

Über die quantitative Analyse des Werkkupfers

von

Dr. Ernst Murmann in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. December 1896.)

A. Die Bestimmung des Kupfers als Sulfür.

Da in letzter Zeit eine Arbeit von Wegscheider¹ erschien über »Die Bestimmung des Kupfers als Sulfür«, welche als Fehler beiläufig -0.3% bei aufmerksamer Behandlung angab, anderseits aber meine bisherigen Erfahrungen bei Kupferlegierungen, insbesondere Messing, bei welchen auch die anderen Bestandtheile gewogen wurden, nur Schwankungen bis zu $\pm 0.1\%$ ergaben, so erschien es mir nothwendig, auf den Grund dieser verschiedenen Ergebnisse zu kommen. Denn würde wirklich die Methode als Sulfür so ungenaue Resultate liefern, so wäre es eine überflüssige Sache, bei der Analyse des Feinkupfers das Kupfer selbst zu bestimmen.

Daher stellte ich mir reines, krystallisirtes Kupfersulfat dar und verwendete davon nur auserlesene, klare Krystalle. Um ja keinen Verlust zu haben und Arbeit zu sparen, wurde das Salz direct im Tiegel lufttrocken gewogen, zur Controle am nächsten Tage nochmals gewogen, wobei es dasselbe Gewicht zeigte, dann bei 100°C. von der grössten Menge des Krystallwassers befreit und darauf langsam im Strome von Schwefelwasserstoff bei langsam gesteigerter Temperatur in das Sulfür übergeführt.

Da die vorliegenden Angaben übereinstimmend besagen, dass bei langem, zu starken Glühen das Sulfür zersetzt wird,

¹ Monatshefte für Chemie, 14, S. 315 u. s. f.

habe ich versucht, durch Beimischung von wenig Schwefelwasserstoff zum Wasserstoff diese Reduction zu hindern, und in der That zeigte sich, dass dann das Gewicht weniger abhängig ist von der Höhe der Temperatur und der Zeit des Erhitzens; auch waren dann keine rothen Stellen zu bemerken. Doch ist man genöthigt, bis zu lebhafter Rothglut des ganzen Tiegels zu erhitzen, sonst fallen die Resultate zu hoch aus.

Das schwefelwasserstoffhaltige Wasserstoffgas wurde zuerst dadurch gewonnen, dass mehrere Gramm Schwefelalkali in kleinen Stücken durch die mittlere Röhre in den Kipp'schen Apparat geworfen wurden. Es genügt, wenn Bleipapier eine deutliche Reaction zeigt. Später wurde eine grosse Waschflasche, nahezu ganz mit einer Mischung von $\frac{1}{4}$ Vol. Schwefelwasserstoffwasser und $\frac{3}{4}$ Vol. Wasser gefüllt, zwischen Kipp-Apparat und Trockenröhre eingeschaltet.

Im Gegensatze zu Wegscheider's Vorschrift, bloss mit der Spitze der Bunsenflamme den Tiegel zu erhitzen, empfehle ich, einen grossen Brenner zu nehmen und mit gerade entleuchteter Flamme von beiläufig 12—15 *cm* Höhe den Tiegel so zu erhitzen, dass dieser etwa 5 *cm* ober der Brenneröffnung sich befindet und die Flamme ihn ganz umspült. So erreicht man eine möglichst gleichmässige Temperatur und kann selbst grössere Mengen, auch bei Anwendung von reinem Wasserstoff, erhitzen, ohne eine Reduction befürchten zu müssen. Auch ist es vortheilhaft, die Wärmeausstrahlung durch einen Thonmantel und -Deckel zu verhindern.

Folgende Tabelle lässt die erhaltenen Resultate ersehen. Angewendet wurden $4.4805 \text{ g CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Art der Erhitzung	Gewicht des Sulfürs	Gefundene Procente
a) Mit einem grossen Brenner und gerade entleuchteter Flamme erhitzt, welche den Tiegel ganz einhüllt. 15 Minuten	1.4136	99.62
	1.4132	99.59
b) Mit einem grossen Teclubrenner und rauschender Flamme. 15 Minuten	1.4131	99.58
c) Über dem Gebläse, unten Gelbglut, oben Rothglut. 10 Minuten	1.4129	99.57
	1.4147	99.70
	1.4142	99.66

Nach den in der citirten Abhandlung angenommenen Atomgewichten: $\text{Cu} = 63.44$, $\text{O} = 16$, $\text{S} = 32.06$ würde sich 1.4190 g ergeben.

Die erhaltenen Resultate scheinen also eine Bestätigung der Ansicht Wegscheider's u. A. zu geben dafür, dass die Sulfür-Methode zu niedrige Zahlen ergibt. Doch konnte ich in keinem Falle auch nur eine Spur von Reduction bemerken. Aber auch Classen¹ hat bei den Beleganalysen für die elektrolytische Bestimmung des Kupfers im Sulfat die Differenz von 0.5% gefunden. Der Grund dieser Differenzen liegt, wie ich vermuthete, nicht in den Methoden, sondern in einem Gehalt der Krystalle an Mutterlauge.

Um demnach die Genauigkeit der Sulfürmethode zu prüfen, musste ich ein anderes Ausgangsmaterial verwenden und wählte das reine elektrolytische Kupfer.

1.1572 g bei 100° C. getrocknet, wurden im Tiegel mit Schwefel verbunden und, wie die folgende Tabelle zeigt, die verschiedenen Gewichte erhalten. Zu bemerken ist hiebei noch, dass bei der Schwefelung des Kupfers ein ganz geringer Verlust entstand, denn der Deckel des Tiegels zeigte einen schwachen Anflug von Schwefelkupfer. Berechnet 1.4498 g Sulfür.

Art der Erhitzung. Je 10 Minuten.	Gewicht des Sulfürs	Gefundene Procente
a) Mit grossem Teclubrenner, unten helle, oben dunkle Rothglut	1.4496	99.99
b) Mit gerade entleuchteter Flamme, bei dunkler Rothglut des ganzen Tiegels . . .	1.4493	99.97
c) Mit gerade noch leuchtender Flamme, der Tiegel von derselben ganz eingehüllt . .	1.4516	100.12
d) Mit etwas rauschender Flamme. Der Tiegel glühte oben dunkel-, unten hellroth	1.4494 1.4490	99.97 99.94

Um vielleicht noch genauere Resultate zu erhalten, wie solche für die Analyse des Raffinadekupfers erwünscht wären, habe ich einen zweiten Versuch mit reinem elektrolytischen

¹ Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

Kupfer in grösserer Menge gemacht. Dasselbe wurde dargestellt aus krystallisirtem Kupfervitriol, aus dem Silber und Blei entfernt worden waren. Die filtrirte Lösung wurde zuerst durch einen geringen Überschuss von Ammoniak alkalisch gemacht, filtrirt, dann mit Schwefelsäure und etwas Salpetersäure angesäuert und der Elektrolyse durch einen schwachen Strom unterworfen. Die mittlere Partie des ausgeschiedenen Kupfers wurde dann zuerst gewaschen, in Stückchen zerschnitten, auf gewaschenem Filter getrocknet, in gewogenem Tiegel stark erhitzt, um die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu vertreiben und anhaftende organische Substanz zu verbrennen, dann in reinem Wasserstoffgas reducirt und endlich im Kohlensäurestrom erhitzt. So resultirte zuletzt das Gewicht 8.4251 g .

Die spectrophotographische Untersuchung eines zurückbehaltenen Theiles, die von Herrn Eduard Haschek bereitwilligst ausgeführt wurde und für welche ich ihm an dieser Stelle meinen Dank ausspreche, wies ausser den unvermeidlichen schwachen Calciumlinien nur kaum sichtbare Spuren von Eisenlinien nach.

Da sich früher gezeigt hatte, dass bei der Überführung in Sulfid durch Schwefel ein kleiner Verlust entsteht, wurde der Tiegelinhalt durch Schwefelwasserstoffgas in der Glühhitze in Sulfür übergeführt, bis das berechnete Gewicht des Sulfürs überschritten war. Es wurden gefunden 100.59% und 101.12% als Bestätigung dafür, dass die Resultate mit Schwefelwasserstoff zu hoch ausfallen. Die Ansicht Wegscheider's und Anderer, dass der Grund für die zu hohen Zahlen beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff der sei, dass das Sulfid auch bei höherer Temperatur bloss nicht vollkommen zersetzt wird, ist also nicht ganz zutreffend und dahin zu erweitern, dass es sich sogar theilweise erst bilde.

Jetzt wurde der Tiegel in reinem Wasserstoffstrom erhitzt, und zwar mit an der Spitze nicht mehr leuchtender Flamme von 12 cm Länge, so dass der Tiegel in der unteren Hälfte schwach rothglühend wurde und die Flamme noch über den Tiegel hinausragte. Doch erforderte es dreimaliges Erhitzen, bis das Gewicht keine grösseren Schwankungen mehr zeigte,

was in Anbetracht der grossen Menge Substanz begreiflich ist. Es wurden nach jedesmaliger Zugabe einiger Körnchen Schwefel erhalten:

Art der Erhitzung	Gewicht des Sulfürs	Gefundene Procente
<i>a)</i> Mit eben noch an der Spitze schwach leuchtender Flamme. Tiegel ganz eingehüllt. 15 Minuten	10·5550 10·5550 10·5548	100·010 100·010 100·008
<i>b)</i> Die Flamme hatte einen schwachen blauen Kegel, rauschte aber noch nicht. Der Boden des Tiegels glühte lebhaft roth, die Seitenwände schwach roth. 15 Minuten	10·5564	100·023
<i>c)</i> Die Flamme war gerade entleuchtet. Der Tiegel glühte in der unteren Hälfte schwach roth; 5 <i>cm</i> über der Brenneröffnung. 15 Minuten	10·5549	100·009
<i>d)</i> Die Flamme war gerade entleuchtet. Der Tiegelboden glühte lebhaft roth, die Wände nur schwach; 6 <i>cm</i> über der Brenneröffnung. 15 Minuten	10·5536	99·996
<i>e)</i> Die Flamme war gerade entleuchtet. Der Tiegel befand sich 5 <i>cm</i> ober der Brenneröffnung und der Boden desselben glühte fast gar nicht. 15 Minuten	10·5633	100·089
<i>f)</i> Mit Dreibrenner erhitzt. Die Flamme rauchte schwach. Der Tiegel glühte ganz und hellroth. 15 Minuten	10·5522	99·983
<i>g)</i> Mit Dreibrenner durch 10 Minuten erhitzt. Die Flamme leuchtete gerade noch und der Tiegel glühte im Ganzen gerade noch sehr schwach	10·5603	100·060
<i>h)</i> Mit gerade entleuchteter Flamme erhitzt. Der Tiegel glühte roth. Bei schnellem Wasserstoffstrom. 15 Minuten	10·5526 10·5525	99·987 99·986
<i>i)</i> Mit gerade entleuchteter Flamme erhitzt durch 15 Minuten. Bei langsamem Gasstrom. Der Tiegel glühte roth	10·5593 10·5591	100 051 100·049
<i>k)</i> Zuletzt: Ebenso wie <i>a)</i>	10·5556	100·015

Aus dieser Tabelle kann man ersehen, dass die Schwankungen des Gewichtes bloss $\pm 0.05\%$ betragen; wenn aber beim Erhitzen vorsichtig die Dunkelrothglut gleichmässig eingehalten und jedesmal nur sehr wenig Schwefel dazugegeben wird (*a, b, c, d, h*), so liegen die Zahlen bloss zwischen 99.996% und 100.023% . Aus den früher angegebenen Atomgewichten ergibt sich ohne weitere Correctur das Gewicht 10.5540 g .

Somit ist die Sulfürmethode mit reinem Wasserstoffgas für Analysen durchaus genau. Etwa auftretende Fehler müssen also in der Ausfällung des Kupfers oder anderen Umständen liegen, worüber ich später berichte.

B. Über das Äquivalent Kupfer : Schwefel.

Da sich gezeigt hatte, wie wenig die beim Erhitzen des Sulfürs in Wasserstoff erhaltenen Gewichte bei geringer Zugabe von Schwefel veränderlich sind, so versuchte ich die erhaltenen Zahlen zur Bestimmung des Äquivalentes Cu : S zu verwenden.

Dazu musste ich zuerst feststellen, dass das Kupfersulfür bei schwachem Glühen in Wasserstoff ohne Zugabe von Schwefel nur sehr langsam an Gewicht verliere, da sonst die Resultate ungenau wären. Ich erhitzte demnach zuerst 15 Minuten, so wie bei den ersten sechs Bestimmungen, gerade zum schwachen Glühen des Tiegels. Das Gewicht des Sulfürs nahm ab von 10.5555 auf 10.5547 , nach weiteren 20 Minuten auf 10.5528 g , somit nur um einen unbedeutenden Betrag.

Deshalb ist wohl folgende Berechnung gestattet. Bei $t = 17^\circ\text{ C}$. und $b = 745^\circ$ ergibt sich das Gewicht des Kupfers (spec. Gew. $= 8.945$) zu $8.4251\text{ g} + 0.0011_3\text{ g}^1 = 8.4262_3\text{ g}$, das Gewicht des Sulfürs (*a, b, c, d*) (spec. Gew. $= 5.9775$) bei Ausschluss der höchsten und niedersten Zahl zu $10.55492\text{ g} + 0.00211\text{ g} = 10.55703\text{ g}$.

Demgemäss verhält sich

$$\text{S : Cu} = 1 : 1.97725.$$

I.

¹ Landolt-Börnstein, Physikalische Tabellen.

Nach den Atomgewichten $S = 32.06$, $Cu = 63.44$ verhält sich

$$S : Cu = 1 : 1.9788. \quad \text{II.}$$

Nach den Atomgewichten $S = 32.06$, $Cu = 63.604$ verhält sich

$$S : Cu = 1 : 1.9839. \quad \text{III.}$$

Nach den Atomgewichten $S = 32.158$, $Cu = 63.604$ verhält sich

$$S : Cu = 1 : 1.9778. \quad \text{IV}$$

Da aber die von Stas¹ aus dem Silbersulfat berechnete Zahl 32.06 für den Schwefel vom Sauerstoff abhängig ist und dieser nach einer in jüngster Zeit ausgeführten Untersuchung von Keiser² das Gewicht 15.872 besitzt, das bedeutend geringer ist als der von Stas angegebene obere Grenzwert von 15.96, so verdient die direct aus dem Schwefelsilber von Cooke³ erhaltene Zahl 32.158 für Schwefel mehr Beachtung. Andererseits hat aber Richards⁴ ein höheres Atomgewicht, nämlich 63.604, für Kupfer auf verschiedene Weise erhalten. Somit sind die Verhältnisse II und III minder genau.

Es bleiben sonach noch die Verhältnisse I und IV übrig, die mit einander gut stimmen.

C. Versuche, das Sulfür in einem Gemenge von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff zu glühen.

Auf dieselbe Weise wie die zwei ersten Proben habe ich auch das aus 8.4251 g metallischem Kupfer erhaltene Sulfür in einem Gemenge von Wasserstoff und wenig Schwefelwasserstoff erhitzt. Die Resultate weichen von den in reinem Wasserstoff erhaltenen nicht erheblich ab, sind aber durchwegs etwas höher.

¹ Zeitschrift für analyt. Chemie, Ref. 26, 275.

² Zeitschrift für analyt. Chemie, Ref. 27, 262.

³ Zeitschrift für analyt. Chemie, Ref. 17, 532.

⁴ Zeitschrift für analyt. Chemie, Ref. 31, 596.

Art der Erhitzung	Gewicht des Sulfürs	In Procenten
a) Mit rauschender Flamme des Teclubrenners. Der untere Theil des Tiegels glühte hellroth. Der Wasserstoff enthielt so viel Schwefelwasserstoff, dass er deutlich darnach roch	10·5659 10·5620	100·113 100·076
b) Mit rauschender Flamme des Teclubrenners. Der untere Theil des Tiegels glühte hellroth. Der Wasserstoff gab nur eine schwache Reaction von Schwefelwasserstoff	10·5546	100·005
c) Mit zwei Brennern. Der ganze Tiegel glühte hellroth. Der Wasserstoff gab nur eine schwache Reaction von Schwefelwasserstoff	10·5537	99·993

D. Versuche, das Sulfür in Kohlensäure zu glühen.

Alle drei Proben wurden auch im Strom reiner Kohlensäure erhitzt. Die Resultate sind aber bedeutend höher.

Um zu sehen, ob vielleicht beim Glühen eine Oxydation eintritt, habe ich das Sulfür der dritten Probe, das zuletzt 10·5556 g Gewicht hatte, ohne Schwefelzusatz 10 Minuten mit gerade entleuchteter Flamme zum Dunkelrothglühen erhitzt. Das Gewicht blieb fast gleich, nämlich 10·5553 g. Dann nochmals 15 Minuten. Das Gewicht sank auf 10·5524 g. Somit ist eine Oxydation ausgeschlossen, namentlich wenn der nach Beendigung der Versuche mit Kohlensäure angestellte Versuch, ohne Schwefelzusatz nochmals zu glühen, berücksichtigt wird, der wieder das normale Gewicht 10·5555 ergab. Wäre Sauerstoff vorhanden gewesen, so hätte das Gewicht unbedingt merklich fallen müssen.

Bei mehrmaligem Erhitzen mit Schwefel stieg das Gewicht und es wurde erhalten:

Angewendet	Art der Erhitzung	Gewicht des Sulfürs	In Pro- centen
4·4805 g CuSO ₄ + 5 H ₂ O	Über dem Gebläse; Gelb- glut. 10 Minuten.....	1·4132	99·58
		1·4155	99·76
1·1572 g Cu	Über dem Gebläse; Gelb- glut. 10 Minuten.....	1·4543	100·31
		1·4528	100·21
8·4251 g Cu	Über dem Gebläse; Gelb- glut. 10 Minuten..... Mit rauschender Flamme des Teclubrenners je eine halbe Stunde erhitzt....	10·6231	100·655
		10·6562	100·969
		10·6536	100·944

Busse¹ fand 100·46 und 100·41%, also ebenfalls bedeutend zu viel. Das Sulfid wird also beim Glühen in Kohlensäure nicht vollkommen zersetzt.

Hittorf² beobachtete die Bildung von Kupferhaaren, die an verschiedenen Punkten hervortraten. Hampe³ bestätigte, dass Kupferhaare hervortreten, sowohl beim Glühen im Rohre, als auch viel schneller im Rose'schen Tiegel. Ich selbst konnte sie nur dann beobachten, als der Kohlensäurestrom durch Zufall einige Zeit unterbrochen war, also die Luft und die heissen Flammengase Zutritt hatten, sonst nie, auch nicht beim Glühen über dem Gebläse. Bei den angeführten Proben zeigte sich immer die matte, schwarze Färbung des nicht ganz zu Sulfür reducirten Schwefelkupfers.

E. Versuch, das Sulfür in Kohlenoxyd zu glühen.

Das aus 8·4251 g Kupfer erhaltene Sulfür habe ich auch im Strome von reinem Kohlenoxyd nach jedesmaligem Zusatz von etwas Schwefel erhitzt. Die Resultate sind sämmtlich zu hoch.

¹ Zeitschr. für analyt. Chemie, 17, 55.

² Pogg. Ann. für Physik und Chemie, 84, 11.

³ Chem. Zeitung, 9, 1442.

Art der Erhitzung	Gewicht des Sulfürs	In Procenten
a) Mit gerade entleuchteter Flamme. Der Tiegel glühte schwach roth. 15 Minuten	10·6013	100·449
b) Mit rauschender Flamme. Der Tiegel glühte unten hell, oben dunkelroth. 15 Minuten	10·5939	100·378
	10·5705	100·156

Wie Hampe¹ gefunden hat, verändert achtstündiges Glühen des Sulfürs in Kohlenoxyd das Gewicht nur wenig, so dass es vielleicht dem Wasserstoff vorzuziehen wäre. Indess sind die erhaltenen Resultate, wie sich zeigt, zu hoch.

Aus allen Versuchen folgt, dass das schwache Glühen in Wasserstoff vollkommen verlässliche Resultate gibt. Will man durchaus die Möglichkeit haben, bis zu lebhafter Rothglut erhitzen zu können, so braucht man nur dem Wasserstoff sehr wenig Schwefelwasserstoff beizumischen.

Das Glühen in Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxydgas aber gibt unbrauchbare, zu hohe Resultate.

F. Über nothwendige Correcturen bei der Sulfürmethode.

Der Niederschlag von Schwefelkupfer lässt sich durch Auswaschen nicht von den letzten Spuren Verunreinigungen befreien. Er enthält namentlich immer nachweisbare Mengen Alkalien, Kalk und Kieselsäure. Besonders gilt dies dann, wenn er zuvor mit Schwefelalkali zur Entfernung von Antimon und Arsen behandelt worden war. Durch Auswaschen des bereits einmal im Wasserstoffstrom geglühten Schwefelkupfers durch Schwefelwasserstoffwasser lassen sich aber wenigstens die Alkalien leicht entfernen, die die Hauptverunreinigung sind.

Gelegentlich einer Analyse wurden so aus $2\frac{1}{2}$ g Sulfür 3 mg Alkali ausgezogen, in der Platinschale eingedampft und gewogen. In einem anderen Falle wurden aus $1\frac{1}{2}$ g Sulfür 0·9 mg Alkalisulfat gewonnen, obgleich das Sulfid nicht mit

Schwefelnatrium ausgezogen worden war. Das Alkali stammte mithin von dem Wasser und den Gefässen, theilweise wohl von dem Trichter, in dem das nasse Sulfid getrocknet worden war.

Man verfährt am besten so: In das in einem Trichter befindliche trockene Filter wird das Sulfür möglichst vollständig geschüttet, im Luftbade erwärmt und dann mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird das Filter verbrannt u. s. w. Diese Operation lässt sich, wie ich mich überzeugt habe, ganz ohne Verlust an Kupfer ausführen.

Der ebenfalls von den Gefässen stammende Kalk lässt sich freilich nicht auf so einfache Weise entfernen. Doch ist der durch ihn bedingte Fehler viel geringer (er dürfte, nach der Menge des aus ihm gewonnenen Oxalates zu schliessen, etwa 0.1 *mg* betragen) und kann deshalb vernachlässigt werden.

Zur Entfernung der Kieselsäure, die einen grösseren Fehler bewirken kann, muss man das Sulfür in Salpetersäure lösen und das Unlösliche abfiltriren u. s. w. Ihre Menge betrug ohne die Filteraschen zwischen 0.2 bis zu 1 *mg*, letzteres bei Behandlung des Kupfersulfides mit Schwefelalkali.

Ausserdem enthält das Sulfür fast immer eine kleine Menge Eisen und Nickel. So fand ich z. B. in 5.05 *g* von Analysen aufgehobenem geglühten Sulfür 0.7 *mg* Fe. Es ist also nicht möglich, diesen durch das Eisen bewirkten Fehler bei einer einzelnen Bestimmung zu berücksichtigen.

Da also bei der Ausfällung des Kupfers leicht Sulfide der Eisengruppe mit ausfallen (was auch von anderer Seite bestätigt wird), oder die Salze, wie ich glaube, möglicherweise durch das voluminöse Kupfersulfid mitgerissen werden so wie die Alkalien, somit für die Analyse verloren gehen können, so empfiehlt sich schon aus diesem Grunde, abgesehen von der Zeitersparniss, die neuerdings von Hampe¹ verbesserte Methode, das Kupfer bei der Hauptanalyse von vornherein grösstentheils als Rhodanür zu fällen.

Für feinere Analysen ist das Auswaschen des geglühten Sulfürs und die Bestimmung der Kieselsäure unbedingt nothwendig, da sonst immer zu viel Kupfer gefunden wird gegen-

¹ Zeitschr. für analyt. Chemie, 34, 85.

über den anderen Bestandtheilen, so dass die Summe bis zu 0·1% über Hundert beträgt, ausser man glüht zu stark oder gar auf dem Gebläse, wodurch dann der Fehler mehr als ausgeglichen wird.

G. Die Bestimmung des Gesamtsauerstoffes.

Hampe¹ empfiehlt das Kupfer in Form von Feilspänen zuerst durch den Magnet von Eisentheilen zu befreien, in verdünnter Kalilauge zu kochen, dann auszuwaschen und rasch zu trocknen und zieht dieses Verfahren dem Auskochen mit reinem Alkohol und Äther vor, »weil diese nicht so kräftig wirken«.

Ich habe nun die Beobachtung gemacht, dass die Feilspäne beim Kochen mit Kalilauge ebenso wie, wenn auch in weit geringerem Masse, beim Kochen mit reinem Alkohol ihre helle Farbe verlieren und ein mattes Rothbraun annehmen, was eine oberflächliche Oxydation anzeigt. Sehr deutlich ist dies zu sehen, wenn dünne, blanke Blechschnitzel so behandelt und dann mit nichtgekochten verglichen werden. Auch zeigt die genaue Beobachtung der Feilspäne, dass viele derselben in Folge der starken Erhitzung beim Feilen bunt angelaufen sind.

Ausser Kalilauge und Alkohol wurde von mir auch verdünnte Schwefelsäure zum Beizen verwendet, da auf diese Weise leicht eine rein metallische Oberfläche erhalten wird.

Um den Einfluss dieser verschiedenen Behandlungsweisen auf das Resultat zu erfahren, habe ich Theile von demselben Stück Kupfer in Feilspäne, dünne Blechschnitzel und 4—5 mm dicke längliche Stückchen verwandelt und auf verschiedene Art behandelt. In nachstehender Tabelle sind die jeweiligen Behandlungsweisen und Resultate zusammengestellt.

Früher will ich noch Einiges über den Apparat erwähnen. Zuerst hatte ich ihn, so wie Hampe angegeben hat, zusammengestellt, das Wasserstoffgas und die Kohlensäure auf dieselbe Weise gereinigt und eine Kugelhöhre für das Kupfer angewendet, bin aber später zu mehreren wesentlichen Änderungen gelangt.

Beim Arbeiten mit vier Waschflaschen und zwei Peligot ist es nicht zu vermeiden, dass das Gas stossweise durch-

¹ Zeitschr. für analyt. Chemie, 13, 202.

strömt. Daher verwendete ich später nur eine Waschflasche, gefüllt mit Kalilauge und einigen Grammen Permanganat, und eine Chlorcalciumröhre zum Trocknen. Eine Bleikaliwaschflasche ist überflüssig, da, selbst als ich das Gas zuerst durch starkes Schwefelwasserstoffwasser in starkem Strome streichen liess, vorgelegtes feuchtes Bleipapier keine Spur einer Reaction zeigte.

Spuren von Arsen- und Antimonwasserstoff werden dadurch aber nicht vollkommen entfernt.

Ein Kohlensäureapparat ist nur dann zur Controle nöthig, wenn das Kupfer nur in Form von Feilspänen angewendet werden kann oder bereits Blech vorhanden ist, da dieses manchmal schiefrig ist und trotz aller Reinigung Fett zurückhalten kann, was sich dann durch einen merkbaren Gewichtsverlust kundgibt.

Die Kugelhöhre sei 25 *cm* lang, habe 10—12 *mm* im Lichten und sei nicht zu schwach im Glase. Die Kugel habe etwa 5 *cm* im Durchmesser. Ein Ende der Röhre sei verjüngt, um sie mit den Peligot leicht verbinden zu können und zugleich etwas länger, damit kein Verlust an dem leichtflüchtigen Arsen stattfinden kann.

Für die blosse Bestimmung des Sauerstoffes ziehe ich aber vor, eine einfache Röhre und ein grösseres Schiffchen zu verwenden, das mindestens 3, besser 5—10 g Kupfer fasst. Eine grössere Menge zu verwenden, hat, falls die Wage empfindlich genug ist, keinen Zweck, da die Resultate in erster Linie von der vollkommenen Reinigung der Oberfläche abhängen und diese sich bei geringerer Menge leichter überwachen lässt. Die Kugelhöhre wendet man besser bei der gesonderten Bestimmung des Antimons und Arsens an, was ich später besprechen werde.

Über die Wägung möchte ich bemerken, dass von den drei gebräuchlichen Verfahren das bequemste ist, das Kupfer selbst vorher und nachher zu wägen, da die geringe Menge des sich verflüchtigenden Antimons und Arsens keinen Einfluss auf das Resultat ausübt, gegebenenfalls berücksichtigt werden kann. Bei Feilspänen ist aber diese Methode nicht anwendbar, da einige leicht am Glase festschmelzen. Das entstandene

Wasser aufzufangen und zu wägen, ist minder empfehlenswerth, da es den Apparat complicirt, wenn man sicher luftfreies Wasserstoffgas verwenden will, sonst aber, namentlich bei geringer Kupfermenge, die Resultate dadurch bedeutend beeinflusst werden. Die Kugelhöhre sammt Kupfer vorher und nachher zu wägen, halte ich für die schlechteste Methode, da kein Glas für längere Zeit ohne Gewichtsverlust die Glühhitze verträgt (die Differenz betrug bei meinen Versuchen im Durchschnitt 5 *mg*). Daher werden die Resultate merklich beeinträchtigt.

Zu den folgenden Bestimmungen wurde ein Mansfelder Raffinadekupfer verwendet, dessen Analyse am Schlusse dieser Arbeit angeführt ist, theilweise in Form von Feilspänen, Blech von 0.15—0.22 *mm* Dicke und Stückchen von 4—5 *mm* Durchmesser.

Die Resultate, deren Richtigkeit dort, wo es anging, auch durch directe Wägung des Kupfers selbst festgestellt wurde, sind folgende:

Form des Kupfers	Art der Reinigung	Art der Wägung	Procente Sauerstoff
1. Feilspäne	Von Eisen durch den Magnet befreit, mit verdünnter Kalilauge (10 Tropfen 1 : 1 auf 200 <i>cm</i> ³ Wasser) 5 Minuten gekocht, ausgewaschen und rasch getrocknet. Doch wurde das Schmiermittel spurweise nicht entfernt	Mitsammt der Kugelhöhre	0.123
2. Blech	Ebenso behandelt, dann mit Alkohol (95 $\frac{0}{100}$) abgewaschen und rasch unter Blasen getrocknet. Das Schmiermittel wurde spurweise nicht entfernt	Mitsammt der Kugelhöhre	0.0929
3. Blech	Zuerst mit kochendem Alkohol entfettet, dann einen Augenblick mit verdünnter Schwefelsäure (1 Tropfen auf 100 <i>cm</i> ³) gebeizt, mit Alkohol gewaschen und rasch	Mitsammt der Kugelhöhre	0.0822

Form des Kupfers	Art der Reinigung	Art der Wägung	Procente Sauerstoff
	unter Blasen getrocknet. Durch den Geruch konnte noch eine Spur brenzlicher Öle wahrgenommen werden		
4. Blech	Zuerst mit Alkohol entfettet, dann dreimal zuerst mit frischer, verdünnter Schwefelsäure (2 Tropfen auf 100 cm^3) gebeizt und dann mit Alkohol gekocht, darauf wieder mit Schwefelsäure derselben Verdünnung gebeizt, mit kaltem Alkohol abgewaschen und rasch unter Blasen getrocknet	Mitsammt der Kugelhöhre	0·0702
5. Blech	Zuerst mit Alkohol entfettet, dann mit verdünnter Schwefelsäure (2 Tropfen auf 100 cm^3 Wasser) einen Augenblick gebeizt, mit Alkohol und Sand abgerieben. Wird aber doch später etwas matt	Mitsammt der Kugelhöhre. Das Kupfer allein	0·0712 0·0686
6. Stückchen	Blank gefeilt, einmal mit Alkohol aufgekocht, dann mit kaltem abgewaschen, mit einem Tuch blank gerieben und getrocknet	Das Kupfer allein	0·0612
7. Blech	Mit Chloroform entfettet, mit Seesand trocken blank gerieben	Im Schiffchen	0·049

Nr. 1 gab also das höchste Resultat. Daraus folgt, dass es falsch ist, Kupfer in Form von Feilspänen mit Kalilauge zu kochen, da sonst der Sauerstoffgehalt doppelt so gross gefunden wird als bei bloss mechanisch geputztem Kupfer. Ich habe absichtlich nur eine sehr schwache Lauge verwendet, um eine geringere chemische Einwirkung zu erzielen.

Aus Nr. 2 folgt, dass bei Blech in Folge der geringeren Oberfläche der Fehler geringer wird.

Aus Nr. 3 und Nr. 4 folgt, dass die zu vermuthende lösende Wirkung der Säure auf das Kupferoxydul durch die dadurch

hervorgebrachte vermehrte Oxydationsfähigkeit der Oberfläche mehr als ausgeglichen wird.

Aus Nr. 5 folgt, dass auch Abreiben der mit Säure gebeizten Oberfläche mit Sand die Neigung zur Oxydation nicht ganz beheben kann, somit Beizen durch Säure eher einen positiven Fehler als einen von vornherein vermutheten negativen bewirkt.

Aus Nr. 6 und Nr. 7 folgt, dass die Resultate am niedersten sind, wenn das Kupfer ohne jede chemische Einwirkung mechanisch blank gerieben wird, sei es mit oder ohne Sand. Die Differenz dieser beiden Bestimmungen von 0·012% erklärt sich theilweise wohl durch die Unmöglichkeit, ein wirkliches Durchschnittsmuster bei einem so wechselnden Gehalt an Sauerstoff zu erhalten, da einfach Theile eines Kupferstückes in Blech, in kleine Stückchen und in Feilspäne verwandelt wurden, anderentheils durch die bei so kleinen Differenzen nicht zu umgehenden Fehler der Wägung.

Hier will ich noch Einiges über die angeführte Reinigung des Kupfers sagen. Man verfährt am besten so: Kupferblech zerschneidet man in Stücke von etwa 6—8 *mm* im Quadrat, Stücke in kleinere von etwa 4—6 *mm* Durchmesser und 10 bis 20 *mm* Länge, entfettet sie mit Benzol oder Chloroform, bringt sie auf ein Tuch, schüttet etwa dieselbe Menge Seesand hinzu (bei Stücken genügt auch das Blankfeilen und Entfetten), bildet einen Beutel und reibt so lange drehend auf der Innenfläche der Hand hin und her, bis das Kupfer vollends blank ist, was nach 2—3 Minuten eintritt. Dann entfernt man den Sand, reibt eingemale mit frischem, entfernt ihn wieder vollkommen durch Sieben und Abreiben im Tuche und wägt das Kupfer. Trocknen bei 100° C. ist überflüssig, sogar schädlich. Es muss auf diese Art gereinigt vollkommen blank sein und einen matten Glanz besitzen.

Alle in der vorhergehenden Tabelle gefundenen Werthe sind gefunden durch Glühen des Kupfers während einer Viertelstunde; so wie Hampe es vorschreibt, und Controliren des Gewichtes nach einer weiteren Viertelstunde. Thatsächlich sieht man auch deutlich, dass zwar bei beginnender Gluth sich Wassertröpfchen im Rohre condensiren, später aber jede

Einwirkung scheinbar aufhört, so dass man versucht wäre zu glauben, es sei die Reduction vollendet und das Gewicht constant. In Wirklichkeit ist dies aber nicht der Fall und der Gewichtsverlust dauert durch Stunden hindurch an, wird immer geringer, bis er unmerklich wird.

Hier muss ich bemerken, dass dieser Gewichtsverlust durchaus nicht sichergestellt werden kann, wenn man das Kupfer sammt der Röhre wägt, da diese gleichfalls leichter wird. Da also Feilspäne nicht angewendet werden können (ich habe ein Schiffchen erst später zu verwenden begonnen), so musste ich das Kupfer in Blech und in Stücken wägen, hiebei aber, namentlich im letzten Falle, auf den Einwand gefasst sein, dass es ganz natürlich sei, dass dicke Stücke von Wasserstoff schwerer reducirt werden, als dünne. Indessen ist dies nicht in solchem Maasse der Fall.

Die Gründe sind folgende. Das Blech hatte bloss eine Dicke von $0.15-0.22\text{ mm}$, hatte demgemäss kaum einen grösseren Querschnitt als die Feilspäne. Ich konnte keineswegs bemerken, dass die vollkommene Reduction beim Blech unter gleichen Umständen wesentlich schneller ging als bei den Stücken, trotzdem der Durchmesser der Stücke 20—40mal so gross war. Ausserdem war der grösste Theil des Antimons und Arsens und auch des Schwefels (worüber später Näheres) bereits nach der ersten halben Stunde verflüchtigt; warum sollte dann gerade der Wasserstoff und der entstandene Wasserdampf das Kupfer nicht durchdringen können, ist es ja doch nach dem Glühen vollkommen porös und zerbrechlich?

Ein Theil des Sauerstoffes ist also schwerer reducirbar, vermuthlich jener, der nicht an Kupfer gebunden ist. Ausserdem hätte die Menge des später sich verflüchtigenden Antimons, Arsens und Schwefels diese fortwährende Abnahme nicht erklären können. Einen Beweis für diese Ansicht sehe ich auch darin, dass gerade das Kupfer Nr. 4 der folgenden Tabelle, welches unter allen von mir untersuchten Sorten den grössten Antimon- und den grössten Nickelgehalt — gegen 0.3% — hatte, auffallend längere Zeit zur Reduction brauchte als das Mansfelder Kupfer Nr. 3, trotzdem die Stücke gleiche Grösse hatten.

Um diese Verhältnisse näher zu kennzeichnen, will ich im Nachstehenden die Resultate anführen; Nr. 1, 2, 3 ist dasselbe Mansfelder Kupfer, von dem die Zahlen der vorigen Tabelle gewonnen wurden. Nr. 4 ein Wallarookupfer.

	Nach dem Glühen durch					
	$\frac{1}{4}$ Stunde	$\frac{1}{2}$ Stunde	$\frac{3}{4}$ Stunden	$1\frac{1}{4}$ Stunden	$1\frac{1}{2}$ Stunden	$1\frac{3}{4}$ Stunden
1. Blech	0·049	—	—	—	0·053	—
2. Blech	0·021	0·035	0·045	0·047	—	0·052
3. Stücke	0·058	0·061	—	—	0·067	—
	$\frac{1}{4}$ Stunde	$\frac{1}{2}$ Stunde	$1\frac{1}{4}$ Stunden	$2\frac{1}{4}$ Stunden	$3\frac{1}{4}$ Stunden	
4. Stücke	0·060	0·083	0·116	0·124	0·131	—

Ferner habe ich versucht, durch kurzes, gelindes Glühen zuerst das Kupferoxydul zu reduciren, um so dessen Menge zu bestimmen, da, wie sich zeigen wird, die Silbernitratmethode bei Raffinadekupfern versagt, und dann erst stärker erhitzt. Indessen ohne Erfolg. Es ergibt sich keine deutliche Grenze.

	Nach dem Glühen durch				
	10 Minuten			1 Stunde	$2\frac{1}{2}$ Stunden
5. Blech . . .	0·017			0·057	0·058
	3 Minuten	6 Minuten	10 Minuten	1 Stunde	2 Stunden
6. Blech . . .	0·015	0·028	0·043	0·054	—

Es ist also nothwendig, dünnes Blech in der Kugelröhre wenigstens eine Stunde zum deutlichen Glühen zu erhitzen, Stückchen wenigstens zwei Stunden und nochmals nach einer weiteren halben oder ganzen Stunde zu controliren. In einfachen Röhren mit Schiffchen dauert es weniger lange, da man leicht höher erhitzen kann. Pufahl¹ schreibt auch eine Stunde vor.

¹ Zeitschr. für analyt. Chemie, Ref. 25, 258.

Bei beiden Verfahren hatte ich übrigens, um eine höhere, gleichmässige Temperatur zu erzielen, eine Asbesthülle über den Röhren angewendet.

Um zu sehen, ob das Abreiben mit Alkohol und Sand vielleicht eine merkbare reducirende Wirkung auf das Oxydul ausübt in Folge der Bildung von Aldehyd, habe ich bei Gelegenheit der Untersuchung einer anderen Kupfersorte folgende zwei Bestimmungen gemacht: Dünnes Blech wurde in Stückchen von etwa 6 *mm* im Quadrat zerschnitten, gemischt, mit Chloroform entfettet und

- a) mit Alkohol und Sand längere Zeit abgerieben, eine Viertelstunde liegen gelassen und wieder abgerieben. Gewichtsverlust 0·054%. Bis zum constanten Gewicht erhitzt.
- b) Mit Sand trocken abgerieben. Gewichtsverlust 0·058%. Ebenfalls bis zum constanten Gewicht im Wasserstoffstrome erhitzt.

Demnach übt die Behandlung mit Alkohol keinen merkbaren Einfluss aus.

Alle in den Tabellen gegebenen Werthe sind ohne Berücksichtigung der geringen sich verflüchtigenden Mengen Antimon, Arsen, Schwefel und Blei berechnet.

Ich habe auch versucht, Kupfer in Form eines gehämmerten Bleches anzuwenden von ungefähr 2 *mm* Dicke und dasselbe durch Abreiben mit Seesand und Alkohol gereinigt, da ich hoffte, dadurch einestheils die Sauerstoffbestimmung abzukürzen, andernteils auch leichter eine Durchschnittsprobe herstellen konnte. Doch war es nicht möglich, den Sand bis auf die letzten Spuren zu entfernen, so dass die Analyse des unlöslichen Rückstandes dadurch unmöglich wurde. Für die Bestimmung des Sauerstoffes, des Schwefels, des Antimons und Arsens ist dieses Verfahren aber ohne Nachtheil.

H. Versuch der Reduction durch Kohlenoxydgas.

Um zu sehen, ob durch die Anwendung eines anderen reducirenden Gases statt Wasserstoff eine deutliche Scheidung der Reduction in zwei Abschnitte eintrete, habe ich eine Kupfersorte zuerst in Kohlenoxydgas reducirt. Die Resultate waren

ohne Berücksichtigung der äusserst geringen Schwefelmengen und der Spur Antimon und Arsen folgende:

9·8767 g mit Alkohol und Sand blankgeriebenes, 1 mm dickes Kupferblech wurden im Schiffchen gewogen und das Gewicht im Kohlensäurestrom bestätigt. Dann wurde durch je eine halbe Stunde im Strome von reinem, trockenen Kohlenoxyd zur Rothgluth erhitzt. Die Gewichte nahmen gegen den Anfangswerth ab um 0·016, 0·029, 0·040, 0·045, 0·051%.

Da sich also zeigte, dass die Reduction zwar langsamer werde, aber keineswegs vollkommen aufhöre (was übrigens vielleicht durch das aus Spuren Wasserdampf entstandene Wasserstoffgas erklärt werden kann), so habe ich die Reduction mit Wasserstoff vollendet und nach einer halben Stunde 0·115%, nach einer weiteren halben Stunde 0·117% Gewichtsverlust erhalten. Der Schwefel hatte sich aber fast ganz schon im Kohlenoxydgas verflüchtigt, Antimon und Arsen aber nur zum kleineren Theil.

Es gelingt also nicht, auf diese Weise scharf die Gesamtmenge Sauerstoff in zwei deutlich durch die verschiedene Reduktionsfähigkeit getrennte Theile zu zerlegen, um so einen Schluss auf die Verbindungsform zu ziehen.

I. Über die Bestimmung des Kupferoxyduls.

Da sich gezeigt hatte, wie sehr das Kupfer zur Oxydation geneigt ist, wenn seine Oberfläche durch Chemikalien angegriffen ist, vermuthete ich, dass auch bei der Einwirkung von Silbernitrat zur Oxydulbestimmung zu hohe Werthe erhalten werden.

Daher machte ich zuerst den Versuch, ausgekochtes Wasser in eine mit gut schliessendem Glasstopfen versehene Flasche heiss einzufüllen, einige mit stark verdünnter Schwefelsäure gebeizte Kupferblechschnitzel hineinzuwurfen, sofort zu verschliessen und mit Paraffin zu verkitten. Schon am nächsten Tage zeigten sich an mehreren Stellen braune Flecken und auch sonst war das Kupfer nicht mehr blank. Macht man denselben Versuch unter Luftzutritt, so resultiren sogar schwarze Oxydstellen.

Wirkt also schon möglichst luftfreies Wasser an und für sich sichtbar auf Kupfer ein, so ist zu erwarten, dass die

Einwirkung bei Gegenwart von Salzen noch viel bedeutender ist. Wie schon Hampe,¹ wenngleich nur bei concentrirterer Lösung, beobachtet hat, wirkt Kupfer auf Kupfernitratlösung ein unter Bildung eines basischen Salzes, zugleich entwickeln sich Stickoxyde. Desshalb gab sowohl dieser Forscher, als auch andere an, man solle eine genügende Verdünnung anwenden und jede Erwärmung vermeiden. Indessen wird hiedurch der Fehler nicht vermieden, sondern nur kleiner. Hampe gibt den positiven Fehler zu etwa 0·01% des Sauerstoffgehaltes, zu etwa 0·09% des Oxydulgehaltes an.

In der That konnte ich, da ich die Einwirkung auch in luftverdünntem Raume vor sich gehen liess, deutlich die fortwährende Entwicklung grosser Gasblasen beobachten. Ferner machte ich, um die Grösse des Fehlers festzustellen, einen Gegenversuch mit durch Wasserstoff vollkommen reducirtem Kupfer. Folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate. Die Berechnung geschah nach Hampe. Nach Dewey² würden die Resultate etwa zwei Drittel der angegebenen sein.

Je 6 g Kupfer in sehr dünnem Blech, mit Alkohol und Sand abgerieben, das auch zur Sauerstoffbestimmung diente (es enthielt 0·052—0·068%), wurden in eine Lösung von 33 g Silbernitrat in 700 g Wasser geschüttet und wie folgt verfahren:

1. Das Kupfer wurde in die Lösung des Silbernitrates geschüttet und nur wenig umgerührt, so dass der Silberniederschlag ziemlich grob wurde.

Resultat: 0·870% Cu_2O , entsprechend 0·097% O.

2. Die Lösung des Silbernitrates wurde unter der Luftpumpe von Luft befreit, dann das Kupfer hineingeschüttet und wieder unter die Glocke in den luftverdünnten Raum gebracht. Zur Absorption der letzten Mengen Sauerstoff diente eine Schale mit alkalischer Pyrogallussäurelösung.

Resultat: 0·868% Cu_2O , entsprechend 0·097% O.

3. Genau nach Hampe unter ständigem Umrühren an der Luft bis zur Lösung des Kupfers und 24stündigem Stehenlassen.

Resultat: 0·898% Cu_2O , entsprechend 0·100% O.

¹ Zeitschr. für analyt. Chemie, 13, 197.

² Zeitschr. für analyt. Chemie, 30, 345.

4. Das Kupfer wurde zuerst mit Wasserstoff vollkommen reducirt und in die von Luft befreite Lösung des Silbernitratcs geschüttet, die unter der Glocke der Luftpumpe über alkalische Gerbsäurelösung gestellt wurde.

Resultat: 0.270% Cu_2O , entsprechend 0.0302% O.

5. Wie Nr. 3, jedoch mit vollkommen reducirtem Kupfer und bei der Temperatur von $5-8^\circ \text{C}$.

Resultat: 0.468% Cu_2O , entsprechend 0.052% O.

Aus den erhaltenen Resultaten folgt, dass bei dieser Methode Zahlen erhalten werden, die viel zu hoch sind und sogar diejenige des Gesamtsauerstoffes übertreffen, selbst in dem Falle, als die Berechnung von Dewey angewendet wird. Dies erhellt namentlich auch Versuch 4, bei welchem die Hälfte des überhaupt vorhanden gewesenen Sauerstoffes gefunden wurde. Würde die Berechnung von Dewey angewendet werden, so ergäbe sich in letzterem Falle etwa 0.02% O, also ein Drittel des Gesamtsauerstoffes als Fehler. Selbst in dem Falle, dass man immer eine Gegenprobe mit demselben Kupfer machen würde, das vorher in Wasserstoff reducirt wurde, ergeben sich nach Hampe's Berechnung zu hohe Werthe; denn nach den obigen Zahlen ist $0.097-0.03\% = 0.067\%$, nach Dewey etwa 0.045% , im ersten Falle mehr Sauerstoff, als überhaupt vorhanden war, im zweiten nahezu so viel. Es hat aber keinen praktischen Werth, solche Differenzbestimmungen zu machen in Folge der relativ grossen Ungenauigkeit der einzelnen Bestimmungen und der noch immer nicht unzweifelhaft festgestellten Art der Berechnung.

Aus Nr. 5 ist zu entnehmen, dass selbst bei niedrigerer Temperatur der Fehler beim Arbeiten an freier Luft $\frac{5}{6}$ der Gesamtmenge des Sauerstoffes betrug (nach Dewey $\frac{5}{9}$).

Für die Praxis ergibt sich demnach die Unbrauchbarkeit der Silbernitratmethode zur Bestimmung des Kupferoxydulgehaltes im Raffinadekupfer. Bloss für an Oxydul sehr reiche Rohkupfer mag man auf diese Methode wieder zurückkommen, da dann der Fehler verhältnissmässig klein wird, vorausgesetzt, dass durch spätere Untersuchungen die richtige Formel zur

Berechnung des Oxyduls aus dem im Rückstand hinterbliebenen Kupfer gefunden wird.

Die Verbindungsform von Eisen, Nickel und Kobalt habe ich nicht untersucht, da bei einem so grossen Fehler in der Oxydulbestimmung voraussichtlich bei diesen Körpern ähnliche Ungenauigkeiten zu erwarten wären, ja noch grössere, da die Menge dieser Körper viel geringer ist als die des Oxyduls. Bloss in Bezug auf das Blei stellte ich fest, dass es sich immer im Silberrückstand vorfand, während die Lösung vollkommen frei davon war.

K. Über die Bestimmung des Bleies.

Fällt man das Blei als Sulfat durch Eindampfen der salpetersauren Kupferlösung mit Schwefelsäure und wägt den Rückstand, der beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure bleibt, so erhält man, da alle Verunreinigungen, namentlich auch Kieselsäure und Wismuth mit ausfallen, zu hohe Zahlen. Daher wird empfohlen,¹ das geglühte Sulfat mit weinsaurem Ammon auszuziehen und das Unlösliche vom Sulfat abzurechnen. Es ist klar, dass diese Differenzmethode zwar bei Gegenwart von viel Blei genügend genau ist, nicht aber, wenn nur wenig vorhanden ist und die Verunreinigungen die Menge desselben bedeutend überwiegen.

Eine in jedem Falle empfehlenswerthe Methode ist folgende. Man versetzt die kalte salpetersaure oder schwefelsaure Lösung — ich habe es bei beiden mit gutem Erfolge versucht — unter lebhaftem Umrühren mit wenig Schwefelwasserstoffwasser, so dass die ganze Flüssigkeit schwärzlich wird, aber der Niederschlag fein zertheilt bleibt, und fällt dadurch einige Hundertstel Gramm Kupfer aus. Der Niederschlag enthält alles Blei. Eine Wiederholung des Ausfällens hat mir in je zwei Fällen weder bei der salpetersauren, noch bei der schwefelsauren Lösung eine Spur Blei ergeben. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird filtrirt, der Niederschlag, ohne nachzuwaschen, in Salpetersäure gelöst etc. und endlich das Blei elektrolytisch bestimmt. Auf diese Weise konnte ich in einer Kupfersorte

¹ Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse, II, 515.

noch 0·0003% Blei vollkommen scharf nachweisen, während die Ausfällung als Sulfat gar kein Resultat ergeben hatte.

Zugleich mit dem Blei fällt auch ein Theil des Antimons und Wismuths; ob alles, muss dahingestellt bleiben.

Das bei der Elektrolyse ausgeschiedene Kupfer, Wismuth etc. und die Lösung wurde wieder zur Hauptmenge dazugegeben.

L. Die Bestimmung von Antimon und Arsen

im Raffinadekupfer ist in Folge ihrer sehr geringen Menge kaum möglich oder gibt zu hohe Werthe wegen der unvermeidlichen Verunreinigungen, selbst wenn bis zu 500 g Kupfer verwendet wird. Andererseits sind gerade diese Analysen sehr wichtig für die Beurtheilung der Güte des Metalls. Deshalb suchte ich die Ausfällung aus der Lösung zu umgehen und benützte 50—100 g Metall in Form von kleinen Stückchen oder Blech und verfuhr damit wie bei der Sauerstoffbestimmung in der Kugelhöhre. Wenn man nämlich etwa 2 Stunden die Masse in lebhafter Glühhitze erhält und das Rohr gelegentlich umdreht, so kann man sicher sein, alles überhaupt Flüchtige ausgetrieben und theilweise in Form eines Anfluges in der Röhre zu haben. Denn, wie ich mich überzeugt habe durch einen eingeschobenen Baumwollpfropf und durch die Untersuchung des Inhaltes der Vorlagen (wie schon Hampe¹ mit dem gleichen Resultate gethan hat) geht weder etwas verloren in Form von mitgerissenen kleinen Theilchen, noch auch ist in dem zurückgebliebenen Kupfer irgend eine nachweisbare Menge von flüchtigen Verunreinigungen zu finden. Herr Eduard Haschek hatte die Freundlichkeit, durch die photographische Aufnahme des ultravioletten Spectrums auf Antimon, den am schwersten flüchtigen der hier in Betracht kommenden Körper, zu prüfen, und fand es vollkommen frei davon. Ich hatte absichtlich eine Sorte Kupfer gewählt, die verhältnissmässig reich daran war und dieselben Stückchen dazu hergegeben, die auch zur Sauerstoffbestimmung gedient hatten (Nr. IV). Bei einer Kupfersorte, die bloss eine halbe Stunde in Wasserstoff geglüht war, liessen sich noch Spuren auf diese Art nachweisen.

¹ Zeitschr. für analyt. Chemie, 13, 204.

Um sich zu vergewissern, dass wirklich alles Antimon und Arsen verflüchtigt ist, kann man schliesslich auch das Kupfer in eine frische Röhre überfüllen und wieder eine halbe Stunde glühen. Man hat sich dann bloss davor zu hüten, einen Anflug von Blei für einen solchen von Antimon zu halten.

Somit halte ich diese Art, Antimon und Arsen quantitativ vom Kupfer zu trennen, für vollkommen berechtigt.

Der Vorgang hiebei ist folgender. Nachdem die Röhre mit dem annähernd gewogenen Kupferblech oder kleinen Stückchen gefüllt ist, leitet man reinen Wasserstoff durch und erhitzt dann bei langsamem Strome zum deutlichen Glühen durch mindestens 2 Stunden. Es ist hiezu ein grosser, mehrfacher Brenner nothwendig, dessen Flammen einen blauen, inneren Kegel besitzen müssen. Auch muss man durch eine Kappe aus Asbest den oberen Theil der Kugel vor Abkühlung schützen und gelegentlich umdrehen, um sicher alles Antimon und Arsen in die Röhre überzutreiben. Das entweichende Gas leitete ich durch zwei Peligot mit bromhaltiger Salzsäure, da in Folge der geringeren, zur Sauerstoffbestimmung im Schiffchen verwendeten Mengen Kupfer die Mengen des sich verflüchtigenden Schwefels zu einer Bestimmung nicht genügten, ich sie also bei dieser Gelegenheit machen musste.

Wenngleich das Verfahren soweit sehr einfach ist, so gestattete es doch nur eine genaue Schätzung des Arsens (wenn nämlich kein Zink vorhanden ist, was aber, wie ich glaube, in die Raffinadekupfer höchstens durch Verunreinigung beim Zerschneiden mit Scheeren etc. gelangt, so dass man sich vorher aufs Genaueste von der Reinheit der Oberfläche überzeugen muss). Bei den von mir untersuchten Sorten Kupfer wenigstens fand sich keine deutlich wägbare Menge Arsen vor, meist nur eine Spur eines Anfluges.

Der Antimonspiegel ist immer durch Blei verunreinigt und man ist gezwungen, es durch Schwefelnatrium davon zu trennen, um die Schätzung der Menge zu ermöglichen. Nur in einem Falle fand sich ein starker Anflug von etwa 0.0004 g vor, bei Anwendung von 15 g Kupfer; sonst nur schwache Anflüge, auch bei Anwendung von über 50 g Kupfer, so dass die Wägung ergebnisslos blieb. Letztere führte ich übrigens

dadurch aus, dass ich das die Spiegel enthaltende Stück der Röhre wog, dann mit einem Baumwollbausch die Spiegel herauswischte und wieder die leere Röhre wog.

Dass die Wägung selbst auf diese einfache Art resultatlos bleiben musste, ist dadurch begreiflich, dass 0·0006 g Antimon, auf dieselbe Art behandelt, einen zur Hälfte undurchsichtigen, mehr als einen Centimeter breiten ringförmigen Anflug gab, der deutlich krystallinische Structur zeigte.

Die gefundenen Mengen Antimon betrugen deshalb nur Zehntausendstel von Procenten.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch zuerst über die Bestimmung kleiner Mengen Antimon als antimonsaures Antimonoxyd einige Bemerkungen machen. Die Methode, das Antimon, durch Schwefelammonium gelöst, in eine Schale oder grösseren Tiegel zu bringen, abzudampfen, zu oxydiren und endlich zu glühen, gibt immer zu hohe Werthe in Folge der im Schwefelammonium enthaltenen fixen Alkalien, der Kieselsäure und des Kalkes. Um wenigstens die Alkalien, die Hauptverunreinigung, zu entfernen, spült man die bereits geglühte Schale mit kaltem Wasser aus — es geht kaum eine Spur Antimon in Lösung — und glüht nach dem Trocknen wieder. Es ist manchmal die Hälfte des Rückstandes in Lösung gegangen.

Diese von Bunsen stammende Methode ist von ihm verlassen worden, da das Tetroxyd in der Glühhitze nicht beständig sei und sich verflüchtige. Eine von O. Brunck¹ in jüngster Zeit veröffentlichte Arbeit hat aber bewiesen, dass nur dann das Tetroxyd unbeständig ist, falls reducirende Gase in den Tiegel gelangen können. Diese Ansicht kann ich nur bestätigen und empfehlen, den Tiegel mit durchbohrtem Deckel zu versehen und einen Luftstrom durchzuleiten, wodurch dann die Flüchtigkeit gänzlich behoben ist.

Die Bestimmung als Trisulfid im Gooch'schen Tiegel durch Erhitzen in Kohlensäure leidet dadurch, dass durch den Boden Sauerstoff eindringt und oxydirend wirkt. Bei grösseren Mengen ist immer ein kleiner Theil in Oxyde übergeführt, bei kleineren

¹ Zeitschr. für analyt. Chemie, 34, 171.

Mengen der grössere Theil. Man kann sich davon leicht überzeugen dadurch, dass man den erhitzten Niederschlag mit Weinsäure auszieht. Durch einige Tropfen Salzsäure und Schwefelwasserstoffwasser lässt sich dann leicht Antimon darin nachweisen. Ich habe deshalb erstens versucht, in Schwefelwasserstoff zu erhitzen. Wenn auch einerseits die Oxydation aufgehoben ist, so ist es anderseits erschwert, festzustellen, ob aller überschüssige Schwefel bereits verflüchtigt ist.

Deshalb habe ich die Erhitzung zuerst in Kohlensäure vorgenommen und dann nochmals in Schwefelwasserstoff erhitzt. Es liess sich dann durch Weinsäure nichts mehr ausziehen. Doch hat sich bei grösseren Antimonmengen kein merklicher Gewichtsunterschied ergeben.

Den möglicherweise berechtigten Einwand, es sei von Anfang an die später durch Weinsäure ausgezogene Antimonmenge als Oxyd vorhanden gewesen, habe ich dadurch zu entkräften gesucht, dass ich den bereits mit Weinsäure ausgezogenen erhitzten Niederschlag nochmals im Kohlensäurestrom schwach glühte. Es ging wieder die gleiche Menge Antimon in Oxyd über und konnte wieder mit Weinsäure ausgezogen werden.

M. Über die Verbindungsform des Schwefels.

Nach der ursprünglich von Hampe¹ geäusserten Ansicht ist der Schwefel im Raffinadekupfer in Form von schwefeliger Säure enthalten, da einerseits Schwefelkupfer sich im flüssigen Kupfer mit dem Kupferoxydul umsetzen würde, anderseits Schwefelkupfer nicht das Auftreten von Schwefelwasserstoff beim Erhitzen in Wasserstoff erklären könne. Es ist mir nicht bekannt, ob jemals versucht wurde, Schwefelkupfer, Kupferoxydul und Kupfer zusammenzuschmelzen. Aber wenn auch die beiden ersten Körper sich lebhaft umsetzen würden, wenn sie in grösserer Menge auf einander wirken, so wäre es immerhin denkbar, dass bei grosser Verdünnung durch metallisches

¹ Zeitschr. für analyt. Chemie, 13, 226.

Kupfer beide Körper neben einander existiren könnten. Der zweite Grund ist gegenwärtig hinfällig geworden, da durch viele Untersuchungen nachgewiesen ist, dass das Schwefelkupfer beim Glühen in Wasserstoff langsam zersetzt wird.

Hampe¹ hat nun in letzter Zeit nachgewiesen, dass durch die Chlormethode immer mehr Schwefel erhalten wird als durch die Chlorammonium-Kupferchloridmethode und dass dies also ein Beweis sei für die gleichzeitige Existenz von Sulfür und Oxydul.

Bei meinen Bestimmungen des Sauerstoff-, des Antimon- und Arsengehaltes im Raffinadekupfer habe ich nun die Beobachtung gemacht, dass, wenn man nach etwa $\frac{1}{4}$ stündigem Glühen eine frische Vorlage verwendet, auch in dieser dann eine allerdings viel geringere Menge von Schwefelsäure sich findet. Auch bei nochmaligem Wechsel der Vorlage fand sich wieder eine Spur Schwefelsäure vor. Da aber, wie früher nachgewiesen, selbst das Antimon bei langem Glühen aus dem porös gewordenen Kupfer sich vollkommen verflüchtigt, so ist nicht einzusehen, warum das Schwefeldioxyd oder der daraus entstandene Schwefelwasserstoff sich nicht gleichzeitig mit dem Wasserdampf verflüchtigen soll.

Ich sehe dies als einen weiteren Beweis für die gleichzeitige Anwesenheit von Sulfür und Oxydul an.

N. Einfache, genaue Methode der Bestimmung des Kupfergehaltes.

Da in dem Raffinadekupfer höchstens sehr geringe Mengen von Wismuth, Gold, Zinn, Antimon und Arsen enthalten sind — ihre Menge lässt sich bei der Hauptanalyse bestimmen oder schätzen — Antimon und Arsen sich ausserdem aber beim Glühen in Wasserstoff verflüchtigen, so sind von den aus saurer Lösung fällbaren Metallen bloss Silber und Blei zu beachten. Dieser Umstand gestattet eine sehr wesentliche Vereinfachung der Bestimmung des Kupfergehaltes, die zugleich, da bloss zweimal filtrirt wird, ferner die Behandlung mit

¹ Chemiker-Zeitung, 9, 1334.

Schwefelalkalien entfällt, zuverlässigere Resultate gibt als der gewöhnlich eingeschlagene Weg. Denn es ist ausserdem zu berücksichtigen, dass die Fehlergrenze der Sulfurmethode, wie sich gezeigt hat, 0.03% betragen kann, sehr geringe Mengen von Verunreinigungen also keinen Einfluss ausüben.

Etwa 1.2—1.5 g Kupfer, womöglich eine Durchschnittsprobe, aus 10—20 und mehr entfetteten, gefeilt oder blank geputzten Stückchen bestehend, werden in einer bedeckten Schale in etwas verdünnter Salpetersäure in der Wärme gelöst, dann ein bis zwei Tropfen Salzsäure und etwas mehr als die zur Überführung in Sulfat nöthige Menge Schwefelsäure (etwa 2.5 g), die zuvor mit Wasser verdünnt wurde, dazugefügt und Alles eingedampft, bis die Salpetersäure verflüchtigt ist, darauf der aus dem unlöslichen Rückstand, Silberchlorid und Bleisulfat bestehende Niederschlag abfiltrirt und mit schwefelsäurehaltigem Wasser nachgewaschen. Die Lösung wird dann heiss mit Schwefelwasserstoff gefällt u. s. w.

Es ist selbstverständlich, dass man auch mit einem aliquoten Theile der zur Hauptanalyse verwendeten Lösung ebenso verfahren kann.

Ganz abgesehen von der Ausfällung des Bleies darf man statt Schwefelsäure nicht Salzsäure verwenden, da letztere immer Verlust an Kupfer beim Glühen bewirkt.

Es ist aus Zeitersparniss sehr zu empfehlen, einen Porzellantrichter mit Siebboden zu verwenden, ein gewöhnliches, gewaschenes (nicht gehärtetes) Filter von etwa um 3 cm grösserem Durchmesser als der Siebboden mit Hilfe eines in den Trichter hineinpassenden, abgestumpften Holzkegels ringsherum in Falten zu legen und diese an die Wand anzu drücken.

Wenn der Niederschlag auf diese Art bei geringer Luftverdünnung abgesaugt wird, so dass das Durchreissen des Filters verhütet ist, so wird er in dünner Schichte erhalten, was das Auswaschen sehr beschleunigt. Ausserdem kann man durch Nachwaschen mit Alkohol das Trocknen sehr abkürzen. Dazu hebt man das Filter sammt Niederschlag mit einer Pinzette heraus und bringt es auf ein Uhrglas in den Trockenkasten.

Dieses Verfahren lässt sich übrigens für die meisten Niederschläge anwenden und gewährt namentlich bei solchen, die das Filter leicht verstopfen, z. B. Eisen- oder Aluminiumoxydhydrat, eine bedeutende Ersparniss an Zeit.

O. Über die Bedeutung des Sauerstoffes im Raffinadekupfer.

Da ich vermuthete, dass der Sauerstoff, entgegengesetzt der meist geäusserten Ansicht, wenigstens bei Raffinadekupfern nur eine ganz untergeordnete Rolle spiele und nur desshalb im Kupfer belassen wird, weil es unmöglich ist, den Garprocess so zu leiten, dass gerade aller Sauerstoff verbraucht ist, aber noch keine Polgase absorbirt sind, so erhitzte ich kleine Stückchen eines »Hekla«-Kupfers in lebhaftem Wasserstoffstrom gerade zum Schmelzen, so dass die Bildung von Blasen ziemlich vermieden wurde. Das Kupfer zeigte nach dem Erkalten am unteren Theile eine auch nach dem Anfeilen bleibende, auffallend lichte Farbe, ähnlich wie die sehr lichten Messings. Am oberen Theile hatte es die bekannte violettrothe Farbe des bei starker Glühhitze mit Wasserstoff behandelten Kupfers, die von der oberflächlichen Bildung einer Kupfer—Wasserstoffverbindung herrührt. Es liess sich kalt ebenso walzen, wie das sauerstoffhaltige derselben Gattung und war ebenso widerstandsfest gegen Bruch wie dieses. Ich sehe dies als besten Beweis dafür an, dass nicht der Mangel an Sauerstoff es ist, der in gewissen Fällen ein Verarbeiten bei gewöhnlicher Temperatur verhindert, sondern die Absorption einer Menge Polgase, die nur bei Überhitzung des Kupfers und Mangel an Sauerstoff stattfinden kann. Im Momente des Erstarrens suchen die Gase zu entweichen und treiben dadurch das Kupfer blasig auf.

Das in Wasserstoff bloss geglühte, aber nicht geschmolzene Raffinadekupfer lässt sich, wenigstens scheinbar, gut walzen, doch verträgt es nicht die geringste Biegung, sondern bricht kurz ab.

P. Prüfung der elektrolytischen Kupferfällung.

Da es für mich von Interesse war, die Genauigkeit der elektrolytischen Methode zu kennen, so machte ich zwei Ver-

suche mit reinem elektrolytischen, in Wasserstoff ausgeglühten Kupfer. Dazu musste ich erst die Schwankungen des Gewichtes der Platinschalen unter verschiedenen Umständen feststellen, da dieselben durchaus nicht so gering sind, als allgemein angenommen wird.

I.

Platinschale, mit Asche geputzt, gewaschen, geglüht, heiss in den Hempel'schen Exsiccator gestellt, nach einer Stunde bei bereits aufgelegten Ge- wichten gewogen	{ 36·5300 36·5290 36·5295
An freier Luft nahm das Gewicht zu bis	36·5316

II.

Platinschale, mit Asche geputzt, getrocknet, geglüht, nach dem völligen Erkalten gewogen bei bereits aufgelegten Gewichten	36·5333
Fünf Minuten an freier Luft	36·5365
Nimmt noch zu bis	36·5366
Nach nochmaligem Glühen einige Zeit auf 100° C. erhitzt, in den Hempel'schen Exsiccator ge- stellt und nach dem Erkalten bei bereits auf- gelegten Gewichten gewogen	36·5348

Unter denselben Verhältnissen gab eine Platinschale von 48 g Gewicht eine Differenz von über 4 mg.

Bei 16stündigem Verweilen im Hempel'schen Exsiccator nahmen die lufttrockenen Schalen nur unbedeutend an Gewicht ab. So betrug die Differenz bei der Schale von 48 g Gewicht nur 0·2 mg, ebenfalls bei bereits aufgelegten Gewichten gewogen.

Nach dem Herumschwenken an freier Luft betrug die Gewichtsabnahme bis zu 0·5 mg.

Aus diesen Angaben ist zu ersehen, dass die Gewichtsunterschiede der Platinschalen von der zur Elektrolyse passenden Grösse selbst, unter verschiedenen Umständen bis zu 3 mg betragen können. Da es nicht möglich ist, die Schale sofort

nach dem Glühen zu wägen und diese nach dem Erkalten gleich wieder Feuchtigkeit an sich zieht, selbst im Exsiccator, da doch die Luft darinnen eine gewisse Zeit braucht, trocken zu werden, auch die Wägung mindestens 2 Minuten erfordert, während welcher Zeit das Gewicht nahezu das Maximum erreichen kann, so ist es für die Praxis vorzuziehen, gleich von vornherein die etwa 5 Minuten an der freien Luft gestandene Schale zu wägen.

Zur Prüfung der Genauigkeit der elektrolytischen Ausfällung wurden einmal 0·2040 g, ein anderesmal 1·3702 g in Wasserstoff ausgeglühtes, reines, elektrolytisches Kupfer verwendet, in Salpetersäure gelöst, die überschüssige Säure grösstentheils durch Ammoniak abgestumpft und elektrolysiert. Zur Prüfung der vollständigen Ausfällung wurde die ablaufende Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt; sie blieb vollkommen ungefärbt.

Die Resultate schwankten, je nachdem die Platinschalen mit und ohne Kupfer unter gleichen oder verschiedenen Bedingungen gewogen wurden, in einem Falle zwischen 0·2038 g und 0·2062 g, im anderen Falle zwischen 1·3697 g und 1·3712 g, ohne das geringste, sofort nach dem Erkalten bei bereits aufgelegten Gewichten gefundene Gewicht zu berücksichtigen. Hatte die Schale mit und ohne Kupfer 10 Minuten an der Luft gestanden, so betrug das Gewicht 0·2046 g, im anderen Falle, nachdem sie 15 Minuten an der freien Luft gestanden hatte, 1·3712 g.

Da der Vorgang, bei schon aufgelegten Gewichten zu wägen, für die Praxis keinen Werth besitzt, die Schalen aber sofort wieder Feuchtigkeit anziehen, so muss thatsächlich die Schale mit und ohne Kupfer im lufttrockenen Zustande gewogen werden, und trotzdem wird noch etwas zu viel gefunden. Es erklärt sich dies dadurch, dass das angewandte elektrolytische Kupfer beim Glühen in Wasserstoff gegenüber dem bei 100° C. getrockneten Zustande an Gewicht abgenommen hat (z. B. nahm 1·3705 g ab auf 1·3702 g), durch die wiederholte elektrolytische Ausscheidung aber wieder in einen dem früheren ähnlichen Zustand gebracht wurde, d. h. wieder Feuchtigkeit enthielt.

Dass dies wirklich sich so verhält, bewies ich durch das schwache Glühen der mit dem Kupferniederschlage versehenen Schalen im Wasserstoffstrome. Zu diesem Zwecke bedeckte ich die Schalen durch einen Eisendeckel mit einem Loch, durch das ein Porzellanrohr das Gas in starkem Strome zuführte, und erhitzte über freier, hin- und herbewegter Flamme zur Rothgluth. Nach dem Erkalten wurde gewogen. Die Resultate schwankten in einem Falle zwischen 0.2036 g und 0.2060 g , im anderen Falle zwischen 1.3706 g und 1.3701 g . Wurde in beiden Fällen das lufttrockene Gewicht berücksichtigt, so ergab sich in dem einen Falle 0.2043 g , im anderen 1.3701 g , also nahezu das Gewicht, von dem ausgegangen wurde.

Ausser bei den hier angeführten Proben habe ich mich auch bei einer Anzahl von Analysen durch das Erhitzen des Kupferniederschlages in Wasserstoff davon überzeugt, dass thatsächlich in den meisten Fällen, aber nicht in allen, eine ähnliche Abnahme des Gewichtes eintritt. Auch sieht man häufig nach dem Glühen, namentlich bei grösserer Dicke des Kupfers, dass es blasig aufgetrieben ist, was darauf hindeutet, dass Wassertröpfchen eingeschlossen waren.

Ein grosser Übelstand bei diesem Glühen in Wasserstoff ist aber, dass sich das Platin oberflächlich mit Kupfer legirt und schwer wieder rein zu bekommen ist. Am besten gelingt dies dadurch, dass man zuerst, nach Lösung des Kupfers in Salpetersäure, die Schale auswäscht, trocknet, an der Luft glüht, wodurch das Kupfer oxydirt wird, dann mit Salzsäure ausschwenkt, auswäscht, wieder glüht u. s. w., und endlich zur Entfernung der letzten Spuren Kupfer mit einigen Tropfen Salzsäure in der glühenden Schale das Leidenfrost'sche Phänomen erzeugt, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr gelb färbt, das Kupfer also fast ganz verflüchtigt ist.

Wenn also auch die elektrolytische Methode bei Anwendung von reinem Kupfer anscheinend bessere Resultate erhalten lässt, und noch dazu auf einfachere Weise als die Sulfürmethode, so ist erstere trotzdem nicht brauchbar, wenn es sich darum handelt, in einem Raffinadekupfer den Kupfergehalt zu bestimmen. Wendet man auch eine nur geringe Menge freier Salpetersäure an, um die Mitausfällung anderer Metalle zu

hindern, so wird die vollkommene Ausfällung des Kupfers doch verhindert, mindestens aber sehr erschwert. Ausserdem fällt gegen Ende der Elektrolyse das Kupfer porös aus, oxydirt sich leicht beim Trocknen und hat auch nach dem Glühen in Wasserstoff und dem Verweilen an freier Luft grössere Neigung, Feuchtigkeit anzuziehen, so dass die Resultate unsicher und meist zu hoch sind.

Ich versuchte auch die Ausscheidung an einem Drahte, aber ohne besseren Erfolg.

Q. Schlussbemerkungen.

Wenn ich also schliesslich kurz den Einfluss dieser Erfahrungen auf das Resultat bei Kupferanalysen bespreche, so ergibt sich ein wesentlich höherer Kupfergehalt und ein wesentlich niederer Sauerstoff-, Antimon- und Arsengehalt. Eine Zusammenstellung meiner Analyse von Mansfelder Kupfer I mit denen, die z. B. in Fischer's »Handbuch der chemischen Technologie« angeführt sind, II, wird dies deutlich machen.

Kupfer:	I	II
elektrolytisch in der Schale..	99·91	
als Sulfür mit Correcturen...	99·85	
	Mittel..	99·394—99·55
Silber: 0·012, 0·017.....	0·015	0·028— 0·030
Blei: (0·0012 als Sulfat), 0·0006,		
elektrolytisch	0·0006	0·048— 0·103
Eisen: 0·0057	0·0057	0·025— 0·132
Nickel+Cobalt: 0·0018, Nickel..	0·0012	0·239— 0·275
Cobalt elektrolytisch 0·0006.....	0·0006	
Antimon und Arsen geschätzt....	0·0002	
Schwefel, aus der Lösung des		
Kupfers gefällt	0·0014	
Sauerstoff: 0·052—0·067.....	0·060	
Metalle des unlöslichen Rück-		
standes zusammen	0·0007	
		99·9654

Die in demselben Handbuche angeführte Analyse von Pufahl ergab:

Kupfer	99·491
Sauerstoff	0·145
Blei	0·038
Eisen	0·001
Silber	0·031
Gold	—
Schwefel	—
Arsen	0·072
Antimon	Spur
Summe..	99·979

Ähnliche Unterschiede habe ich auch bei anderen Proben der besten Marken gefunden.

Die in Fresenius' »Anleitung zur quantitativen Analyse« abgedruckte Analyse eines Mansfelder Kupfers von Hampe kann, abgesehen von der Unrichtigkeit der Sauerstoff- und Kupferoxydulzahl, die beide nach dem früher Dargelegten viel zu hoch sind, durchaus nicht als Beispiel einer Analyse von Raffinadekupfer dienen, das Arsen beträgt 0·13%, das Antimon 0·09%! Solch ein Kupfer würde heutzutage bloss den Namen Rohkupfer beanspruchen können. In Folge dessen liessen sich auch die verschiedenen Zustände der Verunreinigungen leicht darstellen (angenommen, es wäre die Silbernitratmethode richtig). Geradezu unmöglich wird dies aber bei den von mir untersuchten Sorten, die ausser Silber, Eisen und Sauerstoff (in einem Falle auch Nickel) mehr oder weniger nur Spuren fremder Stoffe enthielten.

Da also die Silbernitratmethode für Raffinadekupfer unbrauchbar ist, die Auflösung in Salpetersäure und die Untersuchung des Rückstandes in Folge der lösenden Kraft der Säure über die Verbindungsform der meisten Verunreinigungen keinen Aufschluss gibt, so ist das Problem, die Constitution des Raffinadekupfers aufzuklären, noch immer nicht gelöst.