

Von der vorstehenden Arbeit ist eine mit einer historischen Einleitung versehene Separatausgabe unter dem Titel: Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehaltes der organischen Substanzen von F. Kopfer im Verlage dieser Zeitschrift erschienen. (S. die Anzeige im Inseratentheile).

R. F.

Ueber die Analyse der Reichs-Nickel- und -Bronzemünzen.

Von

E. Busse,

Assistenten am Laboratorium der polytechnischen Schule in Hannover.

Seit Einführung der neuen deutschen Reichswährung erhalten die Münzstätten die zur Ausprägung der Nickel- und Bronzemünzen dienenden Legierungen in Form von Münzplättchen. Es muss dann vor der Prägung durch Analyse von Durchschnittsproben jeder einzelnen Lieferung festgestellt werden, ob die Münzplättchen die verlangte Zusammensetzung haben, also ob die zu Nickelmünzen bestimmte Legierung 75 % Kupfer, 25 % Nickel, die zu Bronzemünzen dienende 95 % Kupfer, 4 % Zinn, 1 % Zink enthält. Eine Abweichung im Nickelgehalt von mehr als $\frac{1}{2}$ %, ein Gehalt von fremden Metallen von mehr als 1 % ist gesetzlich unzulässig, und hat die Zurückweisung der Lieferung zur Folge.

Als das Laboratorium der hiesigen königlichen polytechnischen Schule vor einigen Jahren mit diesen Analysen betraut wurde, habe ich einige der gebräuchlichsten Bestimmungs- und Trennungsmethoden der in Frage kommenden Metalle einer Prüfung unterworfen, um das in Bezug auf Zuverlässigkeit neben möglichster Zeit- und Raumersparniss beste Verfahren auszuwählen. Ich bemerke im Voraus, dass die anderweitig bevorzugte elektrolytische Abscheidung der Metalle hier schon wegen der beschränkten räumlichen Verhältnisse des Laboratoriums unanwendbar blieb.

Bestimmung des Kupfers.

Reines Kupfer wurde in der von Hampe*) beschriebenen Weise dargestellt, indem man käuflichen Kupfervitriol anhaltend mit frisch gefällttem

*) Zeitschr. für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 21, 218.

und ausgewaschenem Kupferoxydhydrat kochte und fünf Mal umkrystallisirte. 300 g des erhaltenen Salzes wurden in 1 l Wasser gelöst, mit 100 cc Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. versetzt und der Elektrolyse unterworfen, wobei der Strom vor der Entfärbung der Lösung unterbrochen wurde. Als Elektroden dienten anfangs Platinbleche, später Streifen, die aus dem zuerst erhaltenen Kupfer gewalzt waren. Das abgeschiedene Kupfer wurde mit Wasser ausgekocht, ausgewalzt, zerschnitten, zur Entfernung etwa anhaftenden Fettes und Eisens mit Natronlauge gekocht und mit Salpetersäure abgebeizt. Nach nochmaligem Auskochen mit Wasser wurde das Kupfer in Wasserstoff ausgeglüht, welcher durch alkalische Bleilösung und Silberlösung von Schwefel- und Arsenwasserstoff gereinigt und durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet war. Auf diese Weise gereinigter Wasserstoff wurde auch bei den späteren Bestimmungen der Metalle angewandt.

1. Bestimmung des Kupfers als Kupfersulfür nach vorausgegangener Fällung durch Schwefelwasserstoff.

Abgewogene Mengen Kupfer wurden in Salpetersäure gelöst, welche Lösung man nach Zusatz von 1 cc conc. Schwefelsäure zur Trockne verdampfte und mit 200 cc siedendem Wasser verdünnte. In die 80 bis 100° warme Lösung wurde Schwefelwasserstoff bis zum Ausfällen alles Kupfers und bis zum Erkalten der Lösung eingeleitet. In dieser von Mohr*) empfohlenen Weise, also warm, gefälltes Schwefelkupfer ist sehr dicht, setzt sich rasch ab und zeigt beim Abfiltriren und Auswaschen keine der unangenehmen, durch Oxydation bedingten Erscheinungen, welche man bei der Fällung aus kalten Lösungen beobachtet, selbst dann nicht, wenn das Auswaschen mit stundenlangen Unterbrechungen zu Ende geführt wird, und wenn das Kupfersulfid inzwischen auf unbedecktem Filter der Luft ausgesetzt bleibt. Das bei 100° getrocknete Schwefelkupfer wurde nach H. Rose's Methode mit Schwefel bestreut und im Wasserstoffstrome geglüht**).

0,4933 Cu gaben 0,6176 Cu₂S = 0,49306 Cu = 99,95 %,

0,4877 „ „ 0,6109 „ = 0,48769 „ = 99,99 %.

Der Wasserstoff lässt sich bei dieser Operation nicht durch Kohlensäure ersetzen.

*) Diese Zeitschrift 3, 490.

**) Bei den Berechnungen wurden folgende Atomgewichte angenommen: O 16; Cu 63,33; S 32; Ag 107,95; K 39,13; Ni 59; Sn 118.

0,5422 Cu gaben 0,67905 im Wasserstoffströme geglühtes Cu_2S
 $= 0,54201 \text{ Cu} = 99,97 \%$.

Als dieses mit Schwefel bestreut und im Kohlensäurestrom geglüht wurde, betrug das Gewicht

$$0,682 \text{ Cu}_2\text{S} = 0,54444 \text{ Cu} = 100,41 \%$$

Umgekehrt gaben 0,5757 Cu 0,7245 im Kohlensäurestrom geglühtes $\text{Cu}_2\text{S} = 0,57836 \text{ Cu} = 100,46 \%$ und bei nochmaligem Bestreuen mit Schwefel und Ausglühen im Wasserstoffstrome

$$0,7211 \text{ Cu}_2\text{S} = 0,57564 \text{ Cu} = 99,99 \%$$

Die Dissociation des Kupfersulfids erfolgt also im Kohlensäurestrom weniger leicht und vollständig als im Wasserstoffstrome.

Ulrici*) glüht das Schwefelkupfer in bedecktem Porzellantiegel, nimmt denselben von Zeit zu Zeit vom Feuer und lüftet ihn auf einige Secunden, um dann den Rückstand als ein Gemenge von Kupfersulfür und Kupferoxyd, also mit demselben Procentgehalt an Kupfer, wie Kupfersulfür, in Rechnung zu bringen. Nach meinen Erfahrungen erhält man hierbei ein Gemenge von Kupferoxyd, Kupferoxydul, Kupfersulfür und schwefelsaurem Salz, nach wechselnden Verhältnissen, dessen Gewicht keinen sicheren Schluss auf die Menge des in ihm enthaltenen Kupfers gestattet.

2. Bestimmung als Kupferrhodanür, oder als Kupfersulfür nach vorausgegangener Fällung als Rhodanür.

Die salpetersäurefreie Lösung des Kupfers wurde mit kalter wässriger schwefliger Säure vermischt und mit wenig überschüssigem Rhodankalium gefällt. Man liess den Niederschlag absitzen, wusch durch Decantiren mit kaltem Wasser, so lange das Abfliessende Silberlösung trübte, sammelte auf einem gewogenen Filter und trocknete 12 Stunden bei 105 bis 110° C.

$$0,4530 \text{ Cu gaben } 0,8667 \text{ Cu}_2\text{S}_2\text{Cy}_2 = 0,4525 \text{ Cu} = 99,86 \%$$

$$0,6560 \text{ „ „ } 1,2564 \text{ „ } = 0,6556 \text{ „ } = 99,97 \text{ „}$$

$$0,4000 \text{ „ „ } 0,7662 \text{ „ } = 0,3999 \text{ „ } = 99,98 \text{ „}$$

$$0,4424 \text{ „ „ } 0,8470 \text{ „ } = 0,4421 \text{ „ } = 99,92 \text{ „}$$

Man sieht, dass diese Bestimmungsmethode genaue Resultate liefert, namentlich dass das Kupferrhodanür unter diesen Umständen wasserfrei

*) Journ. f. prakt. Chemie 107, 110.

erhalten wird, entgegen einer von Fresenius an einem Orte*) seiner quantitativen Analyse wiedergegebenen Angabe.

Zieht man vor, das Kupferrhodanür in Kupfersulfür umzuwandeln und als solches zu wägen, oder will man das erhaltene Resultat in dieser Weise controliren, so verascht man das Filter für sich, schüttet hierauf das Kupferrhodanür in den Tiegel und röstet bis die Rhodanverbindung zerstört ist. Erst jetzt folgt das Bestreuen mit Schwefel und Glühen im Wasserstoffstrom in üblicher Weise. Verfährt man umgekehrt, so bildet sich beim Glühen des Rhodanürs mit Schwefel in Wasserstoff ein sehr schwer flüchtiges Sublimat, welches erst durch anhaltendes und starkes Glühen entfernt werden kann.**)

0,4282 Cu gaben 0,5362 Cu_2S = 0,4280 Cu oder 99,97 %

0,5606 „ „ 0,7015 „ = 0,5600 „ „ 99,90 „

0,4987 „ „ 0,6243 „ — 0,4983 „ „ 99,95 „

Kupferrhodanür ist in reinem und in angesäuertem Wasser von Lufttemperatur fast ganz unlöslich, aber löst sich in merklicher Menge in kochendem Wasser. Als eine etwa 5 g Kupfer entsprechende Menge frisch gefälltes und gewaschenes Kupferrhodanür 24 Stunden mit Wasser von 12° behandelt wurde, hinterliessen 500 cc des Filtrats nach dem Eindampfen einen nicht wägbaren Rückstand, der geglüht und in Salpetersäure gelöst, durch Schwefelwasserstoff kaum gebräunt wurde. Dieselbe Menge Kupferrhodanür wurde zwei Stunden mit Wasser gekocht. 500 cc des Filtrats hinterliessen jetzt nach dem Verdunsten einen Rückstand, welcher geglüht, mit Salpetersäure benetzt und nochmals geglüht, 0,0221 g wog. — Den lösenden Einfluss heissen Wassers zeigt auch folgender Versuch:

*) 6. Aufl. I, 187. Später (das. I, 335) erklärt Fr. das Trocknen des Kupferrhodanürs bei 100° für zulässig. — Ich bemerke dazu, dass die erstere Angabe auf Mittheilungen von Claus (welcher in dem bei 115° C. getrockneten Präparate 3,0% Wasser fand) und von Meitzendorff (welcher darin 1,54% Wasser angibt) beruht (L. Gmelin, Handb. d. Chem. 4, 472), während sich die letztere auf einen eigenen Versuch gründet, der durch Trocknen des Niederschlages bei 100° C. 99,66 statt 100% Kupfer lieferte. R. F.

**) Um die Zusammensetzung dieses Sublimats festzustellen, wurde eine grössere Menge dargestellt, indem ein Gemisch von Kupferrhodanür und Schwefel unter Ueberleiten von Wasserstoff in einem langen Glasrohr erhitzt wurde. Das Sublimat, nach einander mit Wasser, Weingeist und Schwefelkohlenstoff ausgekocht, ergab bei der Analyse: 19,91 C, 13,18 N, 2,41 H, 64,5 S. Da der Körper wegen seiner Unlöslichkeit keine sichere Reinigung gestattete, habe ich ihn nicht weiter untersucht.

0,4907 Cu heiss als $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{Cy}_2$ gefällt und nach dem Absitzen mit siedendem Wasser ausgewaschen, gaben 0,6128 $\text{Cu}_2\text{S} = 0,4891 \text{ Cu}$ oder 99,68 %.

Dagegen beeinträchtigt die Anwesenheit von viel freier Säure, Salpetersäure ausgenommen, die Genauigkeit der Bestimmung kaum.

0,4265 Cu mit 10 cc conc. Schwefelsäure in schwefelsaures Salz verwandelt, mit Rhodankalium gefällt, so dass das ganze Volum 100 cc betrug, gaben

$$0,5338 \text{ Cu}_2\text{S} = 0,4262 \text{ Cu} = 99,92 \%$$

0,5013 Cu bei Gegenwart von 10 cc conc. Salzsäure gefällt, gaben

$$0,627 \text{ Cu}_2\text{S} = 0,5005 \text{ Cu} = 99,83 \%$$

Die Wägung des Kupferrhodanürs lässt sich, falls man bekannte Mengen von Rhodankalium angewandt hat, auch durch eine maassanalytische Bestimmung des nicht ausgefallten Rhodankaliums nach Volhard's*) Methode ersetzen oder controliren. Vorläufige Versuche zeigten, dass die Benutzung des Eisenoxydsalzes als Indicator durch die Gegenwart schwefliger Säure in der Kälte kaum beeinträchtigt wird. Damit sich nicht schwefligsaures Silber ausscheide, muss die Lösung stark schwefelsauer sein.

Aus Rhodankalium, welches aus Weingeist umkrystallisirt und bei 100° getrocknet war, wurde eine Lösung hergestellt, 30,787 g Rhodankalium im Liter enthaltend und demnach 20,07 g Kupfer entsprechend.

25 cc wurden zu einer in beschriebener Weise vorbereiteten Lösung von 0,430 g Kupfer gesetzt und erhielt man durch Abfiltriren und Auswaschen des Rhodanürs 200 cc Filtrat. Von diesem Filtrat waren 44,1 cc erforderlich um in 5 cc Normalsilberlösung, der vorher Schwefelsäure und Eisenaun zugesetzt waren, die vom Eisenrhodanid herrührende Röthung bleibend hervorzurufen.

$$25 \text{ cc Rhodankalium entsprechen} \quad . \quad . \quad 0,50175$$

$$\text{Im Filtrat Rhodankalium entsprechend} \quad 0,07180$$

$$\text{Gefunden Kupfer} \quad . \quad . \quad 0,42995 \text{ oder } 99,98 \%$$

Durch Wägung des Niederschlags wurden erhalten

$$0,8242 \text{ Cu}_2\text{S}_2\text{Cy}_2 = 0,43023 \text{ Cu oder } 100,05 \%$$

$$0,5383 \text{ Cu}_2\text{S} = 0,42976 \text{ « « } 99,95 \%$$

Bei einem zweiten Versuche wurden angewandt 0,4753 Cu erhalten durch Wägung als $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{Cy}_2$: 0,47569 Cu oder 100,08 %

*) Journ. f. prakt. Chem. (2) 9, 217; diese Zeitschr. 13, 171 u. 242.

erhalten durch Wägung als $\text{Cu}_2\text{S} : 0,47510 \text{ Cu}$ oder 99,96 %
 erhalten durch Bestimmung des in das
 Filtrat übergegangenen Rhodankaliums : $0,47448 \ll \ll 99,80 \ll$

Bestimmung des Nickels.

Reines Nickel wurde in folgender Weise dargestellt:

Bestes käufliches Würfelnickel wurde in Salpetersäure gelöst und durch Eindampfen mit Schwefelsäure in Sulfat verwandelt. Die Lösung wurde durch Filtriren von Kieselsäure befreit und mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nachdem der Schwefelwasserstoff entfernt war, wurde ein Theil der Lösung mit Natronhydrat, ein zweiter Theil mit unterchlorigsaurem Natron gefällt und beide Niederschläge gut ausgewaschen. Die Nickellösung wurde dann so oft mit Theilen des Nickeloxydhydrats gekocht, bis dasselbe kein Eisen mehr aufnahm und darauf in gleicher Weise so lange mit Theilen des Nickelhyperoxydhydrats behandelt, bis in demselben kein Kobalt mehr nachzuweisen war. Die Lösung wurde zur Krystallisation verdunstet und die erhaltenen Krystalle noch zweimal umkrystallisirt. 200 g des so erhaltenen Salzes wurden zugleich mit 100 g schwefelsaurem Ammoniak in 1 l Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt und aus der klaren blauen Lösung das Nickel, in gleicher Weise wie beim Kupfer angegeben, durch den galvanischen Strom gefällt.

Das erhaltene Metall wurde in zerkleinertem Zustande mit Wasser ausgekocht, mit Salzsäure abgebeizt, wieder gewaschen und schliesslich im Wasserstoffstrome ausgeglüht.

Bei der Bestimmung des Nickels handelte es sich weniger darum, eine Auswahl zwischen verschiedenen Fällungsmethoden zu treffen, als die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen man durch Alkalien gefälltes Nickeloxydul rein und in einer dem angewandten Metall entsprechenden Menge erhält.

0,1595 Ni in Salpetersäure gelöst, wurden in einem Platintiegel verdunstet und über dem Gebläse geglüht. Nach je 5 Minuten wurde gewogen und das Gewicht bei der fünften Wägung constant gefunden. Es betrug $0,2027 \text{ Ni} \ominus = 0,1594 \text{ Ni}$ oder 99,98 %. Selbst zwölfstündiges Glühen des Oxyduls bei Luftzutritt bewirkte keine Gewichtszunahme, weder in diesem Falle, noch bei durch Alkalien gefälltem Nickeloxydul. Hiernach ist eine Reduction zu Metall überflüssig, falls beim Glühen eine partielle Reduction durch Kohle des Filters oder durch reducirende Gase vermieden wird.

Die Bestimmung des Nickels als Oxydul, nach vorausgegangener Fällung durch Alkalien, ist eine mit manchen Unbequemlichkeiten verbundene Operation, welche viel Aufmerksamkeit erfordert, jedoch in folgender Weise ausgeführt brauchbare Resultate liefert.

Man erhitzt 100 cc einer zehnprocentigen Natronlauge in einer Platinschale zum Sieden und giesst die nicht zu verdünnte und nicht über 2 g Schwefelsäurehydrat enthaltende Nickellösung hinzu. Nach einmaligem Aufkochen verdünnt man mit Wasser, erhitzt wieder zum Kochen, lässt absitzen und decantirt durch ein Filter. Der in der Schale verbliebene Niederschlag wird drei Mal mit je 200 cc Wasser ausgekocht, auf dem Filter gesammelt, getrocknet und geglüht. Das geglühte Nickeloxydul wird in einer Achatschale zerrieben, mit siedendem Wasser schwefelsäurefrei und alkalifrei gewaschen, getrocknet und geglüht.

- a) Schwefelsaure Lösung. 0,368 Ni gaben $0,4671 \text{ Ni} \Theta = 0,3675 \text{ Ni}$ oder 99,85 %.
- b) Salpetersaure Lösung. 0,4103 Ni gaben $0,5211 \text{ Ni} \Theta = 0,4099 \text{ Ni}$ oder 99,92 %.
- c) Schwefelsaure Lösung, Ammoniaksalz (2 g Rhodanammonium) enthaltend. 0,4200 Ni gaben $0,5325 \text{ Ni} \Theta = 0,4191 \text{ Ni}$ oder 99,89 %.

Unrichtige Resultate werden erhalten:

- 1) falls man weniger Natronlauge oder minder concentrirte anwendet und
- 2) wenn man zwar richtig fällt, aber das Auswaschen vor dem Glühen über den angegebenen Zeitpunkt hinaus, bis zum Verschwinden alles schwefelsauren Alkali's im Filtrat fortsetzt.

Zu 1. Verdünnte Natronlauge, beispielsweise solche mit 4 % $\text{Na}_2\Theta$, fällt aus der Lösung des schwefelsauren Nickeloxyduls neben Oxydulhydrat auch basisch schwefelsaures Salz, welches durch Waschen nicht oder nur sehr schwierig zerlegt wird. Hat man den Niederschlag mit siedendem Wasser bis zum Aufhören der alkalischen Reaction gewaschen, so ist sein Gewicht um vieles zu gross.

0,2266 Ni gaben 0,2942 geglühten Niederschlag, der als $\text{Ni} \Theta$ berechnet 0,2314 Ni oder 102,14 % entsprechen würde. Wird der geglühte und zerriebene Niederschlag jetzt nochmals ausgewaschen, so gehen Natron, Schwefelsäure und Nickeloxydul in Lösung, weil das in ihm enthaltene basisch schwefelsaure Salz unter Bildung von neutralem löslichem Salz zerlegt wird. In Folge davon erhält man jetzt zu wenig Rückstand.

Von obigen 0,2942 geglühten Niederschläge verblieben 0,2857 = 0,2247 Ni oder 99,16 %.

Zu 2. 0,3625 Ni wurden aus schwefelsaurer Lösung in der eben beschriebenen Weise mit Hilfe von zehnprocentiger Natronlauge gefällt. Der Niederschlag wurde acht Mal, jedesmal mit 200 cc Wasser ausgekocht, gesammelt, geglüht und gewogen. Er wog jetzt 0,4705 g, 0,3701 Ni entsprechend; nach dem Zerreiben und nochmaligen Auswaschen 0,4595 = 0,3614 Ni oder 99,79 %.

Die Waschwasser 1 bis 4 hielten Schwefelsäure und Natron, aber waren frei von Nickel; 5 bis 8 gaben keine Schwefelsäurereactionen, aber wurden durch Schwefelwasserstoff gebräunt. Bestimmter zeigte sich die Ursache des hier eingetretenen Verlustes, als 0,405 Nickel in salpetersaures Salz verwandelt und mit Natronlauge gefällt wurden. Man erhielt nach achtmaligem Auswaschen 0,5087 Ni $\ominus$ = 0,4001 Ni oder 98,8 %. Die fehlenden 4,9 mg Nickel fanden sich in den Waschwässern 5 bis 8 und zwar vorzugsweise in den beiden letzten, aus welchen Natronlauge Flocken Nickeloxydulhydrat schied. Auf diese Auflöslichkeit des Nickeloxydulhydrats in salzfreiem Wasser hat schon Finkener*) aufmerksam gemacht.

Das Nickelhyperoxydulhydrat, welches Alkalihydrate aus der kalten, mit überschüssigem Brom oder Chlor vermischten Nickellösung fallen, lässt sich zwar besser abfiltriren als das Oxydulhydrat, aber hängt sich so fest an die Wandungen der Schale, dass es kaum vollständig losgelöst werden kann. Bei anhaltendem Auskochen mit Wasser wird es in derselben Weise wie Oxydulhydrat in Wasser löslich. Hat man es mit siedendem Wasser ausgewaschen, so lange das Abfließende noch alkalisch reagirt, trocknet und glüht, so entzieht Wasser dem geglühten Rückstande auf's neue Alkali, welches vielleicht als nickelsaures Alkali vorhanden gewesen sein mag.

Trennung des Kupfers vom Nickel.

Nach den im Vorstehenden beschriebenen Erfahrungen liefern da, wo Kupfer allein vorhanden ist, die Fällung durch Schwefelwasserstoff und die durch Rhodankalium Resultate von gleicher Genauigkeit. Ist das Kupfer mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts an Nickel versetzt, wie in allen folgenden Fällen, so ist nur die letztere Methode ohne Umwege brauchbar, da in diesem Falle mit dem Schwefelkupfer in der Regel Schwefel-

*) Rose's Handbuch 6. Aufl. 2, 136.

nickel niedergerissen wird. Hierbei macht es kaum einen Unterschied, ob die Lösungen verdünnt oder concentrirt sind, und ob man sie heiss oder kalt fällt. Nur ein bestimmter grösserer Säuregehalt schützt das Nickel vor dem Mitgefälltwerden durch Schwefelwasserstoff. — Die zum Lösen angewandte Salpetersäure zeigte 1,18 spec. Gew. Sie wurde bei den Versuchen 9 bis 13 vor der Fällung durch die angegebenen Mengen Schwefelsäure ausgetrieben.

Mit $\frac{1}{4}$ Nickel versetztes Kupfer.

Fällungen durch Schwefelwasserstoff.

Nr.	Ange- wandtes Cu	Ange- wandte Säure	Gesamt- volum	Tempe- ratur	Erhalten Cu ₂ S	Berech- netes Cu	Procente
		Salpeter- säure					
1	0,6410	10 cc	200 cc	15°	0,8088	0,6457	100,73
2	0,7722	" "	200 "	100°	0,9749	0,7782	100,86
3	0,7077	" "	400 "	15°	0,8898	0,7102	100,34
4	0,7657	" "	400 "	100°	0,9625	0,7683	100,35
5	0,6787	15 "	200 "	100°	0,8535	0,6813	100,38
6	0,6751	20 "	400 "	15°	0,8478	0,6768	100,25
7	0,7026	30 "	400 "	15°	0,8824	0,7044	100,25
8	0,7348	30 "	400 "	15°	0,9215	0,7356	100,11
		Concentr. Schwefel- säure					
9	0,6893	1 cc	200 "	15°	0,8838	0,7056	102,37
10	0,6635	1 "	200 "	100°	0,8467	0,6759	101,87
11	0,6180	1 "	400 "	100°	0,7804	0,6230	100,80
12	0,6441	2 "	200 "	100°	0,8087	0,6456	100,22
13	0,7000	3 "	200 "	100°	0,8779	0,7008	100,11

Das Kupfersulfür von je drei bis 4 ähnlich ausgeführten, zu hoch ausgefallenen Bestimmungen wurde vereinigt und in Salpetersäure gelöst. Nach dem Austreiben der Salpetersäure durch Schwefelsäure fällte man mit Rhodankalium und konnte jetzt im Filtrat das Nickel nachweisen, welches in einigen Fällen gewogen wurde, und dessen Menge dem bei der Kupferbestimmung erhaltenen Ueberschuss entsprach.

Somit wird man entweder einen sehr grossen, bei den späteren Bestimmungen störenden Ueberschuss an Säure anwenden, oder diese Methode durch die Fällung des Kupfers mit Hilfe von Rhodankalium ersetzen müssen. Letzteres ist umsomehr vorzuziehen, als das gefällte Kupferrhodanür auch bei Gegenwart von Zink, Eisen und Arsen von diesen Metallen völlig frei ist.

Gewogene Mengen Kupfer und Nickel, zusammen nicht über 1 g betragend, wurden in 10 cc Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. gelöst. Die Lösung wurde nach Zusatz von 1 cc conc. Schwefelsäure verdampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit 50 cc wässriger schwefliger Säure und mit 2 g Rhodankalium versetzt. Man filtrirte das Kupfer-rhodanür nach 12 Stunden ab, verdampfte das Filtrat, um die durch Zersetzung der Rhodanverbindungen entstehenden Abscheidungen zu oxydiren, unter Zusatz von 10 cc Salpetersäure und fällte das Nickel in der oben beschriebenen Weise.

Angewandt:

$$1) 0,6965 \text{ Cu} + 0,2222 \text{ Ni}$$

$$2) 0,6441 \text{ «} + 0,2027 \text{ «}$$

Erhalten:

Nr.	$\text{Cu}_2 \text{ S}_2 \text{ Cy}_2$	berechn. Cu	$\text{Cu}_2 \text{ S}$	berechn. Cu	Mittel in Proc.	Ni Θ	berechn. Ni	in Proc.
1	1,3336	0,6961	0,8724	0,6964	99,98	0,2821	0,2219	99,88
2	1,2340	0,6441	0,8065	0,6438	99,96	0,2577	0,2028	100,04

In derselben Weise wurden die Münzlegirungen analysirt, nur musste bei denselben auf fremde Beimengungen Rücksicht genommen werden. Beim Auflösen derselben in Salpetersäure sieht man nicht selten schwarze Flitterchen auf der Flüssigkeit schwimmen; dieselben sind Schwefelnickel und lösen sich erst nach längerem Erhitzen, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Salzsäure. Ist die Menge des Schwefels bestimmbar, so geschieht dieses passend in einer besonderen grösseren Probe in Form von schwefelsaurem Baryt. Von fremden Metallen würde sich Blei beim Abdampfen der Lösung mit Schwefelsäure zeigen; Arsen, welches nicht durch Rhodankalium gefällt wird, würde aus dem von schwefliger Säure befreiten Filtrat durch Schwefelwasserstoff gefällt und als Schwefelarsen auf einem gewogenen Filter bestimmt werden. Zink würde in dem alkalischen Filtrat vom Nickeloxydulhydrat durch Schwefelwasserstoff nachzuweisen sein. Ein regelmässiger Bestandtheil der Legirungen ist Eisen. Es bleibt dem Nickeloxydul beigemengt und kann durch zweimaliges Lösen und Wiederausfällen mit Ammoniak getrennt und als Eisenoxyd bestimmt werden.

Bestimmung des Zinns bei Gegenwart von Kupfer.

Die Bestimmung des Zinns als Zinnoxid nach vorheriger Abscheidung mittelst Salpetersäure ist eine so bequeme, dass man ihr, zumal da wo es sich um Legirungen handelt, den Vorzug geben wird. Bei Gegenwart von Kupfer gelingt es jedoch nicht immer, ein von Kupfer völlig freies Zinnoxid zu erhalten; es ist dazu eine Salpetersäure von bestimmter Concentration und ein gewisser Ueberschuss derselben nöthig.

Vier Proben einer 4 % Zinn enthaltenden Bronze wurden mit je 5 cc Wasser und nach einander mit wechselnden Mengen Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. versetzt. Nachdem die Einwirkung vorüber, wurde einige Zeit erhitzt, darauf mit je 50 cc siedenden Wassers verdünnt, absetzen gelassen und das Zinnoxid nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser gewogen.

Erhalten wurden:

Nr.	Angewandte Substanz	Säure	Wasser	Sn Θ_2	berechnetes Sn	in Proc.
1	1,0060	4 cc	5 cc	0,0531	0,04170	4,14
2	0,9970	5 "	" "	0,0520	0,04091	4,09
3	0,9991	6 "	" "	0,0511	0,04012	4,01
4	0,9965	6,5 "	" "	0,0507	0,03988	4,00

Das Zinnoxid der beiden Proben 3 und 4 war weiss und enthielt kaum Spuren von Kupfer.

Andere vier Proben mit je 6 cc Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und wechselnden Mengen Wasser versetzt ergaben:

Nr.	Angewandte Substanz	Säure	Wasser	Sn Θ_2	berechnetes Sn	in Proc.
1	1,0000	6 cc	3 cc	0,0508	0,03997	4,00
2	1,0054	" "	4 "	0,0511	0,04020	3,99
3	1,0051	" "	5 "	0,0520	0,04091	4,07
4	1,0010	" "	6 "	0,0525	0,04130	4,13

Die Proben 1 und 2 waren weiss und enthielten nur noch Spuren von Kupfer.

Man ersieht aus diesen Versuchen, dass es möglich ist ein von Kupfer so gut wie vollständig freies Zinnoxid zu erhalten, wenn man zur Auflösung von etwa 1 g der Legirung ein Gemenge von 6 cc conc. Salpetersäure und 3 cc Wasser anwendet und wie oben verfährt. Die

Anwendung siedenden Wassers zum Verdünnen ist wesentlich, da hierdurch ein Dichterwerden und ein rascheres Absitzen des Zinnoxys erzielt wird.

Analyse der Bronzemünzen.

Nachdem im Vorstehenden die Bestimmung des Zinns und Kupfers besprochen und nachdem zur Trennung des Kupfers vom Zink ebenfalls die Methode mit Rhodankalium als die geeignetste erkannt war, würde hier nur noch die Bestimmung des Zinks zu erwähnen sein. Dasselbe wurde als Schwefelzink abgeschieden und nach dem Auswaschen und Trocknen mit Schwefel im Wasserstoffstrom geglüht und gewogen. Einige Schwierigkeit macht das Auswaschen des Schwefelzinks, welches umgangen werden kann, wenn man statt des Rhodankaliums, Rhodanammonium zum Fällen des Kupfers anwendet; man hat dann nur flüchtige Verbindungen in den Flüssigkeiten.

Das Verfahren bei der Analyse der Bronzemünzen sei hier noch einmal kurz zusammengefasst:

Etwa 1 g der zerschnittenen Legirung wird in einem Bechergläschen mit 6 cc Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. übergossen, dann langsam 3 cc Wasser zufließen gelassen und rasch verdeckt. In dem Maasse, wie sich das Wasser mit der Säure mischt, erfolgt die Lösung. Nachdem sie beendet, wird zum Sieden erhitzt und darauf mit 50 cc siedenden Wassers verdünnt. Nach völligem Absitzen wird das Zinnoxid mit siedendem Wasser ausgewaschen und gewogen. Zur Austreibung der Salpetersäure wird das Filtrat mit 2 g conc. Schwefelsäure verdampft und das Kupfer unter Zusatz von schwefliger Säure mit einer Lösung von 2 g Rhodanammonium gefällt. Das Kupferrhodanür wird nach dem Absitzen, Auswaschen und Trocknen als solches oder als Schwefelkupfer gewogen. Das Filtrat wird unter Zusatz von etwas Salpetersäure eingengt, mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, und im Fall sich Eisenoxyd abscheidet, dieses abfiltrirt und gewogen. Die ammoniakalische Zinklösung wird mit nicht zu viel Schwefelammonium gefällt, das Schwefelzink nach völligem Absitzen abfiltrirt, getrocknet und nach dem Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrome gewogen. Von fremden Metallen finden sich ausser Eisen zuweilen Blei und Spuren Arsen. Blei wird nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure zurückbleiben. Arsen müsste in einer besonderen grösseren Probe bestimmt werden, da es zum Theil mit dem Zinnoxid abgeschieden wird.

Hannover, Juni 1877.