Diese Resultate zeigen eine starke Differenz unter einander, sowie auch vom wirklichen Werthe der vorhandenen Titansäure und des Eisenoxydes. Die constant höher ausgefallenen Bestimmungen des Eisens beweisen eine Oxydation desselben vor Beendigung der Oxydation des Titansesquioxides, was wiederum darauf hindeutet, dass Titansesquioxyd und Eisenoxyd neben einander in Lösung existiren können.

Fasst man nun das Ergebniss dieser hier angestellten Untersuchungen zusammen, so zeigt es sich, dass das von Pisani angegebene Verfahren wenig zutrauenerweckend ist, und dass man sich wohl bis auf Weiteres mit den jetzt angewandten Methoden wird begnügen müssen.

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

Von

Dr. Julius Löwe.

Als Grund der geringen Geschmeidigkeit, welche manche aus verschiedenen Werken stammende Sorten Kupfer des Handels bei der Verarbeitung zu Blech u. dgl. zeigen, wird zumeist die Anwesenheit geringer Mengen von Arsen, Schwefel, Phosphor oder die Gegenwart einiger Metalle wie: Antimon, Wismuth, Zink, Zinn u. dgl. angegeben. Bis zu welcher Gewichtsmenge genannte Körper ihren schädlichen Einfluss auf das Kupfer in angeführter Richtung äussern, dieses allerdings ist bis jetzt meist noch eine offene Frage. Die grösste hier auftretende Menge von Arsen z. B., welche ich im Laufe der Zeit bei mehreren Hundert ausgeführten Analysen vieler aus den verschiedensten Gegenden stammenden Kupfersorten gefunden, betrug höchstens gegen 1 %, in den allermeisten Fällen hingegen war dieselbe viel geringer und bewegte sich zwischen 0,3—0,5 % oder betrug auch nur 0,04—0,07 % und selbst weniger. Dabei kam es vor, dass manche Proben mit höherem Arsengehalte sich in der Fabrik leichter bearbeiten liessen, als solche mit geringerem und manche Widersprüche mehr. Ferner ist es bekannt, dass ein Gehalt an Kupferoxydul die Eigenschaften des Kupfers für

die Bearbeitung nicht minder beeinflusst, obschon die Gegenwart von Kupferoxydul hier noch am wenigsten bedenklich ist, da durch eine Umschmelzung des Metalles unter geeignetem Reductionsmittel sich der Nachtheil leicht heben lässt.

In wie weit ein molecularer Zustand des Kupfers, durch schnelleres oder langsames Erkalten desselben nach dem Umschmelzen bei möglichstem Luftabschluss herbeigeführt, der Sprödigkeit desselben entgegenwirkt und dessen Bearbeitung dann, wie bei manchen anderen Metallen, erleichtert, ist durch weitere Prüfungen noch festzustellen. So ist es ja längst bekannt, dass ein Kupfer mit Blasenräumen, welches sonst frei von Arsen u. dgl. ist, sich schwieriger strecken lässt, als ein solches ohne jene. Das galvanisch ausgefällte Kupfer muss wohl als das reinste Metall betrachtet werden und dennoch äussert oft auch dieses bei der Streckung nachtheilige Eigenschaften, sobald bei seiner Umschmelzung nicht die nöthige Vorsicht, wie Abhaltung der Luft, richtige Erkaltung u. dgl. stattgefunden hat. Ein Gehalt an metallischem Silber oder Blei macht das Kupfer hingegen geschmeidiger und muss auch von einem Zuschlag von Silber, wegen dessen Preises, abgesehen werden, so kommt doch ein solcher von Blei in manchen Walzwerken zur Anwendung.

Da die Mengen oben genannter, das Kupfer des Handels verunreinigender oder diesem ohne Einfluss auf seine Eigenschaften nur beigemengter Körper meist nur gering sind, so bedarf man zur qualitativen und vorzugsweise zur quantitativen Analyse solcher Kupferproben schon grösserer Gewichtsmengen von Metall, um einen sicheren quantitativen Nachweis derselben zu führen. Nicht weniger als 15—18 g müssen dabei schon zur Verwendung und Auflösung kommen und wird dadurch auch die Zeit der Ausführung erheblich verzögert, so kann man durch die nachfolgend angegebene combinirte Methode diesem Nachtheil einigermaassen wieder beikommen.

Man löst die Kupferproben von angeführtem Gewichte in der Wärme in einem schwachen Ueberschusse von reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. Bleibt nach dieser Operation ein unlöslicher Rückstand, (Gold, Antimonoxyd, Zinnoxid, Kieselsäure etc. *), so filtrirt man die Lösung

*) 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. Beträgt die Gewichtsmenge des anwesenden Bleis

ab, sammelt den Rückstand unter guter Waschung mit heissem Wasser auf einem Filter und untersucht denselben qualitativ oder quantitativ nach bekannten Methoden. Zu der abfiltrirten salpetersauren Lösung setzt man unter Umrühren 2—3 Tropfen reine Salzsäure und lässt darauf 36—48 Stunden an einem warmen Orte stehen. Bei Gegenwart von Silber scheidet sich dieses als Chlorsilber aus; sehr geringe Mengen genannten Metalls erzeugen oft erst nach einiger Zeit eine leichte Trübung (Schleier) und bedarf es deshalb eines längeren Stehens der Flüssigkeit in der Wärme, um die völlige Abscheidung des Chlorsilbers und dadurch die Klärung der Lösung zu bewirken. Nach erfolgter Ablagerung des Niederschlages und Helling der Flüssigkeit sammelt man mittelst Filtration die meist nur geringen Mengen von Chlorsilber auf einem bei 120° C. getrockneten und gewogenen kleinen Filter, wascht nach dem beendeten Ablaufen der Lösung mit heissem destillirtem Wasser gut aus, trocknet das Filter erst durch Auflegen auf Fliesspapier, dann bei 120° C. und wägt. Die Gewichtszunahme des Filters ergibt die kleine Menge von Chlorsilber, aus welchem das metallische Silber zu berechnen ist. Die im Kupfer des Handels anwesenden Mengen von Silber sind, wie angeführt, meist so gering, dass man von einer anderen Behandlung des Niederschlages, wie z. B. Schmelzung desselben etc. absehen muss und die Bestimmung des Silbers als Chlorsilber allein aus der Ermittlung der Gewichtszunahme des Filters im vorliegenden Falle als zulässig erscheint. In den meisten Fällen wird auch diese Bestimmung nur einen Anspruch auf Genauigkeit machen können, wenn man nicht weniger als 18 g Metall der Kupferprobe in Lösung brachte. Das vom Chlorsilber getrennte kupferhaltige Filtrat wird darauf mit 2—3 Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Baryum (1 Theil Salz auf 10—12 Theile Wasser) versetzt, gut umgerührt und

das $6\frac{1}{2}$ —7fache und mehr wie die des Schwefels, so findet sich hier der ganze Schwefelgehalt in Form von schwefelsaurem Blei. Trocknet man den gut ausgewaschenen Niederschlag nebst Filter bei 120° C. und wägt, wascht ihn darauf mit einer reinen Lösung von unterschwefligsaurem Natrium und dann mit Wasser gut aus, trocknet wieder bei 120° C. und wägt, so gibt der Gewichtsverlust die Menge des in Lösung gegangenen schwefelsauren Bleis an, aus welchem sich einerseits das hier anwesende Blei wie andererseits der in dem Kupfer enthaltene Schwefel oder dessen Sauerstoffverbindung berechnen lassen, d. h. man findet den ganzen Schwefelgehalt des Kupfers hier beim Blei. Das Blei lässt sich auch in der unterschwefligsauren Natriumlösung bestimmen (siehe unten) während der in der Salpetersäure unlösliche Rückstand unbeschadet weiter zu prüfen ist.

bei einer Temperatur von $60-70^{\circ}\text{C}$. längere Zeit der Ruhe überlassen. Nach dem Absetzen des entstandenen, meist schwachen Niederschlages und nach der Klärung der sauren Lösung schreitet man erst zur Filtration, sammelt das Präcipitat auf einem kleinen guten Filter von bekanntem Aschengehalte, wäscht gut mit heissem Wasser aus, trocknet darauf das Filter, verbrennt dasselbe im gewogenen Platintiegel unter späterem Zusatz einiger Krystalle von salpetersaurem Ammonium etc. und ermittelt das Gewicht des schwefelsauren Baryums, aus welchem die Berechnung das Weitere über die vorhandene Schwefelmenge in Procenten ergibt. *) Das kupferhaltige, vom schwefelsauren Baryum getrennte Filtrat bringt man in eine geräumige Porzellanschale und dampft den Inhalt derselben unter Zusatz eines mässigen Ueberschusses von reiner concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade zur Trockne ab, bis alle Salpetersäure verjagt ist. Der trockene Rückstand von schwefelsaurem Kupfer wird in heissem Wasser aufgenommen, wobei ein Bleigehalt des Kupfers als schwefelsaures Blei mit etwas schwefelsaurem Baryum ungelöst bleibt. Dieser unlösliche Rückstand wird durch Filtration auf einem bei 100°C . getrockneten und darauf gewogenen Filter gesammelt, gut ausgewaschen, bei 100°C . wieder getrocknet und gewogen. Den Inhalt des Filters behandelt man darauf mit einer reinen Lösung von unterschwefligsaurem Natrium in der Kälte (1 Theil Salz gelöst in 8—10 Theilen Wasser) mehrmals, wäscht ihn zuletzt mit reinem Wasser aus, trocknet das Filter bei 100°C . und wägt darauf dasselbe. Der Gewichtsverlust oder die Differenz nach Abzug der zweiten Wägung von der ersteren ergibt die Menge des schwefelsauren Bleis, welches in Folge der Behandlung mit unterschwefligsaurem Natrium in Lösung ging und aus welchem sich die Menge des metallischen Bleis berechnen lässt, da in 100 Theilen schwefelsaurem Blei 68,32 Theile metallischen Bleis enthalten sind. Zieht man dieser indirecten Bestimmung des Bleis hier die directe vor, so ist auch dafür der Weg durch diese Trennung ge-

*) Bei Anwesenheit grösserer Mengen von Blei ($6\frac{1}{2}$ —7fach) wird mit salpetersaurem Baryum keine Reaction hier entstehen und fällt für diesen Fall die Bestimmung mit salpetersaurem Baryum aus (siehe die Anmerkung auf p. 517 u. 518). Findet sich überhaupt in dem beim Auflösen des Kupfers bleibenden Rückstand kein schwefelsaures Blei, während das Kupfer doch bleihaltig ist, so ist der Schwefelgehalt des Kupfers = 0. Eine Prüfung des in Salpetersäure unlöslichen Rückstandes mit unterschwefligsaurem Natrium ist vor Fortsetzung der Analyse anzurathen.

geben, denn man darf nur das die Lösung des Bleisulfats in unterschwefligsaurem Natrium enthaltende Filtrat mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium etc. behandeln, um das Blei in Form von Schwefelblei auszufällen. Nach dem Auswaschen dieses Niederschlages kann man denselben leicht nach bekannter Methode in schwefelsaures Blei überführen und dessen Menge direct bestimmen.

Die von Blei- und Baryum-Sulfat abfiltrirte Lösung von schwefelsaurem Kupfer versetzt man in einem Becherglase mit einem Ueberschusse von kaustischem Ammon und lässt die ammoniakalische Lösung, mit einer Glasplatte bedeckt, mehrere Stunden stehen. Bei Gegenwart von Eisen, Wismuth und Mangan scheiden sich diese als Oxyde aus. *) Der Niederschlag wird nach einiger Zeit auf einem Filter gesammelt, erst mit ammoniakhaltigem Wasser, dann mit reinem gut ausgewaschen und darauf die Trennung der einzelnen gefällten Metalle nach bekannten analytischen Methoden vollzogen. **) Die von dieser Präcipitation getrennte, klare ammoniakalische Kupferlösung versetzt man mit mehreren Tropfen einer regelrecht bereiteten Lösung von schwefelsaurer Ammoniak-Magnesia und lässt die Flüssigkeit wohl bedeckt 36 bis 48 Stunden stehen. Bei Gegenwart von Arsen im Kupfer scheidet sich das Arsen oder der Rest desselben nach Ablauf genannter Zeit völlig als arsensaure Ammon-Magnesia aus. Der Niederschlag wird darauf durch Filtration auf einem Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser gut ausgewaschen u. s. w. und nach bekanntem Verfahren die Menge des Arsens in demselben ermittelt.

Zur Bestimmung des Arsens im Kupfer des Handels wird häufig die Trennung desselben von Kupfer mit einer überschüssigen Lösung von Schwefelkalium in Vorschlag gebracht. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachtheil, dass man bei Verwendung von 15—18 g und mehr der Kupferprobe zur Ermittlung des Arsens einen erheblichen Niederschlag von Schwefelkupfer erhält, welcher das sorgfältige Auswaschen sehr erschwert, eine bedeutende Menge von Waschwasser verursacht und nicht die Sicherheit gewährt, dass nicht von der grossen Menge von Schwefel-

*) Man kann die durch Ammon ausgeschiedenen Oxyde, um sie völlig kupferfrei zu machen, nochmals lösen und darauf wieder mit Ammon fällen. Das Filtrat fügt man in diesem Falle der ersten Lösung zu.

**) Wismuth und Mangan kommen in besseren Kupfersorten selten vor, Eisen nur in geringem Procentgehalte. Immerhin ist bei ihrer Anwesenheit und folgenden Trennung auf einen Mitgehalt von Arsen oder Phosphorsäure Bedacht zu nehmen.

kupfer kleinere Mengen von Schwefelarsen zurückgehalten werden und diese sich so der Bestimmung entziehen. Deshalb erscheint mir die hier angegebene Methode zur Bestimmung des Arsens als arsensaure Ammon-Magnesia einfacher wie genauer und ergaben auch die Prüfungen nach dieser, bei ein und derselben Kupferprobe, den Arsengehalt stets etwas höher als nach der Methode der Trennung mit Schwefelkalium. Zeigt hingegen die in Angriff genommene Kupferprobe einen Gehalt an Phosphor, so wird der Arsengehalt zu hoch ausfallen, weil sich dem Niederschlage von arsensaurer Ammon-Magnesia dann ein solcher von phosphorsaurer Ammon-Magnesia beimischt, allein die genaue Trennung beider in solcher Form bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Man löst zu diesem Zwecke den frisch gefällten, ausgewaschenen Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia in reiner heisser Salzsäure und spült das Filter erst mit heissem salzsäurehaltigem, zuletzt mit heissem destillirtem Wasser gut aus. Die saure Lösung wird mit einem Ueberschusse von schwefliger Säure versetzt und einige Zeit damit in Berührung gelassen. Darauf erhitzt man so lange, bis alle schweflige Säure verjagt ist und fällt das Arsen, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die saure Lösung, als Schwefelarsen. Nach der Filtration lässt sich dieses auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter sammeln und aus seiner Gewichtsmenge der Procentgehalt des Arsens berechnen, oder man ermittelt denselben durch Ueberführung des Schwefelarsens in eine andere Form oder nach einer anderen Methode. Den Phosphorgehalt bestimmt man hingegen in dem Filtrate vom Schwefelarsen quantitativ als phosphorsaure Ammon-Magnesia u. dgl. wie üblich.

Zur Bestimmung des Procentgehaltes des Kupfers kann man eine kleine frische Probe des Metalls in Lösung bringen, allein Nichts steht im Wege auch diesen hier in der einen Lösung festzustellen, sobald man nur das von der arsensauren Ammon-Magnesia getrennte ammoniakalische Filtrat auf eine bestimmte Anzahl von Cubikcentimetern bringt und einige Cubikcentimeter desselben für diese Bestimmung verwendet. Man säuert dieselben durch Salzsäure an und fällt das Kupfer in der Wärme durch Schwefelwasserstoffgas. Aus dem ausgesüßten Schwefelkupfer lässt sich dann leicht das Kupfer durch Oxydation mittelst Salpetersäure für die eine oder andere Methode der Bestimmung in Lösung bringen.

Vermuthet man die Gegenwart von Zink oder Nickel und Kobalt im Kupfer und wünscht deren Bestimmung, so verwendet man zu deren

Ermittelung den ganzen Rest der ammoniakalischen Kupferlösung in Cubikcentimetern, säuert denselben mit Salzsäure an und fällt das Kupfer durch Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer und zwar, zur besseren Dichtung des letzteren, in der Wärme, wäscht den Niederschlag mehrmals durch Decantation ab und süsst ihn zuletzt auf dem Filter aus. Die vereinigten Filtrate engt man im Wasserbade bis zu einem Drittel ein und fällt das Zink, Nickel und Kobalt durch Zusatz von Ammon und einigen Tropfen Schwefelammonium als Schwefelmetalle. Ein grösserer Ueberschuss von Ammoniak und namentlich von Schwefel-Ammonium, wenn das letztere gelb und nicht frisch bereitet ist, muss dabei vermieden werden, da sich sonst kleine Mengen von Nickel als Schwefelnickel lösen. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, erst mit Wasser, welchem nur wenige Tropfen Schwefelammonium zugefügt sind und zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen. Ist der Schwefelniederschlag rein weiss, so ist nur Zink zugegen. Man löst dann denselben in der Wärme in Salzsäure und fällt das Zink aus der Lösung als kohlen-saures Zink in der Siedhitze u. s. w. Zeigt das Präcipitat hingegen eine graue oder gar schwärzliche Färbung, so ist Nickel oder Kobalt oder sind beide zusammen vorhanden. Man trennt in diesem Falle das Zink von Nickel und Kobalt, sowie Nickel und Kobalt unter sich nach bekannten analytischen Methoden. Da man die Mengen der Cubikcentimeter für die Kupferbestimmung kennt, sowie das Volum des für die Gewichtsermittlung des Zinks, Nickels und Kobaltes verwendeten Restes, und da ausserdem das Gewicht des in Lösung gebrachten Metalls notirt ist, so sind hier die nöthigen Daten zur Berechnung auf Procente gegeben.

Lassen sich auch die fremden Metalle, welche das Kupfer des Handels begleiten, bei grösseren in Angriff genommenen Quantitäten des Metalls mit aller Zuverlässigkeit dem Gewichte nach durch die Analyse feststellen, so ist diese Sicherheit der Bestimmung in weit geringerem Grade vorhanden bei Ermittlung des Kupferoxydulgehaltes im Kupfer. Die Schmelzung einer grösseren Anzahl von Grammen des Metalles unter einer Atmosphäre von Wasserstoffgas bietet des hohen Schmelzpunktes des Metalls wegen erhebliche Schwierigkeiten und lässt dieses höchst mühsame Verfahren nicht einmal den sicheren Schluss zu, dass der Sauerstoff des hiernach gefundenen Wassers einzig und allein vom Kupferoxydul herstammt, da auch einzelne im Kupfer des Handels in geringer Menge vorkommenden Metalle in Oxydform in demselben auf-

treten und durch erwähnte Methode bei hoher Temperatur, in gleicher Art wie das Kupferoxydul, unter Wasserbildung reducirt werden können. Das Verfahren die Menge des Kupferoxyduls im Kupfer durch eine Lösung von salpetersaurem Silber festzustellen, ist noch weit trügerischer als die Reduction unter Wasserstoffgas und liefert nicht einmal bei ein und derselben Probe des Metalls übereinstimmende Resultate. Man wird sich deshalb der Wahrheit mehr anschliessen, wenn man den, nach dem Verfahren der Reduction mittelst Wasserstoffgases, aus dem Wasser berechneten Sauerstoff nicht gebunden an Kupfer als Kupferoxydul auswirft, sondern denselben als Sauerstoff bei Zusammenstellung der nach der Analyse gefundenen Bestandtheile so lange apführt, bis zuverlässigere Methoden zur Bestimmung des Kupferoxyduls im Kupfer gefunden werden.

Frankfurt a. M., April 1882.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure.

Von

Dr. **Kratschmer** und Dr. **Sztankovánszky**.

Comptes rendus enthalten in Tom. XCIII No. 12 p. 495 eine kurze Notiz von Perrot, welche die Bestimmung der Phosphate des Calciums und Magnesiums nach maassanalytischem Verfahren mittelst einer Lösung von Silbernitrat zum Gegenstande hat. *)

Wir haben uns mit der maassanalytischen Bestimmbarkeit der Phosphorsäure durch Silbernitrat sowohl bei den Alkali-, als alkalischen Erdphosphaten beschäftigt und können auf Grund unserer Versuchsergebnisse die in jener Notiz enthaltenen Angaben theils bestätigen, theils berichtigen, insbesondere aber das ganze Verfahren durch Belege genauer erläutern und begründen, als es daselbst geschehen ist. Der citronengelbe Niederschlag, welcher entsteht, wenn die Alkalisalze der Orthophosphorsäure mit Silbernitrat zusammentreffen, ist dreibasisch

*) Vergl. auch Abtheilung II des Berichtes in diesem Hefte.