



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

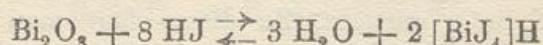
Leipzig [u.a.], 1948

Kupfer

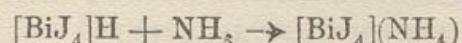
[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](#)

Erhitzt man eine sauerstoffhaltige Wismutverbindung in der oberen Reduktionsflamme (vgl. Seite 40) des Bunsenbrenners, so wird das Wismut zu Metall reduziert, das sich verflüchtigt und in der oberen Oxydationsflamme zu Oxyd verbrennt.

Hält man eine mit Wasser gefüllte, außen glasierte Porzellanschale dicht oberhalb der Oxydationsflamme, so setzt sich an dieselbe das Oxyd in Form einer kaum sichtbaren, schwach gelblichen Schicht an, die durch Behandeln mit Jodwasserstoff¹⁾ eine morgenrote Farbe annimmt, indem die Wismutjodwasserstoffsäure entsteht.



Haukt man diesen Beschlag an, so verschwindet er und kommt nach dem Verduosten des Wassers wieder zum Vorschein. Läßt man Ammoniak einwirken, indem man den Glasstöpsel einer Ammoniakflasche mit Ammoniak benetzt und so darauf bläst, daß der Dampf den Beschlag trifft, so wird letzterer schön orangefrot gefärbt, infolge der Bildung des Ammoniumsalzes der Wismutjodwasserstoffsäure:

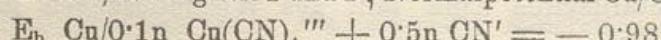


das ebenfalls verhauchbar ist.

Bestreicht man diesen Beschlag mit einer alkalischen Lösung von Zinnchlorür, so scheidet sich schwarzes metallisches Wismut aus.

Kupfer Cu. At.-Gew. = 63·57

Ordnungszahl 29; Dichte 8·93; Atomvolumen 7·14; Schmelzpunkt 1083°; Siedepunkt 2310°; Wertigkeit 1 und 2; Normalpotential Cu/Cu" = 0·34.



Das Kupfer findet sich gediegen, regulär holoedrisch kristallisierend, als Produkt hydrothermaler Reaktionen. Außerdem finden sich vor allem Sulfide, dann auch Oxyde und Karbonate als typische Kupferminerale: Kupferglanz Cu₂S, rhombisch; Kupferkies CuFeS₂, tetragonal; Cuprit (Rotkupfererz) Cu₂O; Malachit Cu₂CO₃(OH)₂, monoklin; Kupferlasur Cu₂(CO₃)₂(OH)₂, monoklin; Atakamit Cu₂OCLOH, rhombisch.

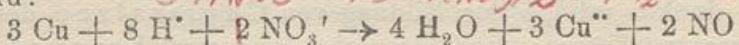
In kleinsten Mengen findet sich das Kupfer sehr allgemein im Erdreich verbreitet, in der Asche von Pflanzen wird es daher oft

¹⁾ Den zu diesem Versuche nötigen Jodwasserstoff erhält man am einfachsten, indem man einen Bausch Asbest, der an einem Platindraht befestigt ist, mit weingeistiger Jodlösung tränkt und anzündet. Hält man den brennenden Bausch unterhalb der mit Wasser kalt gehaltenen Schale, so bildet sich genügend Jodwasserstoff, um das Wismutoxyd in die rote Jodverbindung überzuführen.

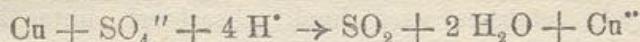
in Spuren gefunden. Auf zahlreiche Bakterien und manche Algen wirkt Kupfer in kleinsten Mengen schon spezifisch giftig, während der menschliche Körper gegen kleine Mengen Kupfer weniger empfindlich ist.

Kupfer ist ein hellrotes, duktile Metall, das wesentlich edler ist als Wasserstoff. Es löst sich daher nur in Säuren, die entweder oxydierend wirken oder mit den einfachen Ionen des Kupfers stabile Komplexe bilden.

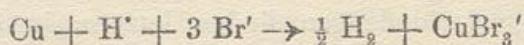
Salpetersäure erleichtert die Auflösung durch Oxydation des freiwerdenden Wasserstoffes, wobei das Nitration zu Stickoxyd reduziert wird:



Heiße konz. Schwefelsäure löst Kupfer unter Entwicklung von Schwefeldioxyd:



In starker Bromwasserstoffsäure löst sich das Kupfer in der Hitze langsam auf unter Entwicklung von Wasserstoff. Das Metall geht dabei einwertig in Lösung, unter Bildung der komplexen Cuprobromwasserstoffsäure H_2CuBr_3 :

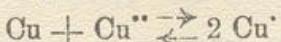


Die Energie der Komplexbildung ermöglicht also die Auflösung des Kupfers unter Wasserstoffentwicklung.

Das Kupfer bildet zwei Oxyde: Das rote Cuprooxyd Cu_2O und das schwarze Cuprioxyd CuO .

Bei der Auflösung in Säuren bildet das Cuprioxyd das zweiwertige Cupriion Cu^{2+} . Aus dem Cuprooxyd Cu_2O entsteht bei der Auflösung wohl zunächst zweiwertiges Cuproion Cu_2^{2+} , welches aber in verdünnter Lösung in einwertiges Cuproion Cu^+ zerfällt. Wir wollen daher das letztere als das typische Ion der einfachen Cuprosalze betrachten.

Cupriionen wirken oxydierend auf metallisches Kupfer nach:



wenn auch das Gleichgewicht bei Zimmertemperatur weit nach links verschoben ist. Es beträgt die Massenwirkungskonstante:

$$K = (\text{Cu}^+)^2 / (\text{Cu}^{2+}) = 0.5 \cdot 10^{-4}$$

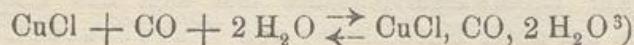
In Berührung mit metallischem Kupfer, also im Gleichgewicht mit den $\text{Cu}(1)$ -Ionen ist $\text{Cu}(2)$ -Ion bereits ein ziemlich starkes Oxydationsmittel. Werden nun aber die $\text{Cu}(1)$ -Ionen durch Fällung oder Komplexbildung entfernt, so kann die Oxydationskraft der noch vorhandenen $\text{Cu}(2)$ -Ionen zu solchen Beträgen ansteigen, daß eine Reihe von leicht oxydablen Anionen davon oxydiert werden können. Vgl. die Reaktionen mit CN' , CNS' und J' .

A. Cuprosalze

Die Cuproverbindungen sind leicht oxydabel und gehen an der Luft rasch in Cupriverbindungen über. Von Cuprosalzen sind nur die der Halogene, des Cyans, Rhodans und Schwefels beständig;¹⁾ die Halogenverbindungen sind farblos und in Wasser unlöslich, lösen sich aber leicht in konz. Halogenwasserstoffsäuren unter Bildung von Cuprohalogenwasserstoffsäuren, von der Formel $[CuX_3]H_2$,²⁾ in welcher X Chlor, Brom oder Jod sein kann. Es sind Salze dieser Säure bekannt, z. B. $[CuCl_3]K_2$.

Die Cuprohalogenwasserstoffsäuren färben sich an der Luft dunkel infolge der Bildung von Cuprisalzen der Cuprohalogenwasserstoffsäure: die Chlorverbindung wird braunschwarz, die Bromverbindung dunkelviolett.

Sehr wichtig ist das Verhalten der Cuprohalogenwasserstoffsäuren zu Kohlenoxyd; letzteres wird leicht absorbiert, unter Bildung der sehr labilen Verbindung Kohlenoxydkupferchlorür:

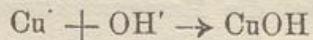


Beim Erhitzen zerfällt die Verbindung wieder in Kohlenoxyd und Cuprochlorid. Wegen der leichten Absorbierbarkeit des Kohlenoxyds durch Cuproverbindungen finden letztere in der Gasanalyse Verwendung.

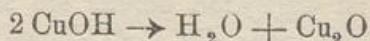
Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Cuprochlorid in Salzsäure, welche wie folgt bereitet wird. Man löst 2 g Kupferoxyd in 25 ccm Salzsäure von der Dichte 1 124, bringt die Lösung in ein Kölbchen von passender Größe, fügt 0,58 g feinzerteiltes Kupfer hinzu und mehrere vom Boden des Kölbchens bis zum Halse reichende Spiralen von Kupferdraht, verschließt und lässt einige Tage mit dem Propfen nach unten stehen. Allmählich wird die anfänglich dunkle Lösung vollkommen farblos und kann dann zu den folgenden Reaktionen verwendet werden.

1 Alkalihydroxyde erzeugen in der Kälte eine gelbe Fällung von Cuprohydroxyd.



das beim Kochen Wasser abspaltet und in das orangerote Cuprooxyd übergeht:



¹⁾ Bekannt ist auch das sehr unbeständige Cuprosulfat, Cu_2SO_4 .

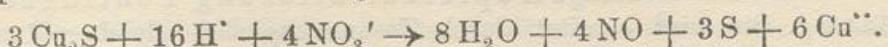
²⁾ G. Bodländer und O. Storbeck, Ztschr. anorg. Chem. 31, 458 (1901).

³⁾ Über das Gleichgewicht siehe A. T. Larson und C. S. Teitsworth, Am. Soc. 44, 2878 (1929) und Hainsworth und Titus, Am. Soc. 48, 1 (1928).

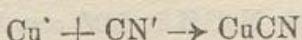
2. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Cuprosulfid:



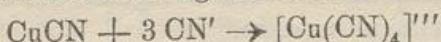
löslich in verdünnter warmer Salpetersäure, unter Bildung von blauem Cuprinitrat und Ausscheidung von Schwefel:



3. Cyankalium fällt weißes Cuprocyanid:



löslich im Überschuß unter Bildung von farblosen Cuprocyanionen:



Die Lösung enthält keine Cuproionen und liefert somit mit Schwefelwasserstoff und Kalilauge keine Fällung. Vom letzteren Umstand machen wir bei der Trennung des Kupfers von dem Cadmium Gebrauch. Das Kaliumcuprocyanid geht bei vorschreitender Verdünnung mit Wasser allmählich in das CuCN über.

B. Cuprisalze.

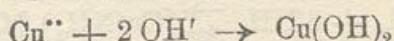
Die kristallwasserhaltigen Cuprisalze oder die Cuprisalze in wässriger Lösung sind blau oder grün, in wasserfreiem Zustand weiß oder gelb. Die Salze, welche Anionen mit leicht abgabebaren Elektronen enthalten, sind gewöhnlich braun bis schwarz gefärbt.

Das Chlorid, Nitrat, Sulfat und Acetat sind in Wasser löslich, die übrigen Salze meistens in Wasser unlöslich, in Säuren aber löslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Kupfersulfat.

1. Alkalihydroxyde erzeugen in der Kälte einen blauen Niederschlag von Cuprihydroxyd:



das beim Kochen in braunschwarzes, wasserärmeres Oxyd, vielleicht in das Anhydrid übergeht:



In starken Alkalilaugen, besonders leicht in der Wärme, löst sich das $\text{Cu}(\text{OH})_2$ unter Bildung von Cupritionen: $\text{CuO}_2^{\cdot\cdot}$ oder $\text{CuO}_2\text{H}'$ mit blauer Farbe auf (vgl. mit dem Zinkat, S. 182).

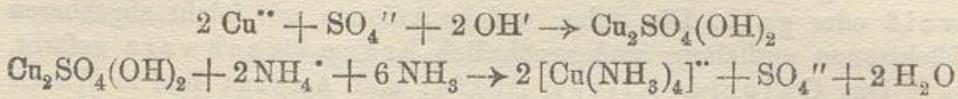
Bei Gegenwart von Weinsäure, Zitronensäure und vielen anderen organischen Oxyverbindungen wird durch Alkalihydroxyde kein Kupfer gefällt, sondern die Lösung färbt sich intensiv blau. Wahrscheinlich entstehen dabei innere Komplexsalze, wie es beim Aluminium

der Fall ist (vgl. S. 118). Versetzt man diese alkalische Lösung mit Reduktionsmitteln, wie Traubenzucker, Aldehyden, arseniger Säure u. a. m., so fällt, namentlich in der Wärme, gelbes Cuprohydroxyd aus, das beim Kochen in rotes Cuprooxyd übergeht. Man nennt eine alkalische, weinsäurehaltige Kupfersulfatlösung Fehlingsche Lösung. Sie wird bereitet durch Zusammengießen gleicher Raumteile einer Lösung von 34·639 g kristallisiertem Kupfersulfat in 500 ccm Wasser und einer solchen von 173 g Seignettesalz (Kalium-Natrium-Tartrat) und 52 g NaOH in 500 ccm Wasser. Diese Lösungen bewahrt man getrennt auf und mischt sie kurz vor dem Gebrauche. Die Fehlingsche Lösung ist ein Reagens auf viele Zuckerarten, Aldehyde, Hydroxylamin u. a. m.

In konz. Ammoniak löst sich das Cuprihydroxyd mit intensiv blauer Farbe zu Cupritetramminhydroxyd (Schweitzer-sches Reagens) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{OH}_2$, das Cellulose auflöst.

2. Natriumkarbonat fällt hellgrünes basisches Salz, das in einem großen Überschuß des Alkalikarbonats mit blauer Farbe löslich ist.

3. Ammoniak. Versetzt man eine Cuprisalzlösung sorgfältig mit einer geringen Menge Ammoniak, so entsteht ein hellgrüner pulveriger Niederschlag von basischem Salze, der sich außerordentlich leicht, mit azurblauer Farbe, im Überschuß des Fällungsmittels löst:



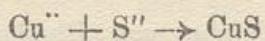
Versetzt man die konzentrierte blaue ammoniakalische Cuprisalzlösung mit absolutem Alkohol, so fällt $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{SO}_4)$, H_2O als blauviolette, kristallinisches Pulver aus, das beim Erhitzen allmählich alles Ammoniak verliert und Cuprisalz hinterläßt. Leitet man Ammoniagas über wasserfreie Cuprisalze, so absorbieren letztere mit Begierde das Ammoniak, unter Bildung von komplexen Cuprihexamminsalzen:



Diese Verbindungen, welche denen des Nickels, Kobalts und Zinks völlig analog sind, enthalten im Maximum 6 NH_3 auf 1 Atom Kupfer. Durch Fällung der ammoniakalischen Lösung mit Alkohol erhält man das Tetramminsatz: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$ mit 4 NH_3 auf 1 Atom Kupfer.

4. Schwefelwasserstoff fällt aus neutraler oder saurer Lösung schwarzes Cuprosulfid, welches, da es zum Teil als Hydrosol vorhanden ist, beim Filtrieren leicht durch das Filter geht. Um dies zu verhindern, verwandelt man das Hydrosol in Hydrogel durch Zusatz von viel Säure. Will man also aus einer Cuprisalzlösung das Kupfer als Kupfersulfid quantitativ abscheiden, so fügt

man zu der Lösung reichlich verdünnte Säure (auf 100 ccm Lösung 5 bis 10 ccm konzentrierte Säure) und leitet dann Schwefelwasserstoff ein:



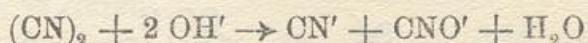
Das Cuprisulfid ist in heißer, verdünnter Salpetersäure löslich, unlöslich in kochender, verdünnter Schwefelsäure (Unterschied von Cadmium), löslich in Cyankalium unter Bildung von Cuprocyanikalium; es kann also aus einer Lösung dieses Salzes das Kupfer durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden.

Im Schwefelammonium ist das Schwefelkupfer nicht unbeträchtlich löslich, in farblosem Schwefelkalium und Schwefelnatrium ganz unlöslich (Unterschied von Quecksilber). In gelben Schwefelalkalien, besonders bei Luftabschluß, ist das Cuprisulfid löslich unter Bildung von: $[\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{S:S} \\ \text{S:S} \end{smallmatrix}]^{\text{-Ionen}}{}^1$, ein Polysulfidkomplex, der dem Cuprition analog ist.

5. Cyankalium erzeugt zunächst gelbes Cupricyanid, welches sofort unter Abspaltung von Dicyan in weißes Cuprocyanid übergeht, das durch mehr Cyankalium, wie bereits erwähnt, zu farblosem Cuprokaliumcyanid gelöst wird:

- a) $\text{Cu}^{\text{II}} + 2 \text{CN}' \rightarrow \text{Cu}(\text{CN})_2$
- b) $2 \text{Cu}(\text{CN})_2 \rightarrow 2 \text{CuCN} + (\text{CN})_2$
- c) $\text{CuCN} + 3 \text{CN}' \rightarrow [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{''''}{}^2$

Versetzt man eine blaue, ammoniakalische Cupriamminsalzlösung mit genügend Cyankalium, so wird sie unter Bildung von Cuprocyanikalium entfärbt. Es wird dabei zuerst Cupricyanid gebildet, welches nach b) zerfällt. Das Cuprocyanid löst sich nach c) im Überschuß von KCN auf und das entstehende Dicyan löst sich im Ammoniak unter Bildung von Cyanat und Cyanid:

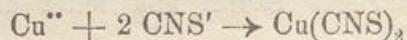


Schwefelwasserstoff fällt aus der farblosen Lösung des Kaliumcuprocyanids kein Kupfersulfid, vorausgesetzt, daß genügend Cyankalium zugegen ist (Unterschied von Cadmium). Zuweilen, namentlich wenn viel Kupfersalz zugegen ist, entsteht beim Einleiten von H_2S eine rote kristallinische Fällung von Rubeanolwasserstoff; $(\text{CNSH}_2)_2$ (vgl. S. 318).

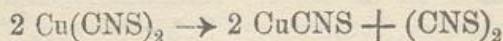
¹⁾ K. A. Hofmann und Höchtlen, Ber. 36, 3090 (1903); H. Biltz und P. Herms, Ber. 40, 974 (1907).

²⁾ F. P. Treadwell und C. v. Giseck, Ztschr. anorg. Chem. 38, 98 (1904); F. Kunschert, ibid. 41, 280 (1904) und ibid. 43, 94 (1904).

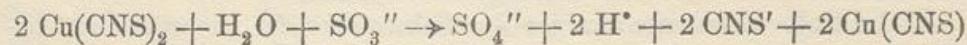
6. Rhodankalium erzeugt schwarzes Cuprirhodanid:



das allmählich unter Abgabe von Rhodan in weißes Cuprorhodanid übergeht:

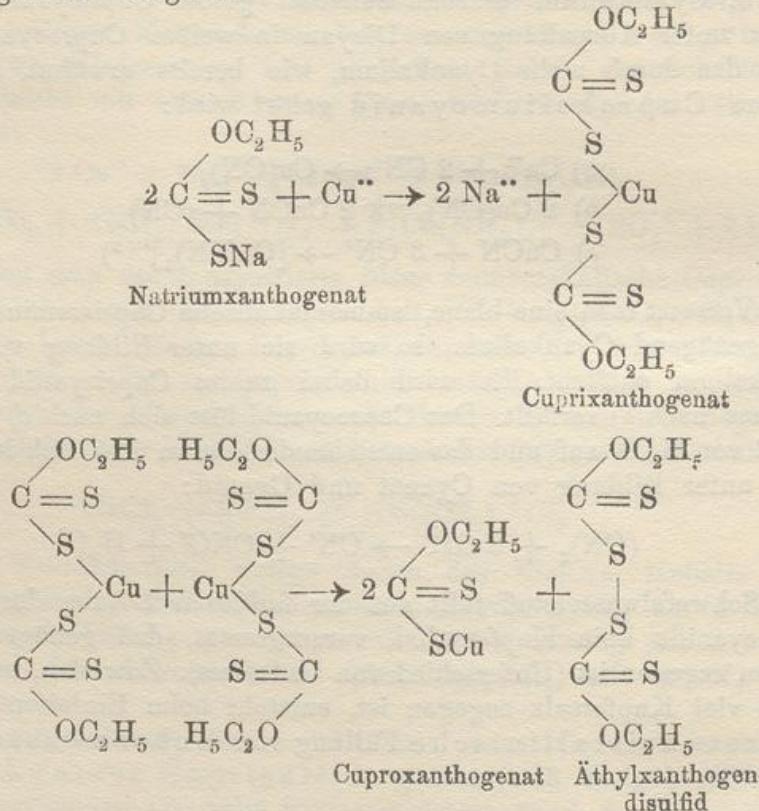


Das Cuprorhodanid entsteht sofort auf Zusatz von schwefliger Säure, da das Rhodan diese zu Schwefelsäure oxydiert:



Das Cuprorhodanid ist in Wasser, verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure unlöslich.

7. Alkalixanthogenate erzeugen in Cuprisalzlösungen zuerst eine schwarzbraune Fällung von Cuprixanthogenat, das unter Abspaltung von Äthylxanthogendisulfid in gelbes Cuproxanthogenat übergeht:

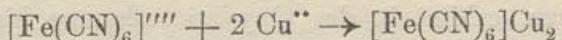


Das Natriumxanthogenat erhält man leicht, indem man Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Natronhydrat vermischt:

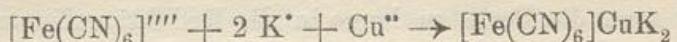


Die Alkalixanthogenate werden nicht als Reagens auf Cuprisalze gebraucht, sondern umgekehrt die Cuprisalze als Reagens auf Xanthogenate. Vielmehr benützt man sie, um Schwefelkohlenstoff in Gasgemischen nachzuweisen, indem man das Gas auf alkoholisches Natron einwirken läßt, wobei sich bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff Alkalixanthogenat bildet, das dann, nach Neutralisation mit Essigsäure, mit Cuprisalz nachgewiesen wird.

8. Ferrocyanalkalium¹⁾ erzeugt in neutraler und saurer Lösung eine amorphe, rotbraune Fällung von Cupriferrocyanid:

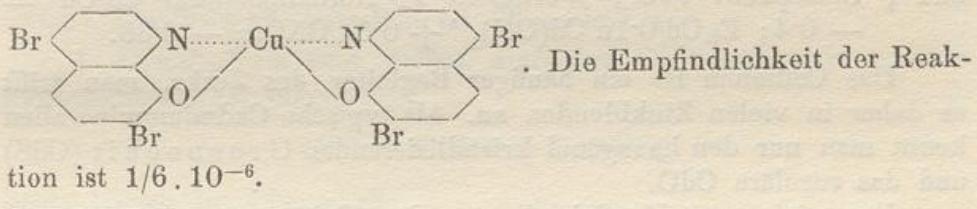


Bei Anwesenheit von Alkali beteiligt sich dieses im wechselnden Maße in der Niederschlagsbildung:



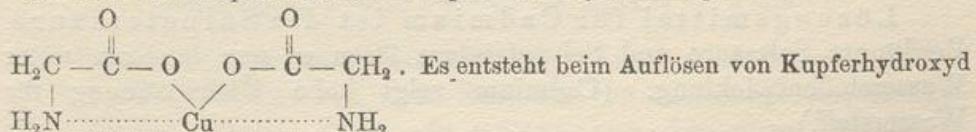
Das Cupriferricyanid ist unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak mit blauer Farbe (Unterschied von Molybdänferrocyanid, das sich mit gelber Farbe in Ammoniak löst). Durch Kalilauge wird es zersetzt: in der Kälte entsteht hellblaues Cuprihydroxyd und Ferrocyanalkalium, in der Hitze erhält man schwarzes Kupferoxyd (Unterschied von Uran, das sowohl mit Ammoniak als mit Alkalilaugen gelbes Uranat liefert).

9. 5,7-Dibrom-o-oxychinolin²⁾ bildet mit Cupriionen auch in mineralsaurer Lösung eine schwerlösliche Fällung von der Formel:



¹⁾ Vgl. E. Müller, G. Wegelin und E. Kellerhof, Journ. prakt. Chem. [2] 86, 82 (1912).

²⁾ R. Berg, Ztschr. analyt. Chem. 70, 347 (1927). Als innere Komplexsalze bezeichnet man solche Salze, in denen das Kation neben seinen Hauptvalenzen eine Nebenvalenz gegen bestimmte Gruppen des Anions betätigt, in der Weise, daß die beiden Gruppen ein Elektron gemeinsam, im Sinne einer homöopolaren Bindung, übernehmen. Andere organische innere Komplexsalze des Kupfers sind ebenfalls bekannt, sie eignen sich vorzüglich zum Nachweis von Kupfer. So zum Beispiel das Glykokollkupfer mit der Formel:



in einer wässrigen Lösung von Glykokoll und ist intensiv blau gefärbt. (Vgl. noch N. V. Sidgwick, The Electronic Theory of Valency, 1927, S. 245 und R. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, 1924, S. 361.)

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Borax- und Phosphorsalzperle wird in der Oxydationsflamme bei starker Sättigung der Perle grün, bei schwacher Sättigung blau gefärbt; in der Reduktionsflamme entfärbt sie sich, falls nicht viel Kupfer zugegen ist, im anderen Falle wird sie rotbraun und undurchsichtig, infolge von ausgeschiedenem Kupfer. Spuren von Kupfer lassen sich in der Perle mit Sicherheit wie folgt erkennen: Zu der in der Oxydationsflamme kaum sichtbar blau gefärbten Perle fügt man eine Spur Zinn oder irgend eine Zinnverbindung hinzu, erhitzt in der Oxydationsflamme bis zur völligen Lösung des Zinns, geht langsam in die Reduktionsflamme und entfernt die Perle rasch aus der Flamme. In der Hitze erscheint sie farblos, beim Erkalten aber wird sie rubinrot und durchsichtig. Hält man die Perle zu lange in die Reduktionsflamme, so bleibt sie farblos; durch vorsichtige Oxydation kommt aber doch die rubinrote Farbe zum Vorschein. Diese Reaktion ist sehr empfindlich und kann auch zum Nachweis des Zinns benutzt werden.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohre erhitzt, oder einfacher am Kohlensodastäbchen, erhält man schwammiges Metall, kein Korn. Kupfersalze färben die Flamme blau oder grün.

Cadmium Cd. At.-Gew. = 112·40.

Ordnungszahl 48; Dichte 9·80; Atomvolumen 131; Schmelzpunkt 321°; Siedepunkt 766°; Wertigkeit 2; Normalpotential Cd/Cd'' = — 0·4; $E_h \text{Cd}/0\cdot1n \text{Cd}(\text{CN})_4'' + 0\cdot5n \text{CN}' = -0\cdot86$.

Das Cadmium ist ein häufiger Begleiter des Zinks, man trifft es daher in vielen Zinkblenden an. Als typische Cadmiummineralien kennt man nur den hexagonal kristallisierenden Greenockit (CdS) und das reguläre CdO.

Das wichtigste Handelssalz ist das Sulfat von der Formel: $3 \text{CdSO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Es lässt sich gut umkristallisieren. Um es zu reinigen, fällt man die konzentrierte wässrige Lösung mit Alkohol, filtriert, wäscht mit Alkohol, und trocknet mit Filtrierpapier.

Das Cadmium ist ein silberweißes duktile Metall, es steht in der Flüchtigkeit zwischen dem Zink und dem Quecksilber. An der Luft erhitzt verbrennt es mit starkem Glanz zu braunem Cadmiumoxyd.

Lösungsmittel für Cadmium ist die Salpetersäure. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure lösen es nur langsam unter Wasserstoffentwicklung. (Cadmium zeigt hohe Überspannung für Wasserstoff.)

Das Cadmium bildet das braun bis schwarze Cadmiumoxyd CdO, das beim Auflösen in Säuren das farblose Cd''-Ion bildet.