lässt. Dagegen geht von Myristinsäure und Oelsäure keine merkbare Quantität mit den Wasserdämpfen über. — Bei einem grossen Gehalt an Oelsäure krystallisirt die Myristinsäure zum grössten Theil aus der weingeistigen Lösung aus; würde sie jedoch in dem Gemenge von festen Säuren nicht aufgefunden, so wäre man allerdings genöthigt, dieselbe in der Oelsäure haltenden Mutterlauge zu suchen. Oudemans ist ein solcher Fall bei seinen vielen Untersuchungen nicht vorgekommen.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

C. D. Braun.

Bestimmung des Kupferoxydul-Gehaltes in Gaarkupfer etc.
Wenn man nach C. Aubel*) verdünnte Sauerstoffsäuren, am zweckmässigsten ist Schwefelsäure, unter gleichzeitigem Zusatz von schwefelsaurem Silberoxyd auf künstlich bereitetes oder natürliches Kupferoxydul (Rothkupfererz) einwirken lässt, so finden zwei Processe statt, welche sich durch folgende Formeln ausdrücken lassen:

Da somit ein Aequivalent ausgeschiedenes Silber 1 Aeq. Kupferoxydul entspricht, so kann letzteres leicht quantitativ bestimmt werden. Die Einzelheiten der Analyse ergeben sich aus folgenden Beispielen:

Bestimmung des Rothkupfererzes von Nischne Tagilsk. Von den reinen gepulverten Krystallen wurden 0,5 Grm. im Porcellantiegel mit Wasser befeuchtet, 1,3 Grm. zerriebenes Silbersulfat beigemischt und noch etwa 10 CC. verd. Schwefelsäure von etwa 17° B. (1,1326 spec. Gew. b. 12,5° C.) hinzugefügt. Die Zersetzung beginnt

*) Aus dem Berggeist (1867, No. 64) durch Dingl. polyt. Journ. B. 185, p. 377.

augenblicklich und ist nach $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden als beendet anzusehen. Man gibt darauf etwas Wasser hinzu, filtrirt ab, wäscht das ausgeschiedene Silber hinlänglich mit Wasser, trocknet und wägt. Der Verf. erhielt bei vorstehender Analyse 0,800 Grm. Silber, entsprechend 0,2349 Grm. Kupfer, oder da 1 Aeq. ausgeschiedenes Silber gleichwerthig mit 1 Aeq. Cu_2O ist = 0,529 Grm. des letzteren; somit ein Plus von 0,029 Grm. oder 105,8 Proc. statt 100 Proc. Bei einem zweiten Versuche, wobei ebenfalls 0,5 Grm. des Minerals zersetzt wurden, fand man 0,527 Grm. Cu_2O , somit 0,027 Grm. oder 5,4 Proc. Cu_2O mehr als in der reinen Verbindung enthalten ist. Der Grund hiervon liegt nach dem Verf. darin, dass es äusserst schwierig ist, vollständig reine Rothkupfererzkrystalle zu erhalten, indem dieselben entweder etwas feines metallisches Kupfer einschliessen oder auf derbem Rothkupfererz aufsitzen, das von metallischem Kupfer durchzogen ist, welches alsdann leicht mit in die Probe übergeführt wird.

Bestimmung des Kupferoxydul-Gehaltes im Gaarkupfer von Nischne Tagilsk (uralsches Rosettenkupfer). Von dem feingefeilten Kupfer wurden 0,5 Grm. mit Wasser angefeuchtet, mit 2,6 Grm. Silbersulfat vermengt und etwa 15 CC. Schwefelsäure von 17° B. hinzugefügt. Nach Verlauf von acht Stunden, während welcher Zeit die Mischung an einem warmen Orte stand und mehrfach umgerührt wurde, war die Zersetzung beendet. Das abgeschiedene Silber wog nach dem Auswaschen etc. 1,673 Grm., entsprechend 0,4913 Grm. Kupfer. Der Gesamt-Kupfergehalt betrug nach der auf gewöhnlichem analytischem Wege ausgeführten Bestimmung 98,75 Proc. Die Controlprobe durch Titrirung mit Cyankalium in ammoniakalischer Lösung ergab 98,56 Proc. Es sind demnach in 0,5 Grm.

$\frac{98,75 \cdot 0,5}{100} = 0,49375$ Grm. Kupfer enthalten gewesen und $0,49375 - 0,49130 = 0,00245$ Grm. in Form von Oxydul. Der Procentgehalt des letzteren berechnet sich jetzt = 1,102. Bei einem zweiten Versuche erhielt der Verf. 1,50 Proc. Cu_2O .

Bei zwei Analysen, welche mit sog. hochgaarem Kupfer von dem kleinen Gaarherde der Gumeschewski'schen Hütte am Ural ausgeführt wurden, fand Verf. bei Anwendung von 1 Grm. des Kupfers 3,23 und 3,10 Proc. Cu_2O .

Der Verf. bemerkt: „Obgleich noch eine Reihenfolge verschiedener Analysen nach dieser Methode ausgeführt wurde, so konnte dennoch keine grössere Genauigkeit derselben erzielt werden; diess hat jedoch unseres Erachtens seinen Grund nicht etwa in der Unvollständigkeit

des analytischen Verfahrens, sondern vielmehr in der ungleichen Vertheilung des in dem Kupfer vorhandenen Kupferoxyduls. Es versteht sich wohl von selbst, dass, wenn unreine Kupfersorten, beziehungsweise solche, welche in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Stoffe besitzen (wodurch gleichzeitig aber auch ein hoher Kupferoxydulgehalt ausgeschlossen ist), in dieser Weise untersucht werden sollen, man das erhaltene metallische Silber nach gehörigem Auswaschen zuvor in etwas verdünnter Salpetersäure wieder lösen, mit Salzsäure fällen und aus dem erhaltenen Chlorsilber erst die entsprechende Menge Silber und den diesem zukommenden Kupfergehalt berechnen muss. — Eine qualitative Untersuchung der hier analysirten hochgaaren Kupfersorten zeigte, — wie a priori zu schliessen war, — dass ausser einem kaum nennenswerthen Kohlenstoffgehalt keine in verdünnter Schwefelsäure unlöslichen Körper vorhanden waren.“

Der Verf. hat noch mehrere wohl übereinstimmende Analysen mit verschiedenen Kupferoxydul-Präparaten angestellt, welche auf künstlichem, theils trockenem, theils nassem Wege nach bekannten oder von ihm aufgefundenen Methoden dargestellt waren und deren Bereitungsweisen er durch eine Reihe von Formeln versinnlicht.

Es ist zu bedauern, dass der Verf. hierzu keine analytischen Belege gegeben hat. Aus seinen oben angeführten Versuchen lässt sich nicht ersehen in wiefern die Resultate dieser Methode mit denen anderer übereinstimmen. Da er gelegentlich selbst bemerkt, dass ein kleiner Fehler in der Analyse oder Wägung bei Berechnung auf den Procentgehalt des Kupfers sich vervierfachen, bei Ausrechnung, aber des entsprechenden Kupferoxydul-Gehaltes nochmals verdoppeln kann, — so ist seine Methode immerhin mit grosser Vorsicht auszuführen.

Zur Bestimmung des Aetznatrons in der calcinirten Soda empfiehlt K. Frisch*) in einer Probe der betreffenden Soda, ohne sie vorher zu glühen, den Gehalt an Kohlensäure unter den nöthigen Cautelen zu bestimmen, einen anderen Theil zu glühen, zu wägen und dann ebenfalls den Gehalt der Kohlensäure darin zu ermitteln. Man wird finden, dass der Gehalt an Kohlensäure bei der zweiten Bestimmung stets und oft beträchtlich höher ausfällt, als diess bei der ersten der Fall war. Die Differenz zwischen den Wägungen vor und nach dem Glühen und zwischen der zuerst und zuletzt gefundenen Kohlensäure wird den Gehalt an Wasser angeben, während die mit der un-geglühten Soda vorgenommene Kohlensäurebestimmung den wirklichen

*) Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 100, pag. 254.