nachstehende Mittheilungen gemacht, welche das hierüber Bekannte in mehreren Punkten zu ergänzen geeignet scheinen.

»Das Verhalten von Indiumlösungen gegen ameisensaures und bernsteinsaures Natron ist völlig das der Eisenoxydsalze. — Eine neutrale Lösung von weinsaurem Indium wird durch Kochen gefällt, beim Erkalten wieder klar. Ammoniak verhindert die Fällung durch Kochen. — Eine gemischte weinsaure Indium- und Eisenlösung blieb nach dem Neutralisiren durch Soda beim Kochen klar. — Die Löslichkeit des durch Schwefelammonium gefällten Niederschlages in diesem Reagens bei erhöhter Temperatur lässt sich zur Scheidung von anderen Metallen nicht benutzen, da diese vom Indium mit in die Lösung genommen werden und sich mit ihm wieder abscheiden. — Mit Cyankalium geben Indiumlösungen eine weisse Fällung, die sich aber im geringsten Ueberschusse des Reagens löst. Diese Lösung wird beim Kochen gefällt, und zwar; so weit sich bis jetzt nach einem nur qualitativen spectrokopischen Versuche urtheilen lässt, vollständig, wenn das Kochen so lange fortgesetzt wird, dass die freie Blausäure verjagt ist, und zwar als Oxydhydrat. Ob dieses eigenthümliche Verhalten, welches das Indium wesentlich von den sonst so verwandten Zink und Cadmium unterscheidet, analytisch zu verwerthen, etwa zur Trennung von Eisen, bleibt näherer Untersuchung vorbehalten. — Auch durch blosses Stehen im Vacuum wurde die Lösung in Cyankalium zersetzt, indem sie einen weissen krystallinischen Bodensatz bildete, der nach wenigen Tagen das meiste Indium und gar kein Cyan enthielt. — Noch unterscheidet sich das Indium von Zink und Cadmium dadurch, dass seine essigsaure Lösung nicht wie bei diesen durch Blausäure gefällt wird, sondern klar bleibt. Die Darstellung eines Cyanides auf diesem Wege ist daher nicht möglich.«

Zur quantitativen Bestimmung des Kupfers. Bezüglich der quantitativen Bestimmung des Kupfers sind in der letzten Zeit mehrfach, theils neue Methoden vorgeschlagen, theils ältere Methoden aus neuen Gesichtspunkten besprochen worden.

Lecoq de Boisbaudran wandte*) bei der Analyse von Gemischen schwefelsaurer Salze, welche ausser Kupferoxyd die Oxydule von Nickel oder Kobalt, oder Zinkoxyd oder Magnesia enthielten, zur Ausfällung des Kupfers im metallischen Zustande den durch eine besondere Batterie erzeug-

*) Bullet. mens. de la Soc. Chim. de Paris. Juin 1867, p. 468.

ten galvanischen Strom an und gibt diesem Verfahren den Vorzug vor der Ausfällung durch Zink, weil im letzteren Falle die beträchtliche Menge in Lösung gehenden Zinksalzes die Bestimmung des anderen Oxyds erschwere und es nicht leicht sei, Zink von der Reinheit zu erhalten, dass es sich in Säuren vollkommen auflöse und keine andere Metalle enthalte, welche in die Lösung übergehen könnten. Der Verfasser glaubt die Anwendung des galvanischen Stromes in Fällen, wie der in Rede stehende, sei von den Chemikern bisher deshalb vermieden worden*), weil man besorgt habe, es möchten sich mit dem Kupfer geringe Quantitäten der anderen Metalle ausscheiden; seine Experimente bewiesen aber, dass dies nicht der Fall, vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit schwach sauer sei. Die Intensität des galvanischen Stromes, die Concentration der Lösung, ihr Gehalt an freier Säure und ihre Temperatur können dabei in ziemlich weiten Grenzen wechseln, ohne dass die Genauigkeit der Methode beeinträchtigt wird. Uebrigens wird das Kupfer, namentlich wenn die Flüssigkeit verdünnt ist, niemals ganz vollständig ausgefällt, es bleiben vielmehr geringe Mengen, die bei des Verfassers Versuchen bis zu 0,8 pC. stiegen, in Lösung und muss man dieselben, um genaue Resultate zu erlangen, aus den nachher durch Natronlauge oder kohlen-saures Natron erzeugten Niederschlägen nach dem Auflösen in geringen Mengen Säure durch abermalige Anwendung des galvanischen Stromes abscheiden und der zuerst erhaltenen Kupfermenge zurechnen. Bei der Ausführung der Analyse bedient sich der Verfasser zur Aufnahme der betreffenden Lösung eines Platintiegels, setzt denselben mit dem negativen Pole einer aus Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie in Verbindung, bedeckt ihn mit einem in der Mitte durchbohrten Uhrglase und führt durch diese Durchbohrung ein halbcylindrisch gebogenes Platinblech, welches mit dem positiven Pole der Batterie in Verbindung steht. Der Strom muss zwei bis drei Stunden, bei verdünnten Lösungen noch länger, andauern. Wenn derselbe nicht übermässig stark ist, scheidet sich das Kupfer als eine am Platin haftende Schicht aus, welche sich leichter

*) So ganz neu, wie der Verfasser meint, ist die Anwendung des galvanischen Stroms zur Fällung des Kupfers übrigens nicht. W. Gibbs hat dieselbe schon vor mehreren Jahren für ganz ähnliche Fälle, für welche sie der Verfasser empfiehlt, benutzt (vergl. diese Zeitschr. 3 p. 334.), jedoch dabei die Unvollständigkeit der Fällung nicht erwähnt, desgleichen C. Luckow (Dingler, polyt. Journ. 177, p. 296.)

abwaschen lässt als das durch Zink gefällte Metall. Die Trocknung des Kupfers bewirkte der Verfasser im Wasserstoffgase durch die Flammen einer Spirituslampe. Zur Abscheidung des Kupfers aus Lösungen, welche schwefelsaures Eisenoxydul enthielten, fand der Verfasser die Methode weniger anwendbar, weil die durch den am positiven Pole entstehenden Sauerstoff in Oxydsalz übergeführte Eisenverbindung bei Gegenwart freier Schwefelsäure das Kupfer rasch angriff, woraus sich die Nothwendigkeit ergab, die geringen Mengen in Lösung verbleibenden Kupfers nach den gewöhnlichen Methoden vom Eisen zu trennen. Auch für Lösungen, die nur geringe Mengen von Kupfer, bei grösseren Mengen der anderen Metalle enthalten, empfiehlt sich die Methode nicht; doch meint der Verfasser, dass sie dann noch gute Dienste leisten würde, wenn man das Kupfer vorher nach gewöhnlichen Methoden in geringen Mengen der anderen Oxyde concentrirt habe. Wesentliche Bedingung ist übrigens, dass die Oxyde als schwefelsaure Salze vorliegen und namentlich die Gegenwart von Salzsäure oder von Chlorüren, durch welche das Platina des positiven Pols angegriffen werden würde, ausgeschlossen ist. — Die von dem Verfasser mitgetheilten Beleganalysen, bei denen er eine zweimalige Einwirkung des galvanischen Stromes eintreten liess, haben recht befriedigende Resultate ergeben.

C. Ullgren*) empfiehlt zur Ausfällung des Kupfers aus von Salpetersäure freier Lösung eine Vorrichtung, welche ebenfalls auf der Erzeugung eines galvanischen Stromes beruht und, vorausgesetzt dass der Strom schwach genug gehalten werde und die Lösung verdünnt genug sei, das Metall vollständig als einen fest anhaftenden Ueberzug der Platinschale abzuschneiden gestatte. Er erzeugt den galvanischen Strom durch ein sehr einfaches Zinkplatinelement, indem er ein etwa 4 Zoll langes $\frac{1}{2}$ Zoll weites beiderseitig offenes Glasrohr an einem Ende dicht mit Rindsblase verbindet, dasselbe zu $\frac{5}{6}$ mit Kochsalzlösung füllt, und am anderen Ende lose mit einem Kork verstopft, durch welchen ein Zinkstreifen auf und abgeschoben werden kann. Mit dem Zinkstreifen steht ein Platinstreifen in Verbindung, der lang genug ist, um unter die Platinschale gelegt werden zu können, in welcher sich die schwefelsaure Kupferoxydlösung befindet, welcher man auf etwa 33 CC. Wasser noch 1 CC. Schwefelsäure zusetzt. Anfangs senkt man den Zinkstreifen nur eben in die Kochsalzlösung ein, später etwas tiefer. Das mit

*) Oefvers. af Akad. Förhandl. 1866, No. 9, 217, durch Journ. f. prakt. Chem. 102, 477.

Rindsblase versehene Ende des Rohres taucht ein wenig unter die Oberfläche der Kupferlösung und wird in dieser Höhe durch einen Halter festgehalten. Nach 4 bis 5 Stunden ist die Zersetzung beendet, wenn die Lösung etwa 0,1 bis 0,15 Grm. Kupfers enthält. Enthält die Lösung Arsenik, so zeigen sich während der Fällung schwarze Streifen und das ausgefällte Kupfer erscheint broncefarbig. Soll neben dem Kupfer Zink bestimmt werden, so bedient man sich statt des Zinkstreifens eines solchen von Cadmium- oder Aluminiumblech; ähnlich, wenn etwa auch Kobalt, Nickel, Eisen und Mangan anwesend sind und ermittelt werden sollen. — Resultate von nach dieser Methode ausgeführten Analysen enthält unsere Quelle nicht, auch wird nichts davon erwähnt, dass die Ausfällung des Kupfers nicht ganz vollständig erfolge.

Nach Mittheilungen von W. Gibbs**) lässt sich die von A. Wurtz*) schon vor längeren Jahren aufgefundene Thatsache, dass aus Kupferoxydsalzen bei 70° durch unterphosphorige Säure Kupferwasserstoff gefällt wird, welcher sich beim Kochen unter Wasserstoffentwicklung in metallisches Kupfer verwandelt, zur quantitativen Bestimmung des Kupfers benutzen. Das Metall wird dabei vollständig ausgefällt und da unterphosphorigsaure Alkalien jetzt käuflich zu haben sind, so ist der Verfasser der Ansicht, dass diese Bestimmungsmethode in vielen Fällen mit Vortheil Anwendung finden könne. — Das Kupfer muss jedoch nach von R. Chauvenet im Laboratorium des Verfassers ausgeführten Versuchen als schwefelsaures Salz vorliegen und die Flüssigkeit etwas freie Säure enthalten. Salpetersaures Kupferoxyd wird stets unvollständig gefällt und bei Gegenwart von Salzsäure oder von Chloriden wird das Kupfer in Chlorür verwandelt, welches in Lösung bleibt. Dabei darf die Flüssigkeit nicht zu sehr verdünnt sein. Die Fällung ist vollständig, wenn die gesättigte Lösung des schwefelsauren Kupferoxyds mit nicht mehr als ihrer zehnfachen Menge Wasser vor dem Zusatz des unterphosphorigsauren Salzes verdünnt wurde. Um einer zu plötzlichen Entbindung des Wasserstoffs vorzubeugen und den Niederschlag in einer zusammenhängenden, schwammigen Masse zu erhalten, ist es zweckmässig die Anwendung von Siedhitze zu vermeiden. Wenn die Lösung des unterphosphorigsauren Salzes bei gewöhnlicher Temperatur und im Ueberschuss zugefügt worden ist, erwärmt man allmählich und erhält zuletzt die Temperatur einige Minuten constant zwischen 80 und

**) Sillim. americ. Journ. [II.] 44, p. 210.

*) Compt. rend. p. 18, 702.

90°, worauf der Niederschlag sich in cohärenter Masse abgesetzt hat, so dass derselbe, nachdem man sich durch Prüfung eines mit einem Glasstab aus der Flüssigkeit herausgenommenen Tropfens mit Schwefelwasserstofflösung auf einer Porcellanplatte von der vollständigen Fällung überzeugt hat, durch Decantation ausgewaschen werden kann. Er wird sodann in einen Porcellantiegel gebracht, getrocknet und im Wasserstoffstrom gelinde erhitzt. Die vom Verfasser mitgetheilten Analysen, bei denen er stets unterphosphorigsaure Magnesia anwandte, ergaben Resultate, welche mit der Theorie vollständig übereinstimmen.

Die Gegenwart von Eisen, Mangan, Nickel und Zink in Form von schwefelsauren Salzen beeinträchtigt die Methode nicht.

Eisenchlorid wird durch unterphosphorigsaure Magnesia zu Chlorür reducirt und diese Reaction tritt besonders rasch und vollständig ein, wenn ein Kupfersalz und freie Salzsäure vorhanden sind, so dass der Verfasser auf die Vermuthung kam, es lasse sich hierauf eine maassanalytische Bestimmung des Eisens gründen. Doch scheiterten seine sämtlichen in dieser Richtung angestellten Versuche an der Schwierigkeit der exacten Bestimmung des Punktes, an welchem die Reduction eben vollendet ist. Bei Anwendung von Rhodankalium, wie es Winkler*) für diesen Zweck vorgeschlagen hat, erhielt der Verfasser keine scharfen Resultate**).

Wenn Arsenik oder Antimon vorhanden sind, so müssen diese erst entfernt werden, ehe man das Kupfer als Wasserstoffverbindung fällt weil sonst der Niederschlag von diesen Elementen enthält.

Um bei der Analyse von Kupfererzen (Schwefelverbindungen von Kupfer und Eisen) die Metalle in einer Operation in schwefelsaure Salze zu verwandeln, empfiehlt der Verfasser das fein gepulverte Erz in einem Porcellantiegel mit dem drei- bis vierfachen Gewicht einer Mischung aus gleichen Acquivalenten von saurem schwefelsaurem Kali und Salpeter allmählich, am besten in einer Muffel, bis zur schwachen Rothgluth zu erhitzen, wobei die Oxydation ohne das geringste Schäumen eintrete. Die erkaltete Masse wird dann mit hinreichender Schwefelsäure

*) Diese Zeitschr. 4, p. 423.

**) Vergl. die Wiederholung der Versuche von Winkler durch J. Hoch und C. Clemm. (diese Zeitschr. 5, p. 325), dagegen auch die von A. C. Oudemans (ebendasselbst 6, p. 129), welcher Rhodankalium als Indicator bei der Bestimmung des Eisens mittelst unterschwefligsauren Natrons bei Gegenwart einer geringen Menge Kupferoxydsalzes mit Erfolg benutzte.

vermischt, um alles schwefelsaure Kali in saures Salz zu verwandeln und nun auf's Neue sorgfältig erhitzt bis der Inhalt des Tiegels zu einer klaren Masse geschmolzen ist, welche sich dann meistens nach dem Erkalten leicht vom Tiegel, der sich nie angegriffen zeigt, lösen lässt. Beim Auflösen der Masse fand der Verfasser Eisen und Kupfer vollständig in schwefelsaure Salze verwandelt. Die ganze Operation dauert ungefähr eine Stunde. Enthält das Erz viel Zweifach-Schwefeleisen, so ist es zweckmässig, dasselbe vor dem Schmelzen mit den Kalisalzen zu rösten. — Die Schwefelverbindungen von Blei, Zink und Antimon können nach demselben Verfahren vollständig oxydirt werden.

W. Gibbs*) hat in seinem Laboratorium auch Versuche über die Abscheidung des Kupfers durch kohlen saure Alkalien anstellen lassen, wobei sich ergab, dass sich das Kupfer durch diese Reagentien vollständig aus seinen Salzlösungen fällen lässt, wenn gewisse Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden, und empfiehlt der Verfasser diese Methode deshalb namentlich für die Fälle, in denen die Fällung mittels Zinks oder des galvanischen Stroms (bei Gegenwart von Salpetersäure), oder die mit einem unterphosphorigsauren Salz (s. o), welche nur für das schwefelsaure Salz geeignet ist, nicht zur Anwendung kommen kann, hauptsächlich weil sie weniger subtil sei als die Fällung mit kaustischen Alkalien. H. Rose hat zwar angegeben**), dass die Fällung des Kupfers durch kohlen saure Alkalien weniger vollständig sei als die durch kaustische, allein diese Angabe ist nach dem Verfasser nur mit Einschränkungen zutreffend, denn sowohl das schwefelsaure, wie das salpetersaure Salz, wie die Chlorverbindung werden ganz vollständig niedergeschlagen, wenn die Lösungen hinreichend verdünnt sind und hinreichend lange gekocht werden. E. R. Taylor, welcher im Laboratorium des Verfassers die Methode genau studirt hat, fand, dass dieselbe sehr gute Resultate liefert, wenn sie in folgender Weise ausgeführt wird. Die Kupferlösung muss so stark mit Wasser verdünnt werden, bis die Flüssigkeit nicht mehr als ungefähr ein Gramm des Metalls im Liter enthält. Hierauf wird die Lösung des kohlen sauren Salzes in geringem Ueberschuss hinzugefügt und das Ganze ungefähr eine halbe Stunde lang im Kochen erhalten, was ruhig und ohne Stossen stattfindet. Das blaugrüne kohlen saure Salz wird dabei bald dunkel

*) Sillim. americ. Journ. [II.] 44, p. 213.

**) Handbuch der analyt. Chem. 6. Aufl. 2, p. 175.

braun und nimmt eine feinkörnige Beschaffenheit an, welche das Auswaschen sehr erleichtert. Es wird ganz frei von Alkali erhalten, und die abfiltrirte Lösung enthält nicht die geringste Menge Kupfer. Die von dem Verfasser mitgetheilten Resultate von nach dieser Methode ausgeführten Analysen, bei denen das Kupfer direkt nach der Reduction im Wasserstoffstrom gewogen wurde, sind befriedigend. Der Verfasser fügt noch hinzu, dass, weil das erhitzte Oxyd im Zustande sehr feiner Vertheilung sich befindet, besondere Sorgfalt angewendet werden muss, um zu verhüten, dass während des Erhitzens ein Verlust eintrete, so wie dass, wenn etwas von dem Niederschlage sich an der Wand des Gefässes festgesetzt hat und wieder aufgelöst und durch das kohlensaure Alkali gefällt werden muss, ein grosser Ueberschuss des letzteren sehr sorgfältig zu vermeiden ist, weil sonst das Kupfer in der Siedhitze nicht niedergeschlagen wird.

Zur quantitativen Bestimmung des Nickels und des Kobalts.

Auch die Fällung des Nickels kann nach W. Gibbs*) in der eben beschriebenen Weise durch ein kohlensaures Alkali ausgeführt werden, und lässt sich das niedergeschlagene grüne basische kohlensaure Salz leichter auswaschen als das durch ätzendes Alkali gefällte Oxydhydrat. Für die Bestimmung des Kobalts fand der Verfasser jedoch in Uebereinstimmung mit den älteren Angaben von Rose die Methode nicht empfehlenswerth, weil die Fällung desselben durch das kohlensaure Alkali nur schwierig und nur bei sehr langem Kochen vollständig stattfindet.

Dagegen bestätigten von F. W. Clarke in des Verfassers Laboratorium ausgeführte Versuche die von O. Popp**) gemachte Angabe, dass das Kobalt in der Siedhitze durch essigsames Natron, überschüssiges unterchlorigsaures Alkali und kohlensaures Natron vollständig ausgefällt werden kann. Der Niederschlag lässt sich leicht auswaschen und ist frei von Alkali.

Kobalt und Nickel lassen sich nach dem Verfasser aus den neutralen Lösungen der schwefelsauren und salpetersauren Salze sowie der Chlorverbindungen niederschlagen, indem man zuerst einen Ueberschuss von Oxalsäure und alsdann viel starken Alkohol zu der concentrirten Lösung hinzufügt. Wenn die Flüssigkeit einige Stunden gestanden hat, ist das Filtrat vollkommen frei von Metall. Der Niederschlag lässt sich sehr leicht auswa-

*) Sillim. americ. Journ. [II.] 44, p. 213.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 131, p. 363, diese Zeitschr. 4. p. 426.