zum Auftreten des Ammoniaks Veranlassung geben. Hierfür spricht auch der Umstand, dass bei einem Präparate von Leucin (aus Casein) bei der ersten Destillation eine geringe Menge (1,4 % des Stickstoffs) Ammoniak gefunden wurde, während sich dagegen bei weiterem Destilliren unter Zusatz von noch mehr Magnesia kein Ammoniak mehr erhalten liess, ferner dass sehr sorgfältig gereinigte Präparate auch bei erstmaligem Erhitzen mit Magnesia kein Ammoniak gaben.

Die Frage, ob die genannten Amidosäuren der Einwirkung von verdünnten Alkalien oder von alkalischen Erden ganz vollständig widerstehen, ist vielleicht durch die angeführten Versuche nicht als definitiv entschieden zu betrachten; so viel aber steht fest, dass wenn eine Zersetzung überhaupt stattfindet, dieselbe eine so geringe ist, dass sie bei den gewöhnlichen analytischen Operationen gänzlich ausser Betracht fällt.

Agriculturchem. Laboratorium des Polytechnicums in Zürich, im December 1883.

Nachschrift. Im Hinblick auf die vor Kurzem von U. Kreusler und O. Henzold (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 17, 34) mitgetheilten Beobachtungen erwähne ich, dass bei Destillation von Wasser in dem von mir benutzten Apparate ein Destillat erhalten wurde, welches sich bei der Prüfung mit Phenolphthalein als nicht alkalisch erwies; dass ferner die in einem zweiten derartigen Versuche vorgelegte titrirte Säure bei der nachfolgenden Titration vollständig frei wiedergefunden wurde.

Ueber den qualitativen Nachweis und die quantitative Bestimmung des Arsens, Schwefels, Phosphors, sowie einiger in geringer Menge im gediegenen Kupfer des Handels vorkommenden Metalle.

Von

O. Kuhn.

In dieser Zeitschrift 21, 516 wurde ein Aufsatz des Herrn Dr. Jul. Löwe unter obiger Ueberschrift veröffentlicht, zu welchem ich mir einige Bemerkungen erlauben möchte.

Auf S. 517 (Anmerkung) gibt der Herr Verfasser an: »Bei Gegenwart von Schwefel (oder einer Sauerstoffverbindung desselben) nebst Blei in dem Kupfer wird ein Theil des in Salpetersäure unlöslichen Niederschlages aus schwefelsaurem Blei bestehen etc.« Dies kann jedoch nur dann eintreten, wenn eine recht erhebliche Menge Blei sowohl als Schwefel in dem untersuchten Kupfer vorhanden ist. Auch dann wird stets nur ein Theil des gebildeten Bleisulfates in den Niederschlag eingehen, während der Rest in Lösung bleibt und nur durch Zusatz von

Alkohol gefällt werden kann. Die meisten raffinirten Kupfersorten des Handels, welche wirklich Blei enthalten, geben selbst auf directen Zusatz von Schwefelsäure keinen Niederschlag, sondern erst, wenn ausserdem noch Alkohol zugesetzt wird.

Dasselbe gilt für die auf S. 519 beschriebene Fällung der Hauptmenge des Bleis, bei welcher ebenfalls ein Zusatz von Alkohol und Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol und Schwefelsäure halten-dem Wasser unerlässlich erscheint.

Die Abscheidung des Arsens (nach der auf S. 520 beschriebenen Methode: Ausfällung der ammoniakalisch gemachten Kupferlösung mittelst Magnesiamischung) gibt zu niedrige Resultate und bei geringem Arsengehalt bleibt die Fällung ganz aus, so dass die Anwesenheit des Arsens ganz übersehen werden kann. Um 15—18 g Kupfer in ammoniakalischer Lösung zu halten, muss eine beträchtliche Menge Wasser zugesetzt werden und in dem so entstandenen Flüssigkeitsvolum (wenigstens $1\frac{1}{2}$ Liter) bleibt eine erhebliche Menge arsensaure Ammoniak-Magnesia aufgelöst. Selbst ein Zusatz von Alkohol führt diesen Uebelstand zwar auf ein geringes Maass zurück, beseitigt ihn aber keineswegs.

Die Abscheidung des Phosphors aus der ammoniakalischen Kupferlösung leidet an demselben Fehler, welcher jedoch in diesem Falle weit geringer ist, da phosphorsaure Ammoniak-Magnesia weniger leicht löslich ist in ammoniakalischem Wasser als die entsprechende Arsenverbindung.

Die Trennung des Kupfers von Zink, Nickel und Kobalt leidet an demselben Uebelstande, den der Herr Verfasser selbst bei der Trennung von Arsen mittelst Schwefelkaliums hervorhebt. Wenn zur Analyse 15 bis 18 g Kupfer verwendet werden, und dies ist bei der geringen Menge der in Betracht kommenden fremden Metalle etc. wohl nicht zu umgehen, so ist der durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entstehende Niederschlag von Schwefelkupfer sehr voluminös, und das gründliche Auswaschen desselben dürfte nicht allzu leicht sein, zumal wenn man die leichte Oxydirbarkeit des gefällten Schwefelkupfers in Betracht zieht.

Mit Rücksicht auf die erwähnten Fehlerquellen erlaube ich mir, hier ein Verfahren zu empfehlen, welches ich seit längerer Zeit anwende und welches mir in manchen Beziehungen vor der Methode des Herrn Löwe den Vorzug zu verdienen scheint.

Zur Bestimmung des Kupfergehaltes wird ein kleiner Theil des zu untersuchenden Kupfers (etwa 0,5—0,8 g) für sich in Salpetersäure ge-

löst und nach der bekannten Methode von Volhard mit Rhodankalium titirt. Die Bestimmung von Silber, Blei, Wismuth (Eisen und Mangan) wird in einer gesonderten Menge der Kupferprobe (15—18 g), die von Arsen, Phosphor, Schwefel, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan in einer dritten eben so grossen Menge Kupfer (15—18 g) vorgenommen.

Die beiden letzteren Proben werden demnach getrennt in Salpetersäure gelöst, zur Trockniss abgedampft, um etwaiges Zinnoxid etc. unlöslich zu machen, und der Rückstand unter Zusatz von einer eben genügenden Menge Salpetersäure in Wasser aufgelöst. Bleibt hierbei ein Rückstand, so wird derselbe abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und in bekannter Weise auf seine Zusammensetzung geprüft (Antimon, Zinn, Silicium, Phosphor, Arsen und etwa Bleisulfat, letzteres jedoch, wie oben gesagt, nur dann, wenn erhebliche Mengen von Blei und Schwefel zugegen sind). Es ist zu beachten, dass, wenn das Kupfer gleichzeitig Eisen neben Zinn enthält, das Zinnoxid stets durch Eisenoxyd gelb gefärbt erscheint, von welchem es nicht durch Auskochen mit Säuren befreit werden kann. Es ist deshalb nöthig, beide durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel zu trennen.

Die Lösung der einen Portion von 15—18 g Kupfer wird nun mit Salzsäure zur Abscheidung des Silbers versetzt, das Filtrat mit Schwefelsäure und Alkohol zur Fällung von schwefelsaurem Blei, welches abfiltrirt und mit Schwefelsäure und Alkohol haltendem Wasser ausgewaschen wird. Bis zu diesem Stadium der Analyse ist darauf zu achten, dass stets eine genügende Menge Säure in der Lösung vorhanden ist, um eine Ausscheidung etwa vorhandenen Wismuths durch die Waschwasser zu verhüten.

Das Filtrat vom schwefelsauren Blei wird nach der Methode des Herrn Löwe mit Ammoniak übersättigt, wobei Wismuth- und Eisenoxyd sich abscheiden, welche nach bekannten Methoden getrennt werden. Wenn jedoch das Kupfer neben Eisen noch verhältnissmässig beträchtliche Mengen von Phosphor (oder Arsen) enthält, so ist die Fällung des Eisenoxids stets unvollständig. Der Niederschlag enthält Eisenoxyd und Phosphorsäure (respective Arsensäure), während gleichzeitig die Lösung ebenfalls beide enthält. Diess gibt sich sofort zu erkennen, wenn man das von dem Ausgeschiedenen getrennte Filtrat mit Magnesiamischung versetzt: der entstehende Niederschlag von phosphorsaurer (respective arsen-saurer) Ammoniak-Magnesia ist durch gleichzeitig sich ausscheidendes Eisenoxyd mehr oder weniger intensiv gelb gefärbt. Man erhält also

bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen und Phosphor (respective Arsen) beide in zwei getrennten Niederschlägen, weshalb es in diesem Falle vorzuziehen ist, auch die Bestimmung des Eisens in der zweiten Portion von 15—18 g Kupfer vorzunehmen.

Aus der Lösung dieser zweiten Portion wird zunächst durch salpetersauren Baryt die von einem Gehalt an Schwefel herrührende Schwefelsäure ausgefällt, das Filtrat mit einer solchen Menge Schwefelsäure zur Trockniss abgedampft, dass alle Metalloxyde an diese Säure gebunden sind. Der Verdampfungsrückstand wird in Wasser aufgelöst, mit so viel kohlsaurem Natron versetzt, dass eben ein bleibender Niederschlag entsteht, mit schwefliger Säure bis nahe zum Sieden erhitzt und durch Rhodankalium in möglichst geringem Ueberschuss alles Kupfer als Rhodanür gefällt. Nach völligem Erkalten wird die Flüssigkeit nebst dem ganzen Niederschlag in einen Kolben von 500 cc Inhalt gespült, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und kräftig durchgeschüttelt, nachdem noch so viel Wasser zugefügt ist, als dem Volum des gefällten Kupfer-rhodanürs entspricht. Frisch gefälltes Kupferrhodanür hat ein spezifisches Gewicht von etwa 3,16, woraus sich das Volumen des Niederschlages hinreichend genau berechnen lässt (10 g Kupfer ergeben 19,16 g Kupfer-rhodanür $= \frac{19,16}{3,16} = 6,06$ cc).

Von dem Inhalte des 500 cc-Kolbens werden nun durch ein trocknes Faltenfilter 400 cc abfiltrirt und auf ein geringeres Volumen abgedampft, darauf so lange mit tropfenweise zugesetzter Salpetersäure weiter erhitzt, bis alles überschüssige Rhodankalium zersetzt und die aus dieser Zersetzung hervorgegangene Cyanwasserstoffsäure verjagt ist. Die so eingeeengte Flüssigkeit wird mit schwefliger Säure gekocht, letztere verjagt und in die warme Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zur völligen Abscheidung des vorhandenen Arsens eingeleitet. Der Arsengehalt des abgeschiedenen Schwefelarsens wird nach einer der bekannten Methoden festgestellt. Als Beweis, dass diese Methode, das Arsen abzuscheiden, der von Herrn Löwe vorgeschlagenen vorzuziehen ist, möge erwähnt werden, dass in einer Kupferlösung, aus welcher das Arsen durch Ammoniak, Magnesiamischung und Alkohol gefällt war, auf die oben angegebene Weise noch Arsen in wägbarer Menge abgeschieden werden konnte.

Aus der von Arsen befreiten Lösung werden durch Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium Eisen, Nickel, Kobalt, Zink und

Mangan als Schwefelmetalle gefällt und nach bekannten Methoden getrennt und bestimmt. In dem Filtrat wird das Schwefelammonium durch Salzsäure zersetzt und etwa vorhandener Phosphor durch Ammoniak und Magnesiamischung als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Wegen der grossen Menge von Kalisalzen in der Lösung, aus welcher die Phosphorsäure abgeschieden wird, enthält der Niederschlag stets Kali und muss daher in etwas Salzsäure gelöst und nochmals durch Ammoniak und einige Tropfen Magnesiamischung gefällt werden.

Donnaz, 31. Januar 1884.

Modificirter Kipp'scher Schwefelwasserstoffapparat.

Von

C. Reinhardt.

Gewiss sehr zahlreich sind die Constructionen von Apparaten zur Entwicklung des Wasserstoffsulfids. — Von diesen vielen Apparaten ist entschieden der Kipp'sche Apparat der eleganteste, nicht aber entspricht er den Anforderungen, welche man an einen solchen Apparat in Praxi zu stellen genöthigt ist. Für Vorlesungsversuche, also für mehr oder minder kürzere Entwicklungsdauer, ist der Kipp'sche Apparat sehr geeignet. Hat man hingegen öfter und längere Zeit Schwefelwasserstoff zu entwickeln, so machen sich beim Kipp'schen Apparat folgende Schattenseiten bemerkbar:

1. Die Neufüllung des Apparates mit Schwefeleisen lässt sich nur bewerkstelligen, wenn die Säure abgelassen, also der Apparat auseinander genommen wird.
2. Die abgestumpfte Säure kann nicht ohne Weiteres an Ort und Stelle abgelassen werden.
3. Steht der Apparat ausser Betrieb, so hat man nur zu häufig Gelegenheit zu beobachten, wie die Säure im oberen Behälter sinkt und in's Schwefeleisen emporsteigt, hier eine ganz minime aber doch stetige Gasentwicklung stattfindet, die sich durch den immerwährenden Schwefelwasserstoffgeruch kund gibt. Jedenfalls beruht dieses Vorkommniss auf Undichtigkeiten der Glasschliffe.
4. Hat man die Gasentwicklung beendet, so entweicht durch den oberen Kugelaufsatz mitgerissenes Schwefelwasserstoffgas direct in's Arbeitslocal.