Gmelin-Kraut-Friedheims Handbuch<sup>2</sup> über das Antimon: »Reduziert nicht Fehling'sche Lösung«.

Die Versuche mit Arsen ergaben:

- I. 15 cm<sup>3</sup> CuSO<sub>4</sub>-Lösung, enthaltend 1·0389 g CuSO<sub>4</sub>+5 H<sub>2</sub>O, 15 cm<sup>3</sup> alkalische Seignettesalzlösung, 7 g gepulvertes Arsen, wurden in eine Röhre eingeschmolzen und bis zur Entfärbung geschüttelt. Die Röhre blieb dann 3 Tage stehen. Nach dem Öffnen wurde der dunkle Bodenkörper im Goochtiigel abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und das Filtrat auf 150 cm<sup>3</sup> mit Wasser verdünnt. Die Bestimmung der gebildeten arsenigen Säure wurde auf jodometrischem Wege vorgenommen. Es wurden 115·1 cm<sup>3</sup> 1/20-norm.-Jodlösung verbraucht. Somit sind 0·2847 cm<sup>3</sup> As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entstanden, während theoretisch 0·2745 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sich hätten bilden sollen.
- II. 5 cm<sup>3</sup> CuSO<sub>4</sub>-Lösung, enthaltend 1·2514 g CuSO<sub>4</sub>+5 H<sub>2</sub>O, 40 cm<sup>3</sup> 10prozentige wässrige Kalilauge, 5 cm<sup>3</sup> Glycerin und 9 g gepulvertes Arsen wurden in eine Röhre eingeschmolzen und in der Kälte bis zur Entfärbung geschüttelt. Die Röhre blieb 19 Tage stehen, wurde sodann geöffnet und der Inhalt durch Filtrieren im Goochtiigel vom dunklen Bodenkörper befreit. In dem auf 100 cm<sup>3</sup> verdünntem Filtrate wurde die arsenige Säure jodometrisch bestimmt. Es wurden 133·2 cm<sup>3</sup> 1/20-norm.-Jodlösung verbraucht, entsprechend 0·3295 g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, während theoretisch 0·3307 g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hätten entstehen sollen.

<sup>1</sup> Vanino und Treubert, Berliner Berichte, 31, (1898) 1303.

<sup>2</sup> V. 1. 785.

- III. 5  $cm^3$   $CuSO_4$ -Lösung, enthaltend 1·2514 g  $CuSO_4+5 H_2O$ , 35  $cm^3$  10prozentige wässrige Kalilauge, 5  $cm^3$  Glycerin, 7 g Arsen blieben in zugeschmolzener Röhre 3 Wochen stehen. Weitere Aufarbeitung wie bei II. Es wurden 132·4  $cm^3$   $\frac{1}{20}$ -norm.-Jodlösung verbraucht, entsprechend 0·3276 g Arsenitrioxyd, während 0·3307 g  $As_2O_3$  hätten entstehen sollen.

Die Versuche mit Antimon ergaben:

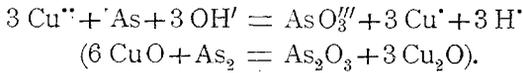
- I. 15  $cm^3$   $CuSO_4$ -Lösung, enthaltend 1·0389 g  $CuSO_4+5 H_2O$ , 15  $cm^3$  alkalische Seignettesalzlösung und 10 g gepulvertes Antimon wurden im offenen Kolben über dem Drahtnetz erhitzt. Schon in der Kälte beginnt sich das Antimon mit einer rötlichen Kupferschichte zu bedecken, die in der Wärme noch deutlicher hervortritt. Das Antimon wurde in kleinen Anteilen eingetragen und die Flüssigkeit bis zur Entfärbung erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Bodenkörper filtriert und im klaren Filtrat nach Zusatz von Weinsäure und Natriumbicarbonat das Antimonitrioxyd jodometrisch bestimmt. Es wurden 111·3  $cm^3$   $\frac{1}{20}$ -norm.-Jodlösung verbraucht, entsprechend 0·4064 g  $Sb_2O_3$ , während 0·3999 g  $Sb_2O_3$  hätten entstehen sollen.
- II. 5  $cm^3$   $CuSO_4$ -Lösung, enthaltend 1·2514 g  $CuSO_4+5 H_2O$ , 5  $cm^3$  Glycerin, 40  $cm^3$  10prozentige Kalilauge wurden mit 7 g gepulvertem Antimon, das in kleinen Anteilen eingetragen wurde, bis zur Entfärbung erhitzt. Weitere Aufarbeitung wie bei II. Verbraucht wurden 130·29  $cm^3$   $\frac{1}{20}$ -norm.-Jodlösung, entsprechend 0·4754 g  $Sb_2O_3$ , während 0·4818 g  $Sb_2O_3$  entstehen sollten.
- III. Wiederholung von II. Verbraucht 129  $cm^3$   $\frac{1}{20}$ -norm.-Jodlösung, entsprechend 0·4708 g  $Sb_2O_3$  gegen 0·4818  $Sb_2O_3$ , die theoretisch entstehen sollten.

Die Versuche mit Wismut ergaben:

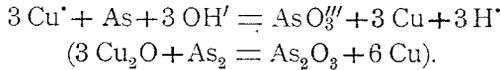
- I. 5  $cm^3$   $CuSO_4$ -Lösung, enthaltend 1·2514  $CuSO_4+5 H_2O$ , 6  $cm^3$  Glycerin, 45  $cm^3$  10prozentige Kalilauge wurden erhitzt und allmählich 20 g Wismut eingetragen. Beim Kochen erfolgte starke Kupferausscheidung. Allein eine schwache blaue Färbung der alkalischen Lösung war auch beim anhaltenden Kochen nicht zum Verschwinden zu bringen. Nach dem Erkalten wurde im Goochtiiegel filtriert, das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert, das Wismut durch doppelte Fällung mit Ammoniak und Ammonkarbonat entfernt und das Kupfer mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Die geringe Menge Kupfersulfid wurde abfiltriert, getrocknet und als  $CuO$  gewogen. Es wurden erhalten 0·0107 g  $CuO$ , entsprechend 0·0336 g  $CuSO_4+5 H_2O$ . Somit sind 2·7 % des ursprünglich vorhandenen Kupfersulfats in Lösung geblieben.
- II. Wiederholung von I. Es wurden 0·0178 g  $CuO$ , entsprechend 0·0558 g unzersetzten  $CuSO_4+5 H_2O$  erhalten. Somit sind hier 4·5 % des ursprünglich vorhandenen Kupfersulfats in Lösung geblieben.
- III. 15  $cm^3$   $CuSO_4$ -Lösung, enthaltend 1·0389 g  $CuSO_4+5 H_2O$ , 15  $cm^3$  alkalische Seignettesalzlösung wurden unter Zusatz von 9 g gepulvertem Wismut und 30  $cm^3$  Wasser gekocht bis nur eine ganz schwach blaue, bei weiterer Erhitzung nicht mehr verschwindende Färbung zu beobachten war. Es wurde filtriert, mit Salpetersäure eben angesäuert, mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag in Salpetersäure gelöst und nach doppelter Fällung mit Ammoncarbonat das Wismut als  $Bi_2O_3$  gewogen. Es wurden erhalten 0·7367 g  $Bi_2O_3$ , während theoretisch 0·6454 g  $Bi_2O_3$  hätten entstehen sollen. Das Filtrat der Wismutfällung enthielt nur Spuren von Kupfer.

Aus den vorangehenden Darlegungen ergibt sich somit:

I. Elementares Arsen wirkt auf ammoniakalische Kupferlösungen zunächst unter Reduktion zur Kuproverbindung ein:

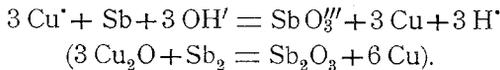
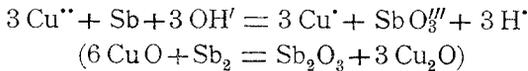


Aus der Kuproverbindung wird durch das Arsen Kupfer ausgeschieden:

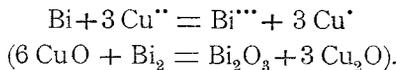


Das Kupfer wird von dem im Überschusse vorhandenen Arsen aufgenommen unter Bildung von grauschwarzem Arsenkupfer.

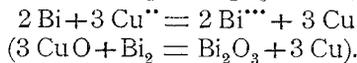
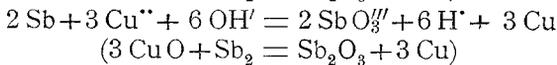
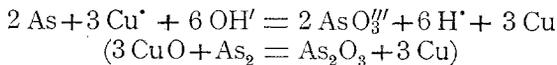
Die analogen Vorgänge spielen sich ab bei der Einwirkung von ammoniakalischen, Weinsäure enthaltenden Kupferlösungen auf elementares Antimon:



Der Bodenkörper ist hier rötlichschwarz und enthält das vom überschüssigen Antimon aufgenommene Kupfer. Bei der Einwirkung des Wismuts auf ammoniakalische, Weinsäure enthaltende Kupferlösungen erfolgt rasch nur Reduktion der Kupri-Verbindung zur Kuproverbindung.



II. Alkalische Kupferlösungen (Fehling'sche Lösung, Kupferalkaliglyzeratlösung) werden durch Arsen, Antimon und Wismut unter Ausscheidung von Kupfer reduziert.



Das den Bodenkörper bildende Arsen bleibt auch nach der Kupferaufnahme dunkel, Antimon und Wismut hingegen überziehen sich mit einer roten Kupferschichte.