Die Ausführung der Bestimmung gestaltet sich wie folgt: Von der zu untersuchenden, fein gepulverten Substanz, die durch ein 200 Maschen-sieb getrieben worden ist, werden etwa 0,5 g in einem Becherglase mit 50 ccm einer 5%igen Silbernitratlösung behandelt, die man nach und nach unter heftigem Umrühren zugibt. Man lässt das bedeckte Becherglas etwa 3 Stdn. auf dem Dampfbad stehen und rührt von Zeit zu Zeit gut um. Hierauf filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn durch Dekantation aus, bis das Filtrat mit Salzsäure keine Reaktion mehr gibt. Der Niederschlag wird in das Becherglas zurückgebracht und 2—3 mal bei etwa 70° mit 40—50 ccm einer 6%igen Ferrinitratlösung behandelt. Man filtriert unter Benutzung eines Heisswassertrichters ab und wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus, gibt zu dem Filtrat Salpetersäure, bis es farblos geworden, fällt das Silber als Silberchlorid und bringt es zur Wägung. Der Rückstand wird verascht und mit Salpetersäure behandelt. In der so erhaltenen Lösung wird das Silber gleichfalls als Chlorid bestimmt. Dem in der Ferrinitratlösung gefundenen Gehalt an metallischem Silber entspricht der Gehalt an Kuprosulfid ($2\text{Ag}:\text{Cu}_2\text{S}$); von der Silbermenge, welche in dem in Ferrinitrat unlöslichen Rückstand ermittelt worden ist, zieht man zunächst so viel Silber ab, als in der Ferrinitratlösung gefunden worden ist: der Rest entspricht dem vorhandenen Kuprisulfid ($2\text{Ag}:\text{CuS}$). Posnjak hat seine Methode an einer Reihe von Gemischen der beiden Sulfide geprüft und gefunden, dass die Resultate recht befriedigend sind. Die ermittelten Werte sind auf 1,5% genau.

R. Fresenius.

Zur Bestimmung des Kupfers im Handelssulfat hat A. Cavazzi¹⁾ schon im Jahre 1902 eine Methode angegeben, auf die er jetzt erneut hinweist²⁾. Nach seinem Vorschlag löst man 2 g des zu untersuchenden gepulverten Sulfats in 5 ccm siedendem Wasser, filtriert wenn nötig, wäscht mehrmals nach und bringt das Filtrat auf 25 ccm. Hierauf gibt man 12 Tropfen verd. Schwefelsäure (5 Vol. konz. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 95$ Vol. H_2O) hinzu und 10 ccm einer 40%igen Natriumhypophosphitlösung und erhitzt im siedenden Wasserbade, wobei das Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt wird. Die Flüssigkeit trübt sich, wird zunächst grau, dann gelb, es entwickelt sich Wasserstoff, metallisches Kupfer scheidet sich schwammig aus. Nachdem man 20 Minuten lang erhitzt hat, neutralisiert man die Lösung vorsichtig mit 10%iger Natriumkarbonatlösung, setzt das Erhitzen noch 10 Minuten lang fort, filtriert das ausgeschiedene Kupfer ab, wäscht es mit siedendem Wasser, zunächst durch Dekantation, aus, dann 3—4 mal mit abs. Alkohol. Man trocknet bei 100°, bringt den Niederschlag in einem Porzellanschiffchen in ein Glasrohr, verascht, glüht im Wasserstoffstrom, lässt in ihm erkalten und wägt. Die Gegenwart der Sulfate von Kalzium, Magnesium, Aluminium, Kobalt und

¹⁾ Rend. della R. Accad. di Scienze di Bologna 1902. — ²⁾ Gazz. chim. ital. 41, 374 (1911), durch Chem. Zentrbl. 83, I, 854 (1912); Boll. Chim. Farm. 51, 437 (1912), durch Chem. Zentrbl. 83, II, 1699 (1912).

Nickel, Zink, sowie Ferrisulfat stören nicht, dagegen fällt bei Anwesenheit von Arsen das Ergebnis zu hoch aus. Chloride und Nitrate werden in Sulfate übergeführt.

R. Fresenius.

Die Bestimmung des in Erzen in Form oxydischer Mineralien neben Sulfid vorhandenen Kupfers, die für den Metallurgen von Bedeutung ist, stützt sich auf die Tatsache, dass die oxydischen Kupferminerale in mehreren Lösungsmitteln löslich sind, die sulfidische Kupferminerale nicht angreifen. Als Lösungsmittel kommen zur Anwendung: 1. 5%ige Schwefelsäure (Behandlung in der Kälte), 2. eine 5%ige Lösung von Ammoniak oder von Ammoniak und Ammoniumkarbonat, 3. eine alkalische Natriumtartratlösung, die 100 g NaOH und 50 g Tartrat in 1 l enthält (Behandlung in der Wärme).

C. E. van Barneveld und E. S. Leaver¹⁾ haben neuerdings vergleichende Versuche mit den verschiedenen Lösungsmitteln angestellt und die Fehlerquellen aufgedeckt, die Differenzen verursachen können. Sie ziehen den genannten Reagenzien das Schwefeldioxyd vor, das Kupfersulfide auch bei fein gepulverten Erzen und bei sehr langer Einwirkungsdauer nicht löst. Die Arbeitsweise, die sich bei den Versuchen von van Barneveld und Leaver bewährt hat, gebe ich kurz wieder. Die Erzprobe wird durch ein 100 oder 150 Maschensieb getrieben. 2 g Erz schüttelt man mit 100 ccm einer 3%igen Schwefeldioxydlösung in einer Flasche $\frac{1}{2}$ —2 Stdn., filtriert dann ab und wäscht den Rückstand mit Schwefeldioxydlösung aus. Bei diesem Behandeln mit Schwefeldioxyd gehen alle Oxyde, Karbonate und Silikate des Kupfers in Lösung. Nach Zugabe von 5—10 ccm HNO_3 dampft man das Filtrat auf 20 ccm ein, verdünnt auf 150 ccm und bestimmt in der Lösung das Kupfer auf elektroanalytischem Wege. Den Rückstand, der die ungelösten Sulfide des Kupfers enthält, erhitzt man mit 5 ccm H_2SO_4 und 10 ccm HNO_3 und bringt dadurch das in Form von Sulfiden vorhandene Kupfer in Lösung, erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen, lässt erkalten, gibt 5 ccm HNO_3 zu, verdünnt auf 150 ccm und bestimmt das in der Lösung enthaltene Kupfer gleichfalls elektroanalytisch.

R. Fresenius.

Untersuchung von Legierungen. Kupfer-Zinnlegierungen schliesst W. Gemmel²⁾ nicht wie noch vielfach üblich mit Salpetersäure allein auf, weil das auf diese Weise erhaltene Zinnoxyd immer noch eine gewisse Menge der übrigen anwesenden Metalle als Verunreinigung zurückhält. Er entfernt auch das Zinn nicht vor der elektrolytischen Ausfällung des Kupfers und erhält letzteres nach seiner Arbeitsweise trotzdem vollkommen frei von Zinn.

Nach dem Verf. löst man 2 g der Legierung in einem Gemisch von 10 ccm Salpetersäure D. 1,42 und 10 ccm Schwefelsäure D. 1,84 und 30 ccm destilliertem Wasser. Es erfolgt heftige Einwirkung und voll-

¹⁾ Eng. Min. Journ. **105**, 552 (1918), durch Ztschrft. f. angew. Chem. **31**, II, 345 (1918). — ²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **32**, 581 (1913).