Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber die Bestimmung der im Werkkupfer enthaltenen fremden Elemente.

Von

R. Fresenius.

In seiner ausgezeichneten Arbeit »Beiträge zur Metallurgie des Kupfers« *) hat W. Hampe einen analytischen Gang zur Bestimmung der im Werkkupfer enthaltenen fremden Metalle angegeben, welcher seinem Zwecke sehr gut entspricht. Da derselbe aber das Kupfer elektrolytisch abzuscheiden vorschreibt und zwar in Mengen von 2 mal 25 g, also zusammen von 50 g, und da zur Ausfällung von 25 g Kupfer die 72 stündige Einwirkung eines Stromes erforderlich ist, welcher mit ziemlicher Constanz aus verdünnter Schwefelsäure (1 : 12) in 30 Minuten etwa 130 cc Knallgas entwickelt, so ersieht man leicht, dass von der Hampe'schen Methode nur in solchen Laboratorien Gebrauch gemacht werden kann, in welchen derartige elektrolytische Ausfällungen häufig vorgenommen werden und die in Folge dessen vollkommen darauf eingerichtet sind.

Der im Folgenden zu beschreibende Gang sieht von solchen Voraussetzungen ab und lässt den Zweck mit Zuhilfenahme eines mehr oder weniger neuen Principes erreichen, welches das kaum durchführbare wiederholte Auswaschen grosser Mengen von Schwefelkupfer nicht verlangt; es dürfte daher die Mittheilung desselben Manchem willkommen sein.

1. Man behandelt 100 g des sorgfältig gereinigten Kupfers mit einer zur Auflösung genügenden Menge vollkommen reiner Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. — bei Kupferspänen unter Zusatz von Wasser — bis auch in der Wärme keine weitere Einwirkung mehr erfolgt, verdünnt mit Wasser, filtrirt und wäscht den ungelöst gebliebenen Rückstand aus. Das Filtrat sammelt man in einem gewogenen, zwei Liter fassenden Messkolben.

2. Den Niederschlag spritzt man in eine Porzellanschale ab, fügt die Asche des Filters hinzu, verdampft zur Trockne, bringt in einen

*) Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 27, 205; — im Auszug: Diese Zeitschrift 13, 176.

Porzellantiegel, reibt anhaftende Theilchen mit etwas kohlensaurem Natron ab, bringt dies ebenfalls in den Tiegel, fügt Schwefelleber zu, schmelzt bei Luftabschluss, behandelt nach dem Erkalten mit Wasser, filtrirt die gelbe Lösung von dem schwarzen Rückstand ab und wäscht diesen aus.

3. Den in 2 erhaltenen schwarzen Rückstand erhitzt man sammt dem Filterchen mit mässig verdünnter Salpetersäure, filtrirt, wäscht aus, verbrennt das Filterchen, erhitzt die Asche mit Salpetersäure, verdünnt, filtrirt, vereinigt das Filtrat mit der erst erhaltenen Lösung, äschert das Filter ein und hebt die Filterasche, welche einen Theil des Goldes enthalten kann, auf. Die Lösung aber versetzt man mit ein wenig Salzsäure. Entsteht ein Niederschlag von Chlorsilber, so lässt man absetzen, filtrirt und führt das Chlorsilber zum Behufe der Wägung in Silber über, welches schliesslich auf seine Reinheit zu prüfen ist. Die klar gebliebene oder vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung verdampft man mit Schwefelsäure zur Abscheidung des Bleies, fällt aus dem Filtrat das Wismuth, wenn solches vorhanden, mit Schwefelwasserstoff und aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit etwa hier vorhandene Metalle der vierten Gruppe mit Schwefelammonium.

4. Die in 2 erhaltene Schwefelleberlösung fällt man mit Salzsäure, filtrirt, behandelt den viel beigemischten Schwefel enthaltenden Niederschlag sammt dem Filter mit Brom enthaltender Salzsäure, bis alles Lösliche gelöst ist, filtrirt, wäscht aus, entfernt das vorhandene freie Brom mittelst Ammoniaks, säuert mit Salzsäure an, fällt bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff, filtrirt die Schwefelmetalle ab, löst sie in schwach gelbem Schwefelammonium, filtrirt, verdampft die Lösung in einem Porzellantiegel zur Trockne, oxydirt den Rückstand vorsichtig mit rauchender Salpetersäure, verdampft zur Trockne, fügt Natronhydrat und eine geringe Menge salpetersauren Natrons zu, schmelzt und bewirkt die Trennung des Antimons, Zinns und Arsens, falls solche sämmtlich hier vorhanden sind, nach der Methode von H. Rose.*) Die Filterchen, durch welche man die Lösung der Schwefelmetalle in Schwefelammonium und die durch Salzsäure und Weinsteinssäure bewirkte Lösung des antimonsauren Natrons filtrirt hat, äschert man nach dem Auswaschen ein und behandelt die Asche, zu der man auch die oben

*) Dessen Handbuch der analyt. Chemie, 6. Aufl. v. R. Finkener, Bd. II. S. 303; — meine Anleit. zur quant. Analyse, 6. Aufl. Bd. I. S. 634 (201).

aufbewahrte gibt, mit Königswasser. Man verdünnt, filtrirt, dampft mit Salzsäure ein, um die Salpetersäure zu verjagen und fällt aus der auf einen kleinen Rest eingedampften Flüssigkeit das Gold durch Eisenchlorür.

Ist Zinn nicht vorhanden, so trennt man in der durch Brom-Salzsäure erhaltenen Lösung — nach Entfernung des freien Broms durch Ammoniak — Antimon und Arsen besser nach der Methode von Bunsen*), muss aber dann die gewogenen Schwefelmetalle noch auf Gold prüfen.

5. 17 der in 1 erhaltenen Flüssigkeit, entsprechend 50 g Kupfer, versetzt man mit vier Tropfen Salzsäure. Entsteht hierdurch Trübung oder Niederschlag von Chlorsilber, so lässt man in der Wärme absetzen, fügt einen weiteren Tropfen Salzsäure zu und beobachtet, ob alles Silber ausgefällt ist. Entsteht noch eine Trübung, so müssten noch ein paar Tropfen Salzsäure zugefügt werden; ein irgend erheblicher Ueberschuss derselben ist aber zu vermeiden. Das Chlorsilber führt man zum Behufe der Wägung am besten in metallisches Silber über. Die gefundene Menge verdoppelt und zu der in 3 erhaltenen addirt, liefert das Silber in Procenten.

6. Die in 5 erhaltene, durch Salzsäure klar gebliebene oder vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung bringt man in eine Porzellanschale, fügt vorsichtig 85 g reine concentrirte Schwefelsäure zu, welche man zuvor mit Wasser verdünnt hat, verdampft bis alle Salpetersäure entwichen ist, fügt Wasser zu, erwärmt bis alles schwefelsaure Kupferoxyd sich gelöst hat, filtrirt die Flüssigkeit in einen 2 l fassenden Messkolben, wäscht das ungelöst gebliebene schwefelsaure Bleioxyd erst mit Schwefelsäure enthaltendem Wasser, dann mit (besonders aufzufangendem) Weingeist aus, wägt es und prüft es auf seine Reinheit, indem man es mit einer etwas freies Ammoniak enthaltenden Lösung von essigsaurem Ammon kocht. Bliebe auch bei wiederholtem Auskochen damit ein unlöslicher Rückstand, so wäre derselbe vom schwefelsauren Bleioxyd abzuziehen und weiter zu prüfen.

7. Die in 6 erhaltene, vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Lösung bringt man auf 2 l, mischt, bringt in 4 Kochflaschen von etwa $1\frac{1}{2}$ l Inhalt je $\frac{1}{2}$ l**) der Lösung, verdünnt den Inhalt jeder Koch-

*) Diese Zeitschrift 18, 264.

**) Der Grund, weshalb ich die in jede Kochflasche kommende Flüssigkeit zu messen rathe, ist der, dass beim Verunglücken des Inhaltes einer Kochflasche nicht die ganze Arbeit verloren ist.

flasche mit etwa $\frac{1}{2}$ l Wasser, bringt in jede der vier Kochflaschen 50 cc Salzsäure von 1,12 spec. Gew., erwärmt auf etwa 70° C. und fällt das Kupfer etc. mit Schwefelwasserstoff. Den Inhalt der vier Kochflaschen bringt man nach dem Erkalten in eine gewogene, etwa 6 l haltende Flasche mit Glasstopfen, spült die Kochflaschen wiederholt mit Schwefelwasserstoffwasser nach, so dass deren Inhalt vollständig in die grosse Flasche gelangt, mischt genau und wägt die Flasche. Zieht man von dem Gesamtgewicht das der leeren Flasche und das des Schwefelkupfers, dessen Menge man aus der des Kupfers berechnet, ab, so erhält man das Gewicht der in der Flasche vorhandenen Lösung. Nach dem Absitzen zieht man die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit so weit als möglich ab, wägt die Flasche mit dem Niederschlage und dem Reste der Lösung und erfährt so die Menge der abgezogenen Flüssigkeit. Man filtrirt dieselbe, verdampft sie in einer Porzellanschale, bis die Schwefelsäure zum bei weitem grössten Theil entwichen ist, erhitzt zuletzt mit etwas Salpetersäure, versetzt mit Ammon, filtrirt, löst den Niederschlag in Salzsäure, fällt wieder mit Ammon und bestimmt in dem Niederschlag etwa vorhandenes Eisen am besten in der Art, dass man dasselbe erst aus mit Weinsteinsäure und Ammon versetzter Lösung mittelst Schwefelammoniums fällt und dann das Schwefeleisen in gewohnter Art in Eisenoxyd überführt. Aus dem Filtrate fällt man nach Zusatz von essigsauerm Ammon und nach dem Ansäuern mit Essigsäure Nickel, Kobalt und Zink, wenn diese Metalle vorhanden. Dieselben sind wie üblich zu bestimmen und zu trennen. Die erhaltenen Mengen Eisen, Nickel, Kobalt und Zink sind schliesslich, da sie nur aus einem Theil der Lösung stammen, vom Theil auf's Ganze zu berechnen.

8. Zu dem Niederschlage sammt dem Reste der Lösung, welche in der grossen Flasche geblieben sind, setzt man Kali- oder Natronlauge, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, dann eine etwas Zweifach-Schwefelalkalimetall enthaltende Lösung von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium in genügender Menge, so dass sicher alles Schwefelantimon und Schwefelarsen gelöst werden kann, und erwärmt längere Zeit gelinde. Man verdünnt alsdann mit Wasser stark, mischt, wägt, hebt die Flüssigkeit so weit als möglich ab, wägt die Flasche mit dem Niederschlag und dem Reste der Lösung und erfährt so wieder die Menge der abgehobenen Flüssigkeit. Man filtrirt dieselbe, säuert sie mit Salzsäure an und lässt absitzen. Aus der in 7 gegebenen Darlegung folgt,

dass man die Kupfermenge leicht berechnen kann, von welcher die aus der Schwefelalkalimetall enthaltenden Lösung gefällten Schwefelmetalle der sechsten Gruppe stammen. Da dieselben mit viel überschüssigem Schwefel gemengt sind, filtrirt man den Niederschlag nach dem Absitzen, wäscht ihn aus, behandelt ihn noch feucht mit Brom enthaltender Salzsäure, verdünnt, filtrirt, versetzt mit Ammon, bis die Lösung farblos geworden, dann nach längerem gelindem Erwärmen mit Salzsäure. Aus der klaren Lösung fällt man jetzt die Metalle der sechsten Gruppe mit Schwefelwasserstoff und trennt sie wie in 4 angegeben. Die erhaltenen Mengen sind vom Theil auf's Ganze zu berechnen.

9. Den in 8 von der die Hauptmenge der Schwefelalkalimetalle enthaltenden Flüssigkeit getrennten Niederschlag von Schwefelkupfer bringt man jetzt auf das Filter, durch welches man die Flüssigkeit filtrirt hat, wäscht ihn mit Schwefelkalium oder Schwefelnatrium enthaltendem Wasser aus, löst ihn dann in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure, filtrirt, verdampft die Lösung unter Zusatz überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt die Salzmasse mit Wasser auf und filtrirt. Den unlöslichen Rückstand, in welchem alles Wismuth als basisches Chlorwismuth enthalten ist, löst man in Salzsäure, fügt Kalilauge zu bis die Flüssigkeit alkalisch ist, dann Cyankalium in einigem Ueberschuss und Schwefelkalium. Es scheidet sich das Wismuth als Schwefelwismuth aus, während das noch beigemischte Kupfer gelöst bleibt. Da das Schwefelwismuth etwas Schwefelnickel enthalten kann, löst man es in Salpetersäure, fällt die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff und bestimmt das nun reine Schwefelwismuth entweder als solches, oder indem man es in Wismuthoxyd überführt.

10. 400 cc der in 1 erhaltenen Lösung, entsprechend 20 g Kupfer, versetzt man mit Ammon, bis der grösste Theil der freien Salpetersäure abgestumpft ist, dann mit einigen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Baryt und lässt längere Zeit an einem warmen Orte stehen. Enthält das Kupfer irgend erhebliche Spuren von schwefliger Säure (als solche ist etwa vorhandener Schwefel im Werkkupfer enthalten, Hampe*), so entsteht ein geringer Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, welcher abzufiltriren und zu bestimmen ist. Sehr geringe Mengen schwefliger Säure lassen sich aber auf diese Weise nicht entdecken, weil schwefelsaurer Baryt in der Lösung des salpetersauren Kupferoxyds

*) Diese Zeitschrift 13, 222.

nicht ganz unlöslich ist. Zur Ermittlung sehr geringer Mengen muss man daher das Kupfer nach Hampe *) im Chlorstrome behandeln. Ich erinnere daran, dass man bei Herstellung des Apparates die Verwendung vulkanisirten Kautschuks ganz und gar ausschliessen muss.

11. 400 cc der in 1 erhaltenen Lösung, entsprechend 20 g Kupfer, verdampft man wiederholt mit Salzsäure, um die Salpetersäure zu entfernen, verdünnt mit etwa 1200 cc Wasser, fällt bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff, bringt das Ganze in eine gewogene, etwa 2 l fassende Flasche, spült nach, mischt und wägt. Man lässt absitzen, zieht so viel als möglich von der überstehenden Flüssigkeit ab, wägt die Flasche mit dem Niederschlage und dem Reste der Lösung und erfährt so, welcher Kupfermenge die abgehobene Flüssigkeit entspricht (vergl. 7). Man filtrirt diese, dampft dieselbe unter wiederholtem Zusatz von Salpetersäure auf einen kleinen Rest ein und bestimmt etwa darin enthaltene, aus einem Phosphorgehalt des Kupfers stammende Phosphorsäure mittelst Molybdänlösung wie üblich.

12. In Betreff der Bestimmung des im Werkkupfer enthaltenen Sauerstoffs, sowie der Ermittlung der Verbindungsformen, in welchen die fremden Elemente im Werkkupfer enthalten sind, verweise ich auf die von Hampe (a. a. O.) angegebenen Methoden.

Zur Bestimmung des Kalis als Kaliumplatinchlorid.

Von

R. Fresenius.

Die nachfolgende Mittheilung ist kein Beitrag zu der in den letzten Jahren viel erörterten Frage, in welcher Weise man das Kali am genauesten als Kaliumplatinchlorid bestimmt, sondern sie bezieht sich darauf, welches Verhältniss zwischen Kaliumplatinchlorid und Chlorkalium man nach der neuen Bestimmung des Platinäquivalentes durch Seubert **) bei Analysen zu Grunde zu legen hat. Ich bin zu der Mittheilung durch eine directe Anfrage von Seiten einer der grossen Chlorkalium-Fabriken in Leopoldshall-Stassfurt veranlasst, und man erkennt auf den ersten Blick, dass die Entscheidung der Frage von der allergrössten Bedeutung für die Kalisalz-Fabriken ist.

*) Diese Zeitschrift **13**, 223.

) Annal. d. Chem. **207, 1. — Diese Zeitschr. **21**, 155.