

## Über die Ausfällung von Kupfer in Gewässern

*Karl Knie, Heinz Gams und Hilde Matejka*

Gar nicht selten steht der Abwasserchemiker vor der Aufgabe, in einem Gewässer den Gehalt an Kupfer bestimmen zu müssen. Die Veranlassung dafür ist meistens ein Fischsterben, hervorgerufen durch Einleitung kupferhaltiger Abwässer in einen Vorfluter. Fast immer tragen die Abwässer nach einer Kupferbeizerei daran die Schuld und die Erhebungen ergaben zumeist, daß das Fischsterben durch ein einmaliges Auskippen einer größeren Menge eines Beizbades verschuldet wurde. Abwässer nach Galvanisierungsanstalten können ebenfalls Kupfer, und zwar cyanidischer Form enthalten. Die Giftigkeit des Kupfers tritt jedoch in diesem Falle gar nicht in den Vordergrund, da sie durch die des Cyans um ein Vielfaches übertroffen wird.

Kupfersalze üben auf kleinere Lebewesen eine starke Giftwirkung aus. Bekannt ist die Algenbekämpfung in einem Gewässer mit Kupfervitriol. Nach Czerny (1) sollen in diesem Falle Mengen nicht unter 0.125 mg/l Cu (= 0.491 mg/l Kupfervitriol) und nicht höher als 0.25 mg/l Cu (= 0.983 mg/l Kupfervitriol) zur Anwendung gelangen. Bei den hohen Mengen soll das Gewässer Forellen nicht mehr beherbergen. Nach Ansicht des gleichen Verfassers liegt die tödliche Menge für Forellen bei 0.1 mg/l Cu, für Karpfen bei 0.35 mg/l Cu und für Karauschen, beziehungsweise Schleien bei 1,0 mg/l Cu. Sind außerdem andere giftige Schwermetalle, wie Cadmium, Blei usw. anwesend, tritt die Giftwirkung nicht summiert, sondern vervielfacht auf. Über die Schädlichkeit der Kupferverbindungen für Menschen gehen die Meinungen auseinander. Die menschliche Nahrung (2) soll ein Vielfaches von dem enthalten, was eventuell an Kupfer durch ein kupferhaltiges Trinkwasser aufgenommen werden könnte, da Wasser mit einem Kupfergehalt von 1,5 mg/l Cu aufwärts durch ihren eigentümlichen scharfen adstringierenden Geschmack ungenießbar sind. Erwähnt muß der Umstand werden, daß geringste Mengen an Kupfer in den Organismen die Rolle eines anorganischen Vitamins spielen dürften. Sehr interessant sind ferner die jüngsten Feststellungen, daß nicht jodarme Kost Kropf, Kretinismus und Zwergwuchs verursacht, sondern das Serunkupfer bindende Stoffe, unter anderen die Urinfarbstoffe, die Urochrome, also fäkal verunreinigte Trinkwässer (3).

In den Abwässern nach Kupfer verarbeitenden Betrieben ist das Kupfer zum größten Teil in Form von Salzen ionogen gelöst. Es überwiegen die schwefelsauren Verbindungen, die sogenannten Sulfate, daneben kommen auch salpetersaure Verbindungen, die Nitrate, vor. In allergeringster Menge tritt es in unlöslicher fester Form als metallisches und oxydisches Kupfer als Folge des Abriebes bei der Verarbeitung auf.

Wenn nun die Abwässer mit den ionogen gelösten Kupfersalzen im Vorfluter eine gewisse Verdünnung erfahren haben, findet eine Umsetzung statt und das Kupfer flockt in Form von wasserunlöslichen hellblauen basischen Karbonaten aus. Diese Umsetzung erfolgt jedoch nicht spontan, sondern ist in weitestgehendem Ausmaße, was zeit- geschwindigkeits- und mengenmäßigen Ablauf und ferner habituelle Art der Umsetzung betrifft, von äußeren Faktoren abhängig. Sinnfällig ist diese Umsetzung als Opaleszens (noch kolloidaler Zustand), als Trübung (feinstflockiger Zustand) und als Ausflockung (grobflockiger Zustand) erkennbar.

Diese äußeren Versuchsbedingungen hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Faktoren zu erfassen, ist Zweck und Ziel dieser vorliegenden Arbeit.

Diesen Versuchen kommt insofern eine sehr aktuelle Bedeutung zu, als nach durch Kupfersalzen hervorgerufenen Fischsterben oft Gegengutachten erstellt werden, welche die Ausfällung des Kupfers zu einem unlöslichen Karbonatsalz betonen und derart glaubhaft machen wollen, die Ungiftigkeit des Kupfers im Gewässer damit unter Beweis gestellt haben. Sie vergessen, daß Karbonate durch verhältnismäßig schwache Säuren wieder in Lösung zu bringen sind.

Laut Literaturberichten (4) bildet Kupfer keine normalen, sondern basische Karbonate. Diese werden beschrieben als von himmelblauer Farbe, ihrer Zusammensetzung nach der Formel  $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  entsprechend. Molekulargewicht: 344,75, unlöslich in Wasser, löslich in Ammonsalzen und starken, ja sogar schwachen Säuren. Daneben werden noch Karbonatkupfersalze von der Formel  $(\text{CuCO}_3) \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  und  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  erwähnt.

Bevor auf die eigentlichen Versuche eingegangen werden soll, nämlich Kupfersalze durch die Bikarbonate eines Wassers unter systematisch abgeänderten Bedingungen als basische Karbonate zur Ausfällung zu bringen, soll zuerst die Methodik der Herstellung der Ausgangslösung (Stammlösung) und ferner die angewandten Methoden der quantitativen Erfassung von Kupfer besprochen werden. Wie oben erwähnt, sind meistens im Abwasser die Kupfersalze als Sulfate vorhanden. Deswegen wurde diese Salzform zur Herstellung der Stammlösung benützt.

## Analytischer Teil

Ausgegangen wurde vom Cuprum sulfuricum pro analyse Merck 2890  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Um 2 Liter einer Lösung vom Titer 1 mg/ml Cu herzustellen, wären daher 7,8593 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  einzuwägen. Da nach Überprüfung das etwas feuchte Salz (ein Trocknen kann nicht durchgeführt werden) nur einen Wirkungswert von 99,8 Prozent aufwies, mußten auf 2 Liter Lösung 7,8751 g eingewogen werden, um eine genaue Lösung vom gewünschten Titer zu erhalten. Gelöst wurde das Salz in einem kohlenstoffsaurefreien aq. bidest., welches durch Destillation aus einer Quarzapparatur erhalten worden war. Die Reaktion der Stammlösung zeigte einen pH-Wert von 4,92.

## Die Bestimmung von Kupfer

- a) nach dem elektrolytischen Verfahren.

Netzelektroden; Magnetrührer; heizbarer Elektrolysentisch.

400 Becherglas, Schott, hohe Form.

200-ml-Probe oder eine auf 200 ml gebrachte Verdünnung.

Nach Zusatz von 2 ml reinster conc. Schwefelsäure, Merck p. wird auf etwa 70° erwärmt und die Elektrolyse bei annähernd dieser Temperatur gehalten. Stromstärke: 1 A; nach 20 min wird unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen unterbrochen; die Elektroden gut mit aq. dest., sodann mit reinem 96%igem Weingeist und mit Äther gewaschen und nach vorsichtigem Trocknen über einer Heizplatte zur Wägung gebracht. In der Lösung sollen sich annähernd 100 mg Cu im Liter befinden, ansonsten muß zuerst verdünnt, beziehungsweise konzentriert werden.

- b) photometrisch nach der Natriumdiäthylthiocarbamat-Methode für Mengen von 0,07 mg/l bis 1 mg/l Cu.

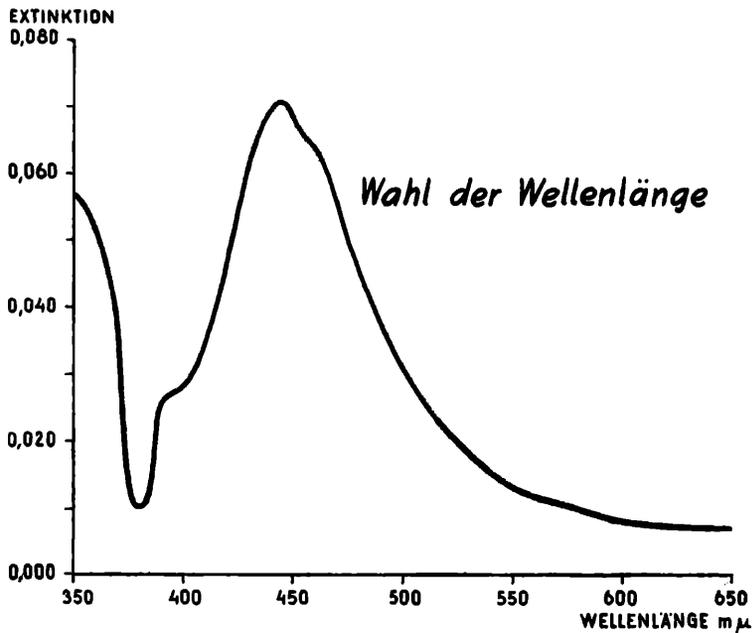
100-ml-Probe oder eine auf 100 ml gebrachte Verdünnung.

Es wird 1 ml einer 10%igen Calgon-Lösung (Natriummetahexaphosphat) zugegeben. Die Zugabe dieses Reagenzes verhindert, daß in der stark ammoniakalischen Lösung die Härtebildner des Wassers ausfallen und mehr oder minder starke sehr störende Trübung verursachen.

Es wird sodann mit 2 ml conc. Ammoniak und nach gutem Durchmischen mit 10 ml einer 0,1%igen, wässrigen Natriumdiäthylthiocarbamat-Lösung versetzt. Genau nach 5 min wird bei einer Wellenlänge von 445  $\mu$  photometriert. Wartet man länger, kann der Farbstoff ausfallen. (4. 5).

Zeiss Spektralphotometer PMQ II: Küvette 50 mm: Streulichtschutzfilter: 380 bis 500.

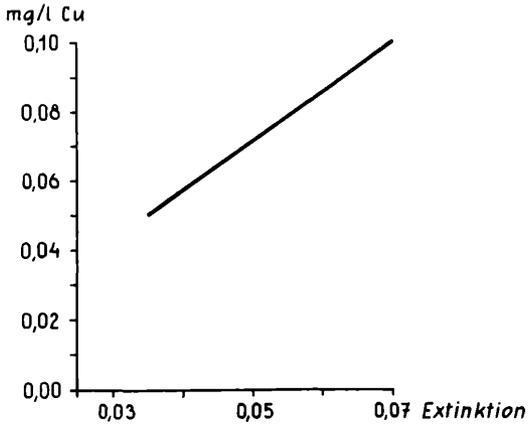
Die Reaktion, die einfach durchzuführen ist und sich durch eine hohe Empfindlichkeit auszeichnet, liefert eine goldbraune Färbung. Diese hat, wie die diesbezügliche Überprüfung ergab, bei einer Wellenlänge von 445 m $\mu$  ihre größte Extinktion.



Tab. 1.

### **Cu - Bestimmung mit Na-diäthylthiocarbamat**

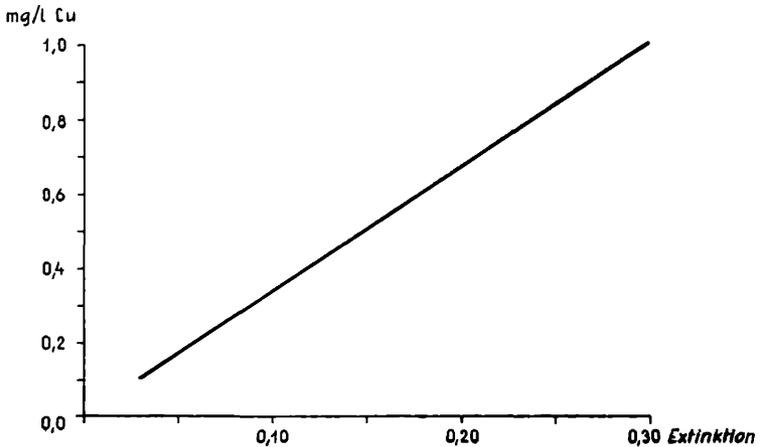
Bereich: 0,05 - 0,10 mg/l Cu  
Zeiss Spektralphotometer PM Q II  
Küvette: 50 mm, Wellenlänge 445 m $\mu$



Tab. 2.

### **Cu - Bestimmung mit Na-diäthylthiocarbamat**

Bereich: 0,1 - 1,0 mg/l Cu Zeiss Spektralphotometer PM Q II  
Küvette: 20 mm Wellenlänge 445 m $\mu$



Tab. 3.

## Experimenteller Teil

Da es nicht gleichgültig ist, wie die Kupferlösung mit dem Wasser vermischt und mit den Bicarbonaten des Wassers zur Reaktion gebracht wird, wurden zuerst folgende vier Versuche mit Grundwasser angestellt.

Je 2 l eines mit Grundwasser gemengten, uferfiltrierten Donauwassers (pH: 7,36; GH: 7,04 mval/l; KH: 5,32 mval/l; Ca: 4,12 mval/l) wurden mit 20 ml Stammlösung versetzt. Die Lösungen enthalten demnach 10 mg/l Cu.

Versuch 1: Nach kurzem, jedoch sehr gutem Vermischen wurde die Lösung eine Stunde lang sich selbst überlassen.

Versuch 2: Die Lösung wurde eine Stunde lang gut, jedoch ohne Wirbelbildung gerührt. Verwendung fand dazu ein Glasrührer mit vier Paar übereinanderstehenden Rührblättern, deren Drall von Paar zu Paar wechselte.

Versuch 3: Die Lösung wurde eine Stunde lang feinblasig belüftet. Luftmenge etwa 800 ml/min.

Versuch 4: Die Lösung wurde eine Stunde lang feinblasig mit kohlenstoffsaurefreier Luft (2 Natronkalktürme) belüftet. Luftmenge wie bei Versuch 3.

Die Versuche wurden bei 12<sup>0</sup> C durchgeführt. Nach Beendigung der Versuche wurden die Lösungen sofort durch ein Blaubandfilter filtriert und die Filtrate analysiert.

Versuch	1	2	3	4
pH-Wert	7,60	7,75	8,02	8,19
Cu				
noch in Lösung mg/l	5,65	4,38	0,495	0,435
ausgefällt in mg/l	4,35	5,62	9,505	9,565
in %	43,5	56,3	95,1	95,7

Wie die Analysen ergaben, wird durch die Versuchsbedingung 1 Kupfer am wenigsten (43,5 %) und durch die Bedingung 4, das heißt durch das Belüften mit kohlendioxidfreier Luft am stärksten (95,7 %) ausgefällt. Aus der Bestimmung der Reaktion ist zu ersehen, daß Versuch 4 auch den höchsten pH-Wert (8,19) lieferte. Dieser Umstand findet seine Erklärung darin, daß die Kohlensäure im Wasser durch die Zuführung kohlendioxidfreier Luft ausgewaschen wird.

Das Ergebnis der Versuche konnte noch durch das Aussehen der Kupferbestimmungslösungen leicht erkannt werden. Versuch 1 ergab eine opaleszierende Lösung; Versuch 4 zeigte nach der Reaktionszeit einen gut und leicht absatzbaren, grobflockigen Niederschlag und eine darüberstehende, nur wenig trübe Lösung. Die Versuche 2 und 3 zeigten im Aussehen die entsprechenden Übergänge.

#### Die Geschwindigkeit der Kupferausfällung

Um den Geschwindigkeitsablauf dieser Umsetzungen festzuhalten, wurden neuerdings Versuche mit dem uferfiltrierten Donauwasser vom Titer 10 mg/l Cu bei 10—14 ° C durchgeführt und nach den angegebenen Zeitintervallen kleinere Mengen an Flüssigkeiten den Lösungen entnommen, sofort durch ein Blaubandfilter filtriert und sofort der Gehalt an Kupfer bestimmt.

Versuch 5: siehe Seite 361.

Versuch 6: siehe Seite 361.

Die beiden Versuche zeigen klar und deutlich, daß die Umsetzungen nicht spontan erfolgen, wie hie und da in der Literatur zu lesen ist, und daß sie auch nach fünfstündiger Dauer noch nicht vollständig ablaufen. In den ersten fünf Minuten erfolgt zwar eine annähernd 50 %-Umsetzung, doch tritt weiterhin eine starke Verzögerung der Ausfällung ein. Der höhere pH-Wert löst auch hier eine mengenmäßig höhere Umsetzung aus.

Abweichungen der Ausfällungsergebnisse gegenüber vorhergehenden Versuchen sind auf eine Instabilität des Kohlensäureverhältnisses und der dadurch bedingten pH-Änderung zurückzuführen.

## Über die Ausfällung von Kupfer in Gewässern

361

## Versuch 5: Versuchsbedingungen wie bei Versuch 3

Nach	5'	10'	20'	30'	40	50	60	2 h	3 h	4 h	5 h
pH-Wert							7,57	7,65	7,77	8,00	8,10
Cu											
noch in Lösung mg/l	5,35	4,55	2,53	1,69	1,52	1,27	1,08	0,78	0,47	0,27	0,21
ausgefällt in mg/l	4,65	5,45	7,47	8,31	8,48	8,73	8,92	9,22	9,53	9,73	9,79
in %	46,5	54,5	74,7	83,1	84,8	87,3	89,2	92,2	95,3	97,3	97,9

## Versuch 6: Versuchsbedingungen wie bei Versuch 4

Nach	5'	10'	20'	30	40'	50'	60	2 h	3 h	4 h	5 h
pH-Wert							7,78	7,80	7,82	8,00	8,34
Cu											
noch in Lösung mg/l	4,55	3,20	1,80	1,37	0,98	0,88	0,82	0,64	0,29	0,19	0,095
ausgefällt in mg/l	5,45	6,80	8,20	8,63	9,02	9,12	9,18	9,36	9,71	9,81	9,90
in %	54,5	68,0	82,0	86,3	90,2	91,2	91,8	93,6	97,1	98,1	99,0

Zur Vervollständigung der vorgenannten Zeitversuche wurden auch die Versuche 1 und 2 auf fünf Stunden ausgedehnt. Die Ausgangslösungen blieben dieselben wie bei Versuch 5.

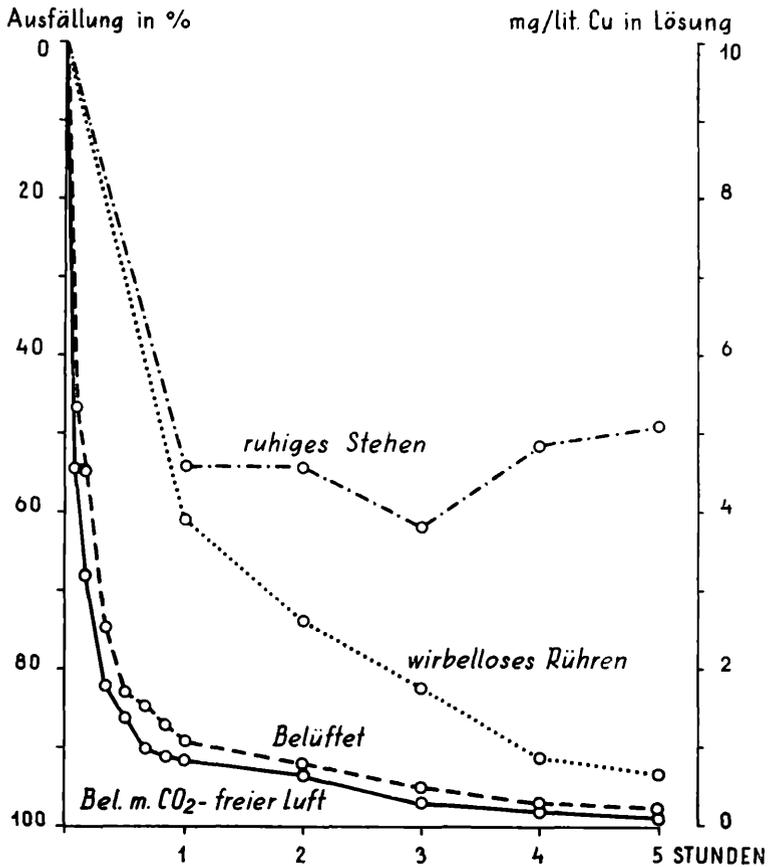
Versuch 7: Die Lösung wurde fünf Stunden sich selbst überlassen und während dieser Zeit in stündlichen Intervallen die Reaktion sowie der Kupfergehalt geprüft.

Nach Stunden	1	2	4	5	
pH-Wert	7,44	7,38	7,27	7,20	7,30
Cu					
noch in Lösung mg/l	4,58	4,58	3,80	4,85	5,10
ausgefällt in mg/l	5,42	5,42	6,20	5,15	4,90
in %	54,2	54,2	62,0	51,5	49,0

Versuch 8: Die Lösung wurde fünf Stunden lang ohne Wirbelbildung gerührt und während dieser Zeit in stündlichen Intervallen die Reaktion sowie der Kupfergehalt geprüft.

Nach Stunden	1	2	4	5	
pH-Wert	7,37	7,40	7,47	7,75	7,80
Cu					
noch in Lösung mg/l	3,90	2,60	1,75	0,85	0,65
ausgefällt in mg/l	6,10	7,40	8,25	9,15	9,35
in %	61,0	74,0	82,5	91,5	93,5

Auch diese beiden Versuche zeigen eindeutig, daß die Entkupferung nicht momentan eintritt und der Zeitfaktor einen wesentlichen Einfluß auf die Ausfällung nimmt.



Tab. 4.

## Entkupferung bei Durchlüftung mit Kohlensäure

Die Ergebnisse der vorangegangenen Entkupferungsversuche zeigten bei Belüftung mit gewöhnlicher und kohlensäurefreier Luft geringe Differenzen. Es war daher angebracht, die Funktion der Kohlensäure im chemischen Prozeß zu prüfen.

## Versuch 9:

## Ausgangslösung:

Wasser mit pH-Wert 7,61; GH: 5,46 mval/l; KH: 3 92 mval/l;  
Ca: 2,88 mval/l; Titer: 10 mg/l Cu.

## Versuchsordnung a):

Obige Lösung wurde mit Kohlensäure sofort durchströmt. Die Versuchstemperatur lag um 12° C. Nach den angegebenen Zeitintervallen wurden kleinere Mengen der Lösung entnommen, sofort durch Blaubandfilter filtriert und auf Reaktion sowie Kupfergehalt geprüft.

## Versuchsordnung b):

Da es auch von Interesse war, wie weit die Kohlensäure imstande ist, bereits gefälltes Kupfer wieder zu lösen, wurde folgende Versuchsordnung gewählt:

Einstündige Belüftung mit gewöhnlicher Luft ergab eine starke Entkupferung. Bei einem pH-Wert von 8,34 waren nur mehr 0,395 mg/l Kupfer gelöst, das entspricht einer 96,1%igen Ausfällung. In weiterer Folge wurde die Luft durch Kohlensäure ersetzt und in den angegebenen Zeitintervallen der Lösung kleinere Mengen entnommen und wie bei Versuchsordnung a) untersucht.

## Ergebnisse:

## Zu Versuch a):

Nach Minuten	5	15	30	45	60
pH-Wert	5,94	5,90	5,44	5,31	5,25
Cu					
noch in Lösung mg/l	6,00	6,00	5,40	6,15	6,75
ausgefällt in mg/l	4,00	4,00	4,60	3,85	3,25
in %	40,0	40,0	46,0	38,5	32,5

## Zu Versuch b):

Nach Minuten	5	15	30	45	60
pH-Wert	5,56	5,31	5,24	5,24	5,22
Cu					
noch in Lösung mg/l	5,40	5,70	5,35	5,90	5,10
ausgefällt in mg/l	4,60	4,30	4,65	4,10	4,90
in %	46,0	43,0	46,5	41,0	49,0

Wie die Ergebnisse zeigen, ist die Kohlensäure imstande, gelöstes Kupfer zum großen Teile vor der Ausfällung zu bewahren. Durch ihre Eigenschaft, Wässern eine saure Reaktion zu verleihen, sinkt der pH-Wert unter den Neutralpunkt, so daß die sehr von der Reaktion abhängige Entkupferung nur mehr in geringem Maße eintritt. Es zeigt sich auch, wie Versuch b) ergibt, daß die Kohlensäure selbst große Mengen an gefällttem Kupfer, und zwar sogleich in den ersten 5 Minuten, wieder in Lösung zu bringen vermag. Das ausgefällte Kupfer wird aber nur zu etwa 46 Prozent wieder gelöst. Die auftretenden Unregelmäßigkeiten sind wahrscheinlich auf das labile chemische Gefüge zurückzuführen, welches durch die Kohlensäure als schwache Säure geschaffen wird. In diesen Ergebnissen finden auch die vorangegangenen Belüftungsversuche mit gewöhnlicher und kohlensäurefreier Luft ihre Erklärung, da auch dort die Kohlensäure die eben besprochene Wirkung ausübt.

#### Die Kupferausfällung bei höherer Temperatur

Diese Versuche wurden unternommen, um zu zeigen, wie weit die Reaktionsgeschwindigkeit und die Menge des ausgefällten Kupfersalzes von der Temperatur abhängig ist. Während der Versuchsdauer wurde die Temperatur auf 40° gehalten.

Versuch 10: Mit Ausnahme der Temperatur Versuchsbedingungen wie bei Versuch 5.

Nach Minuten	5	10	20	30	40	50	60
pH-Wert							8,55
Cu							
noch in Lösung mg/l	0,88	0,42	0,23	0,17	0,13	0,13	0,11
ausgefällt in mg/l	9,12	9,58	9,77	9,83	9,87	9,87	9,89
in %	91,2	95,8	97,8	98,3	98,7	98,7	98,9

Versuch 11: Mit Ausnahme der Temperatur Versuchsbedingungen wie bei Versuch 6.

Nach Minuten	10	20	30	40	50	60
pH-Wert						9,53
Cu						
noch in Lösung mg/l	1,27	0,64	0,29	0,19	0,14	0,13
ausgefällt in mg/l	8,73	9,36	9,71	9,81	9,86	9,87
in %	87,3	93,6	97,1	98,1	98,6	98,7

Die höhere Temperatur bewirkt eine wesentlich raschere Ausfällung des Kupfers aus seinen Salzen. Die beiden Versuchsbedingungen ergaben bei 40° fast keine Unterschiede mehr. Eine kupferfreie Lösung war auch hier nicht zu erhalten.

#### Die Ausfällung des Kupfers bei verschiedenen Konzentrationen

Die folgenden Versuche 12 bis 19 sollen zeigen, ob und wie weit die Höhe der Kupfermenge Liter auf den Vorgang der Ausfällung von Einfluß ist.

Versuch 12: Kupfermenge: 1 mg/l Cu; Versuchsbedingungen ansonsten bei Versuch 3.

Nach Minuten	15	30	45	60
pH-Wert				8,14
Cu				
noch in Lösung mg/l	0,555	0,560	0,528	0,430
ausgefällt in mg/l	0,445	0,440	0,472	0,570
in %	44,5	44,0	47,2	57,0

Versuch 13: Kupfermenge: 1 mg/l Cu; Versuchsbedingungen ansonsten wie bei Versuch 4.

Nach Minuten	15	30	45	60
pH-Wert				8,31
Cu				
noch in Lösung mg/l	0,530	0,555	0,550	0,398
ausgefällt in mg/l	0,470	0,445	0,450	0,602
in %	47,0	44,5	45,0	60,2

*Über die Ausfällung von Kupfer in Gewässern*

367

Versuch 14: Kupfermenge: 5 mg/l Cu; Versuchsbedingungen ansonsten wie bei Versuch 3.

Nach Minuten	15	30	45	60
pH-Wert				8,21
Cu				
noch in Lösung mg/l	2,00	1,68	0,97	0,73
ausgefällt in mg/l	3,00	3,32	4,04	4,27
%	60,0	66,4	80,8	85,4

Versuch 15: Kupfermenge: 5 mg/l Cu; Versuchsbedingungen ansonsten wie bei Versuch 4.

Nach Minuten	15	30	45	60
pH-Wert				8,40
Cu				
noch in Lösung mg/l	1,85	0,96	0,58	0,31
ausgefällt in mg/l	3,15	4,04	4,42	4,69
%	63,0	80,9	88,4	93,8

Versuch 16: Kupfermenge: 20 mg/l Cu; Versuchsbedingungen ansonsten wie bei Versuch 3.

Nach Minuten	15	30	45	60
pH-Wert				7,75
Cu				
noch in Lösung mg/l	3,35	1,85	1,32	1,04
ausgefällt in mg/l	16,65	18,5	18,64	18,96
in %	83,2	90,2	93,2	94,8

368

*Karl Knie, Heinz Gams und Hilde Matejka:*

Versuch 17: Kupfermenge: 20 mg/l Cu; Versuchsbedingungen ansonsten wie bei Versuch 4.

Nach Minuten	15	30	45	60
pH-Wert				8,09
Cu				
noch in Lösung mg/l	2,60	1,58	0,96	0,68
ausgefällt in mg/l	17,40	18,42	19,04	19,32
in ‰	87,0	92,3	95,2	96,6

Versuch 18: Kupfermenge: 50 mg/l Cu; Versuchsbedingungen ansonsten wie bei Versuch 3.

Nach Minuten	15	30	45	60
pH-Wert				7,76
Cu				
noch in Lösung mg/l	6,90	2,35	1,64	1,02
ausgefällt in mg/l	43,10	47,65	48,36	48,98
in ‰	86,2	95,3	96,7	98,0

Versuch 19: Kupfermenge: 50 mg/l Cu; Versuchsbedingungen ansonsten bei Versuch 4.

Nach Minuten	15	30	45	60
pH-Wert				7,90
Cu				
noch in Lösung mg/l	6,70	1,95	1,16	0,71
ausgefällt in mg/l	43,30	48,05	48,84	49,29
in ‰	86,6	96,1	97,7	98,5

Wie vorstehende Versuche ergeben haben, hängt das Ausmaß der Ausfällung hinsichtlich Menge und Reaktionsgeschwindigkeit weitgehend von der Menge des ursprünglich gelösten Kupfers ab. Je mehr Metallsalz im Liter gelöst war, desto mehr und desto geschwinder wird das Kupfer ausgefällt. Diese Tatsache ist eigentlich nicht ohne weiteres verständlich, gerade das Gegenteil wäre zu erwarten gewesen. Auch bei diesen Versuchen ergibt die Durchlüftung mit kohlensäurefreier Luft einen höheren Wirkungsgrad. Mit steigender Kupferkonzentration nimmt der pH-Wert der Lösung ab. Dieser Umstand ist leicht zu erklären. Das Kupfervitriol wird in wässriger Lösung als Salz einer starken Säure und einer schwachen Base hydrolytisch zersetzt und wirkt sauer. Je höher Konzentration ist, desto mehr kommt seine saure Wirkung zur Geltung.

#### Die Kupferausfällung in sehr weichen Wässern

Ein sehr weiches Brunnenwasser (pH: 6,45; GH: 0,46 mval/l; KH: 0,25 mval/l) wurde auf den Titer 10 mg/l Cu gebracht und bei 12° C während einer Stunde der Versuch 20 mit gewöhnlicher Luft, der Versuch 21 mit kohlensäurefreier Luft feinblasig belüftet, so wie der Vorgang auch bei den anderen Versuchen üblich war.

	Versuch 20	Versuch 21
pH-Wert nach 1 Stunde	6,36	6,45
Cu		
noch in Lösung mg/l	4,90	3,10
ausgefällt in mg/l	5,10	6,90
in %	51,0	69,0

Man sieht, daß in schwach saurer Lösung die Kupferausfällung sehr unvollständig ist, wobei der geringfügig höhere pH-Wert auch eine etwas stärkere Ausfällung bewirkt.

#### Die Ausfällung des Kupfers bei verschiedenen hohen pH-Werten

Das vorhin erwähnte uferfiltrierte Donauwasser wurde mit verschiedenen Mengen von Natroulauge versetzt, 24 Stunden stehen gelassen und die jeweils klar filtrierte Lösung für die weiteren Versuche verwendet. Versuchstemperatur: bei 12° C.

Versuch 22: Wasser von pH-Wert: 8,70; GH: 6,14 mval/l; KH: 5,78 mval/l;  
p-Wert: 0,32 mval/l; Titer: 10 mg/l Cu; a) mit gewöhnlicher  
Luft. b) mit kohlensäurefreier Luft je 1 Stunde belüftet.

	a)	b)
pH-Wert	8,55	8,85
Cu		
noch in Lösung mg/l	1,10	0,87
ausgefällt in mg l	8,90	9,13
	89,0	91,3

Versuch 23: Wasser von pH-Wert: 9,64; GH: 3,17 mval/l; KH: 3,17 mval/l;  
p-Wert: 0,96 mval/l; Titer: 10 mg/l Cu; a) mit gewöhnlicher  
Luft. b) mit kohlensäurefreier Luft je 1 Stunde belüftet.

	a)	b)
pH-Wert	9,10	9,29
Cu		
noch in Lösung mg/l	0,36	0,26
ausgefällt in mg/l	9,64	9,74
%	96,4	97,4

Versuch 24: Wasser von pH-Wert: 9,85; GH: 3,00 mval/l; KH: 3,00 mval/l;  
p-Wert: 2,16 mval/l; Titer: 10 mg l Cu; a) mit gewöhnlicher  
Luft, b) mit kohlensäurefreier Luft je 1 Stunde belüftet.

a)

Nach Minuten	15	30	45	60
pH-Wert				9,62
Cu				
noch in Lösung mg/l	0,100	0,158	0,198	0,185
ausgefällt in mg l	9,900	9,842	9,802	9,815
in %	99,0	98,4	98,0	98,2

b)

Nach Minuten	15	30	45	60
pH-Wert				9,79
Cu				
noch in Lösung mg l	0,100	0,135	0,128	0,135
ausgefällt in mg l	9,900	9,865	9,872	9,865
in %	99,0	98,7	98,7	98,7

Diese Versuche zeigen die große pH-Abhängigkeit der Ausfällung auf. Sie ist am größten bei höchstem pH-Wert. Ein lehrreiches Beispiel dafür bietet der Versuch 24. Bei diesem nimmt die hohe Alkalität während des Versuches etwas ab, daher geht von der Ausfällung wieder etwas in Lösung. Im übrigen dürfte bei diesen hohen Alkalitäten das Kupfer schon überwiegend als Hydroxyd ausfallen.

#### Fällungsversuche bei Anwesenheit von Weinsäure, Cyankali und Komplexon III

Diese Stoffe wurden deswegen gewählt, weil sie Maskierungsmittel für Kupfer sind. Sie binden nämlich Kupfer so, daß es den Anschein haben kann, als ob es in der Lösung nicht mehr vorhanden wäre.

#### Versuch 25: Fällung in Gegenwart Weinsäure.

Wasser von pH-Wert: 7,43; GH: 4,20 mval/l; KH: 2,74 mval/l;  
Titer: 10 mg/l Cu; 10 mg/l Weinsäure (DAB<sub>6</sub>) als Zusatz;  
Versuchstemperatur: 12° C; Versuchsdauer: 1 Stunde; a) mit nicht vorbehandelter Luft, b) mit kohlenstofffreier Luft belüftet.

a)

Nach Minuten	15	30	45	60
pH-Wert				7,88
Cu				
noch in Lösung mg/l	6,00	6,30	5,50	6,00
ausgefällt in mg/l	4,00	3,70	4,50	4,00
	40,0	37,0	45,0	40,0

b)

Nach Minuten	15	30	45	60
pH-Wert				8,01
Cu				
noch in Lösung mg/l	6,50	5,90	6,55	5,40
ausgefällt in mg/l	3,50	4,10	3,45	4,60
in %	35,0	41,0	34,5	46,0

## Versuch 26: Fällung in Gegenwart von KCN.

Versuchswasser wie bei Versuch 25. Titer: 10 mg/l Cu; 10 mg/l CN (= 25,0 mg/l KCN) als Zusatz; Versuchstemperatur: 120°C; Versuchsdauer: 1 Stunde; a) mit nicht vorbehandelter Luft, b) mit kohlendioxidfreier Luft belüftet.

a)

Nach Minuten	15	30	45	60
pH-Wert				7,78
Cu				
noch in Lösung mg/l	6,35	5,70	5,88	6,45
ausgefällt in mg/l	3,65	4,30	4,12	3,55
in	36,5	43,0	41,2	35,5

Nach Beendigung des Versuches waren noch 3,48 mg/l CN in Lösung.

b)

Nach Minuten	15	30	45	60
pH-Wert				8,20
Cu				
noch in Lösung mg/l	5,85	6,10	5,58	5,00
ausgefällt in mg/l	4,15	3,90	4,42	5,00
in %	41,5	39,0	44,2	50,0

Nach Beendigung des Versuches noch 3,54 mg/l CN in Lösung.

## Versuch 27: Fällung in Gegenwart Komplexon III (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure).

Versuchswasser wie bei Versuch 25. Titer: 10 mg/l Cu; 10 mg/l Komplexon III als Zusatz; Versuchstemperatur: 120°C; Versuchsdauer: 1 Stunde; a) mit nicht vorbehandelter Luft, b) mit kohlendioxidfreier Luft belüftet.

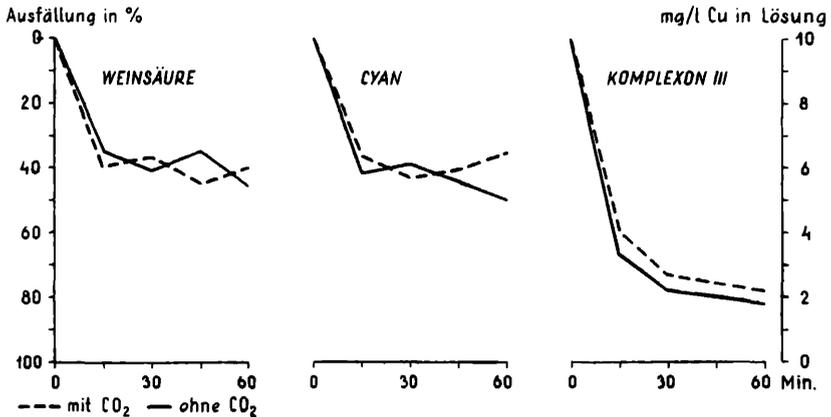
a)

Nach Minuten	15	30	45	60
pH-Wert				7,74
Cu				
noch in Lösung mg/l	4,05	2,65	2,45	2,20
ausgefällt in mg/l	5,95	7,35	7,55	7,80
in %	59,5	73,5	75,5	78,0

b)

Nach Minuten	15	30	45	60
pH-Wert				8.20
Cu				
noch in Lösung mg/l	3,30	2,20	1,95	1,80
ausgefällt in mg/l	6,70	7,80	8,05	8,20
in ‰	67,0	78,0	80,5	82,0

**ENTKUPFERUNG BEI ANWESENHEIT VON  
WEINSAURE, CYAN UND KOMPLEXON III**  
(in Konzentrationen von 10 mg/lit = 0,001 ‰)



Tab. 5

Wie obige Versuche zeigen, wird die Ausfällung von Kupfer in Gegenwart von Komplexe bildenden Stoffen stark gehemmt. Insbesondere wirken sich die Komplexbildung durch Cyankali und die bindende Kraft der Hydroxylgruppen in der Weinsäure aus. Komplexon III wirkt am wenigsten, vermutlich hängt dies mit seinem hohen Äquivalentgewicht zusammen.

Mit diesen Versuchen soll ein Hinweis gegeben sein, Abwässer nach Kupferbeizeereien auch auf fällungshemmende Stoffe zu prüfen.

Ein Großteil der für diese Arbeit eingesetzten Mühe wurde verwendet, um ein stöchiometrisches Maß für die Kupferausfällung zu finden. Es wurden daher fast bei jedem Versuch die Gesamthärte, die Karbonathärte und der Gehalt an Calcium nicht nur vor Versuchsbeginn im kupferfreien Wasser, sondern auch nach Versuchsbeendigung im Filtrat nach der Kupferfällung bestimmt. Wie die Analysen zeigten, ist jede Kupferausfällung in einer Abnahme der GH, der KH und des Calcium-Gehaltes festzustellen. Stöchiometrische Beziehungen konnten jedoch nicht gefunden werden. Es wurden trotz sorgfältigster Arbeit unverwendbare Streuwerte erhalten. Vermutlich hängt dies damit zusammen, daß basisches Kupferkarbonat kein einheitlicher Stoff, sondern ein je nach den Versuchsbedingungen zusammengesetztes Gemisch verschiedener Karbonate ist. Außerdem ist für die Bestimmung der GH und des Ca mit Komplexon III Kupfer der störendste Faktor. Diese Titration verläuft nicht völlig einwandfrei, auch wenn man durch Zugabe von KCN vorher das Kupfer maskiert. Ein Beispiel der mval/l-Abnahmen durch Kupferfällung sei im Folgenden gegeben:

Als Ausgangslösung diene:

Wasser von pH-Wert: 7,92; GH: 4,18 mval/l; KH: 3,10 mval/l;  
Ca-Gehalt: 2,08 mval/l; Titer: 10 mg/l Cu. Versuchstemperatur: 12° C Versuchsdauer: 1 Stunde.

Versuchsbedingungen:

- a) Die Lösung wurde nach gutem Vermischen 1 Stunde sich selbst überlassen.
- b) Die Lösung wurde mechanisch gerührt.
- c) Die Lösung wurde mit nicht vorbehandelter Luft belüftet.
- d) Die Lösung wurde mit kohlenstofffreier Luft belüftet.

	a)	b)	c)	d)
pH-Wert nach 60	7,42	7,47	7,93	8,26
Cu				
noch in Lösung mg/l	1,95	1,60	0,79	0,51
ausgefällt in mg/l	3,05	3,40	9,21	9,49
	30,5	34,0	92,1	94,9
GH in mval/l	3,82	3,76	3,80	3,84
KH in mval/l	2,44	2,40	2,44	2,46
Ca in mval/l	1,92	1,90	1,92	1,92

Es errechnen sich daher für die mval-Werte an Abnahmen

	a)	b)	c)	d)
GH	0,36	0,42	0,38	0,34
KH	0,66	0,70	0,66	0,64
Ca	0,16	0,18	0,16	0,16

Aus obiger Tabelle geht deutlich hervor, daß die Werte für die mval-Abnahmen mit den Werten der ausgefällten Kupfermengen nicht korrespondieren. Noch deutlicher wird dies, wenn man mit Hilfe des Äquivalentgewichtes für Kupfer (31,785) die Millival in Milligramme und mit Hilfe des Reaktionskoeffizienten für Kupfer (0,03146).

### Zusammenfassung

Wenn verdünnte Lösungen von Kupfersalzen, wie von Kupfervitriol oder von Kupfernitrat in Oberflächengewässer eingeleitet werden, so kommt es zur Ausfällung eines basischen Kupferkarbonates Form eines blauen, flockigen Niederschlages.

Diese Ausfällung tritt nicht sofort ein, sie beginnt sehr zögernd und erst nach einer Opalescenz und anschließend nach einem feinflockigen Zustand ist die Ausbildung von groben Flocken zu bemerken. An der Abnahme der Karbonathärte ist eine Wechselwirkung zwischen dem Anion des Kupfersalzes mit den Bikarbonaten des Wassers zu ersehen. Stöchiometrische Beziehungen konnten jedoch nicht beobachtet werden. Vermutlich fällt das basische Kupferkarbonat je nach den Versuchsbedingungen in wechselnder Zusammensetzung aus.

Die Ausfällung wird begünstigt

1. durch eine höhere Alkalität des Wassers;
2. durch eine höhere Karbonathärte;
3. durch eine höhere Wassertemperatur.

Wählt man bei den Versuchen im Laboratorium die Bedingungen so, wie sie in den Oberflächengewässern herrschen, so ist zwar eine weitgehende, jedoch nicht restlose Kupferausfällung zu erzielen. Immer wird eine gewisse kleine Restmenge des Kupfersalzes in Lösung bleiben.

L i t e r a t u r

1. C z e c u s n y, R.: „Die Einwirkung von Kupfer auf ein Gewässer, dargestellt am Neumühler See“. Jahrbuch „Vom Wasser“, 1952, Seite 92.
2. S i e r p, Dr. Friedr.: „Ein Beitrag zur Reinigung kupferhaltiger Abwässer“. Jahrbuch „Vom Wasser“, 1939/1940, Seite 230.
3. H e t t c h e, Hans Otto: „Urochrome im Wasser als Ursache des endemischen Kropfes“. GWF 1955, 660.
4. H e t t c h e, Hans Otto: „Biochemie und Nachweis der Trinkwasser vorkommenden Urochrome“. Ges. Ing. 1955, 309.
5. L a n g e, Dr. Bruno: „Kolorimetrische Analyse“. Verlag Chemie Ges. m. b. H., Weinheim/Bergstr.
6. Z i m m e r m a n n, Dr. M.: „Photometrische Metall- und Wasser-Analysen“. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H., Stuttgart.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Wasser und Abwasser](#)

Jahr/Year: 1958

Band/Volume: [1958](#)

Autor(en)/Author(s): Knie Karl, Gams Heinrich, Matejka Hilde

Artikel/Article: [Über die Ausfällung von Kupfer in Gewässern 354-376](#)