

Gasometrische Bestimmung des Kupfers mit Hydrazinsalzen.

Von

E. EBLER.¹

Mit 1 Figur im Text.

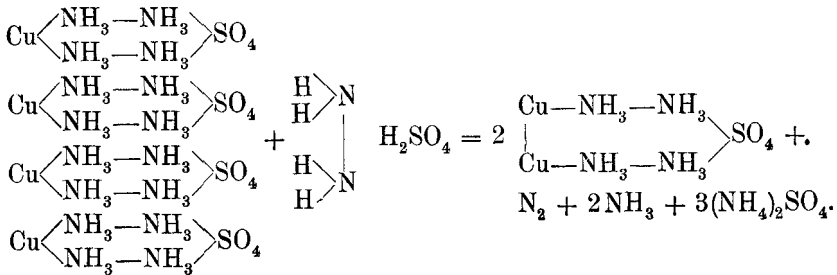
Die tiefblaue Lösung, welche man beim Übersättigen einer Cuprisalzlösung mit Ammoniak erhält, wird beim gelinden Erwärmen mit Hydroxylamin- oder Hydrazinsalzen unter heftiger Gasentwicklung rasch farblos. Der hier vor sich gehende Prozeß ist eine, durch das Hydroxylamin- bzw. Hydrazinsalz bewirkte Reduktion des komplexen Kupriammonsalzes zu komplexem Kuproammonsalz.² Falls kein Überschuß an Reduktionsmittel angewandt wurde, färben sich die farblosen Kuproammonkomplexlösungen an der Luft allmählich, durch Oxydationsmittel, z. B. Wasserstoffsperoxyd, rasch wieder blau. — Beim Ansäuern geben die farblosen Lösungen Kuprosalze, und aus diesen Lösungen fällt z. B. durch Jodkalium direkt weißes Kuprojodid, oder durch rhodanwasserstoffsäure Salze direkt weißes Kuprorhodanid aus, ohne daß es notwendig ist, ein besonderes Reduktionsmittel, wie z. B. schweflige Säure zuzugeben.²

Gasometrische Bestimmung des Hydrazins und des Kupfers.

Ich habe im folgenden quantitativ nachgewiesen, daß die Oxydation der Hydrazinsalze durch eine ammoniakalische Lösung von komplexem Kupriammoniumsalz streng im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:

¹ Siehe auch: E. EBLER, Analytische Operationen mit Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen. Habilitationsschrift, Heidelberg 1905, S. 38.

² E. KNOEVENAGEL und E. EBLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 3065.



Die blaue Lösung von Kuproimmoniumsulfat geht dabei in eine farblose Lösung von Kuproammoniumsulfat über, und zwar werden, wie aus der Gleichung ersichtlich ist, zur Oxydation eines Moleküls Hydrazinsulfat vier Moleküle Kuprisalz verbraucht. Dabei wird aller Stickstoff des Hydrazinsalzes als solcher frei.

Die Reaktion wurde in dem untenstehend abgebildeten, von W. HEMPEL¹ beschriebenen Gasentbindungsapparat ausgeführt.

„Der Gasentbindungsapparat besteht aus dem Kochkolben *R* und dem Glaskühler *S*. Der Kochkolben hat einen seitlichen Ansatz *T*, welcher durch ein Stopfenventilrohr *m* geschlossen werden kann. Das Ventilrohr hat einen Glashahn *n*. Der Kühler kann mittels eines Glockenschliffes in den Hals des Kochkolbens eingesetzt werden. Der Apparat gibt die Möglichkeit, eine Substanz in den Kolben *R* zu bringen, dann den Kolben durch eine bei *k* in Verbindung gesetzte Wasserstrahlluftpumpe zu evakuieren und hierauf durch Eingießen in *T*, und Lüften des Ventilrohrs *m* ein Reagens in den Kolben fließen zu lassen. Es kann dann durch Kochen das fragliche Gas entbunden und schliesslich durch Zufliessen von Flüssigkeit aus *T* vollständig in die Bürette übergetrieben werden. Es ist ferner die Möglichkeit gegeben, durch verschiedene Absorptionsmittel mehrere gleichzeitig entwickelte Gase durch Absorption in Pipetten voneinander zu trennen und nebeneinander zu bestimmen.“

Ich verfuhr etwas abweichend von dieser HEMPELSchen Vorschrift, indem ich das entwickelte Gas nicht durch Zufliessen von Flüssigkeit aus *T* in die Bürette übertrieb, sondern indem ich nach dem Abstellen des Kühlwassers in *S* so lange aus der Flüssigkeit im Kolben *R* in die Bürette destillierte, bis sich in dieser über dem Quecksilber einige Kubikzentimeter Destillat angesammelt hatten. Ich benutzte eine ungraduierte Quecksilberbürette mit Glashahn und Kühlmantel.

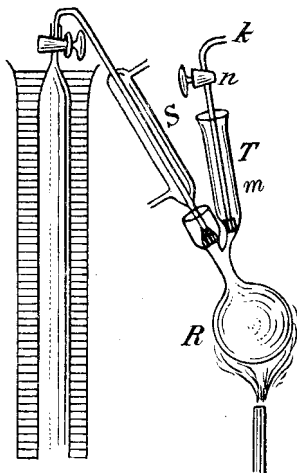
¹ W. HEMPEL, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl., S. 62 u. f.

Diese Abänderung der HEMPELSchen Vorschrift geschah, weil ich unter den Oxydationsprodukten neben Stickstoff auch Stickoxydul zu berücksichtigen hatte. Stickoxydul löst sich leicht in Wasser, und wäre beim Zuffliessen von Wasser aus *T* durch Absorption verloren gegangen.

Aus der ungraduierten Bürette wurde das Gas in eine HEMPELSche Quecksilberbürette mit Temperatur- und Druckkorrektur übergeführt; dabei wurde der Kühlmantel der ungraduierten Bürette mit heissem Wasser gefüllt, um die in dem überdestillierten Wasser event. gelösten Spuren von Stickoxydul auszutreiben.

Die Prüfung auf Stickoxydul, die übrigens in allen untersuchten Fällen die Abwesenheit dieses Stoffes ergab, geschah durch Schütteln des Gases mit absolutem Alkohol nach Überführung des Gases in eine Absorptionspipette und nachheriges Entfernen der Alkoholdämpfe durch konzentrierte Kalilauge.

Die Reaktion wurde sowohl mit einem Überschuss von Kupfersalz, als auch einem Überschuss von Hydrazinsalz studiert. Sie verläuft in beiden Fällen streng nach der oben angegebenen Gleichung, und eignet sich deshalb sowohl zur gasometrischen Bestimmung des Kupfers, als auch des Hydrazins.



1. Oxydation des Hydrazinsulfats durch einen Überschuss ammoniakalischer Kuprisulfatlösung.

Gasometrische Bestimmung des Hydrazins.

Die abgewogene Menge Hydrazinsalz wurde in den Kolben *R* gegeben, in etwas Wasser gelöst und aus dem Ansatz *T* so lange ammoniakalische Kupfervitriollösung zugegeben, bis die blaue Farbe der letzteren nicht mehr verschwand.

Es entwickelten sich aus 0.1259 g Hydrazinsulfat 21.4 ccm Stickstoff (0° und 760 mm Druck); das sind 26.9 mg Stickstoff (gef.). Nach der Gleichung auf S. 272 sollten 27.2 mg Stickstoff (ber.) entstehen.

Bei einem anderen Versuche entwickelten sich aus 0.5387 g Hydrazinsulfat 132.9 ccm Stickstoff (0° und 760 mm Druck); das sind 166.8 mg Stickstoff (gef.); der Theorie nach sollten entstehen 166.3 mg Stickstoff (ber.).

2. Reduktion von Kupriammonsulfat durch überschüssige Hydrazinsulfatlösung.

Gasometrische Bestimmung des Kupfers.

Die genau abgewogene Menge Kuprisulfat ($\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$) wurde im Kolben *R* in etwas Wasser gelöst und mit Ammoniak übersättigt. Nach dem Evakuieren wurde durch den seitlichen Ansatz *T* so lange Hydrazinsulfatlösung zugelassen, bis die blaue Farbe der Kupferlösung vollständig verschwunden war.

Nach der Gleichung auf S. 372 sollen 4 Moleküle Kuprisulfat 1 Molekül Stickstoff entbinden. Es sollen also durch je 2×249.76 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ je 14.01 g Stickstoff frei gemacht werden.

1. Versuch:

Abgewogener Kupfervitriol: 0.0612 g.

Gemessener Stickstoff (0° und 760 mm Druck): 1.5 ccm.

das sind: 1.9 mg (gefunden) Stickstoff.

Theorie: 1.7 mg (berechnet) Stickstoff.

2. Versuch:

Abgewogener Kupfervitriol: 0.7899 g.

Gemessener Stickstoff (0° und 760 mm Druck): 17.9 ccm.

das sind: 22.5 mg (gefunden) Stickstoff.

Theorie: 22.2 mg (berechnet) Stickstoff.

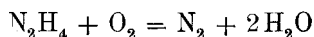
Störend wirken bei dieser Bestimmung die Metallsalze, die selbst auch oxydierend auf Hydrazinsalze einwirken; das sind, abgesehen von den Edelmetallsalzen, die Salze des Quecksilbers und des Silbers.

Sind diese störenden Metalle vorhanden, so fällt man sie am besten aus ammonikalischer Lösung mittelst Hydroxylaminchlorid oder Hydrazinsulfat in metallischem Zustande aus; das Kupfer geht dabei als komplexes Kuproammoniumsalz in Lösung. Man filtriert ab, wäscht mit ganz verdünntem Ammoniak aus, und raucht das

Filtrat zur Zerstörung des überschüssigen Hydroxylamin-, bezw. Hydrazinsalzes zunächst mit konzentrierter Salpetersäure, und dann zur Umwandlung der Nitrate in Chloride mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockene ein. Der Rückstand wird mit wenig Wasser in den Kolben *R* des HEMPELSCHEN Gasentbindungsapparates gespült, dann mit konzentriertem Ammoniak übersättigt und in der oben beschriebenen Weise mit einem Überschuss von Hydrazinsulfatlösung reduziert und der dabei freiwerdende Stickstoff gemessen.¹

1 ccm Stickstoff von 0 Grad und 760 mm Druck entspricht 11.31 mg Kupfer.

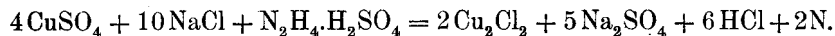
Auch durch FEHLINGSsche Lösung werden nach PETERSEN² das Hydrazin und seine Salze genau im Sinne der Gleichung:



lediglich zu Stickstoff und Wasser oxydiert, jedoch erhält man durch Titration keine genauen Resultate; dagegen gibt PETERSEN an, daß man durch Messung des bei der Reduktion entwickelten Stickstoffs konstante Resultate im Sinne der obigen Gleichung erhält.

Die Oxydation der Hydrazinsalze durch FEHLINGSsche Lösung ist mehr geeignet zur Bestimmung des Hydrazins und seiner Derivate, als zur Bestimmung des Kupfers.³

Noch eine andere gasvolumetrische Bestimmung des Kupfers vermittelt Hydrazinsalzen ist von PURGOTTI⁴ vorgeschlagen worden. Die Methode beruht auf der Zersetzung einer Kupfersulfatlösung durch Hydrazinsulfat bei Gegenwart von Kochsalz, wobei Zerfall im Sinne folgender Gleichung stattfinden soll:



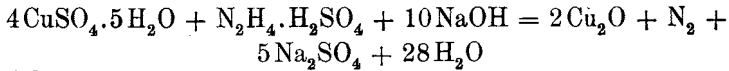
¹ Nachdem ich einmal festgestellt habe, daß das Gas stets frei von Stickoxydul ist, ist es natürlich einfacher, den Kühler *S* direkt mit einer graduierten Quecksilber-, oder auch Wasserbürette zu verbinden, und so das Stickstoffvolumen direkt abzulesen.

² *Z. anorg. Chem.* 5 (1894), 1.

³ Vergl. STRACHE, *Monatsh. f. Chem.* 12 (1891), 524; 13 (1892), 299. — BENEDIKT und STRACHE, *Monatsh. f. Chem.* 14 (1893), 270. — KITT, *Chemiker-Ztg.* 22 (1898), 358. — STRACHE und IRITZER, *Monatsh. f. Chem.* 14 (1893), 33. — F. DE VRIES, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27 (1894), 1521 u. 28 (1895), 2611. — HOLLEMANN u. DE VRIES, *Rec. des trav. chim. d. Pays-Bas* 10, 229.

⁴ *Gazz. Chim. Ital.* 26 II (1896), 559.

DE GIRARD und DE SAPORTA¹ halten diese von PURGOTTI angegebene Zersetzungsgleichung für unrichtig, die Methode deshalb für ungenau und schlagen vor, bei Gegenwart von Natronlauge zu arbeiten. Im letzteren Fall soll sich die Zersetzung des Hydrazinsulfats quantitativ im Sinne der Gleichung:



vollziehen.

E. RIMINI² macht mit Recht darauf aufmerksam, daß diese Gleichung nicht den tatsächlichen Verhältnissen entspricht, daß vielmehr die Reduktion bis zum metallischen Kupfer geht, und daß letzteres im fein verteilten Zustande katalytisch zersetzend auf das Hydrazinsalz einwirkt, so daß man bei der Methode von DE GIRARD und DE SAPORTA zu große Mengen von Stickstoff erhält.

¹ *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **31** (1904), 905.

² *Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **14** I (1905), 386.

Heidelberg, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. September 1905.