brechende Flächen Kreise von etwa 25 mm. Durchmesser sind, durch einen Bügel befestigt, der auf die obere Fläche des Prismas drückt und unten an die Eisenplatte angeschraubt ist. Auf derselben Platte sind auch die 3 Rohre B, C, D ein für alle Mal befestigt. Ein jedes Rohr ist an einen Metallklotz gelöthet, wie er in Fig. 14 in grösserem Maassstabe dargestellt ist. Dieser Klotz enthält die Muttern für 2 Schrauben, die durch weitere Oeffnungen der Eisenplatte hindurchgehen, und festgezogen sind, nachdem das Rohr seine richtige Stellung erhalten hat. Das Rohr B ist das Beobachtungsfernrohr; es hat eine etwa 6malige Vergrösserung und ein Objectiv von 20 mm. Durchmesser; das Rohr C trägt den Spalt, der in ein Stanniolblättchen eingeschnitten ist, das Rohr D die photographirte Scale. Die Axen der Rohre B und D gehen auf die Mitte der einen Prismenfläche und sind gegen diese gleich geneigt, die Axe von C geht auf die Mitte der andern Prismenfläche. Dabei ist dem Prisma ungefähr die Stellung gegeben, bei der die Ablenkung der Strahlen der Natriumflamme ein Minimum ist, und dem Fernrohr die Richtung, bei der die rothe und die violette Kaliumlinie etwa gleichweit von der Mitte des Gesichtsfeldes abstehen.

Es ist die Eisenplatte mit allem, was sie trägt, um ihre vertikale Axe drehbar; hat man der Flamme die ungefähr richtige Stellung zum Spalt gegeben, so dreht man die Platte, bis die Lichtstärke des Spectrums ihren grössten Werth hat.

Um fremdes Licht vom Fernrohr abzuhalten, deckt man ein schwarzes Tuch, welches mit 3 Ausschnitten für die 3 Rohre versehen ist, über diese und das Prisma.

Ueber die hüttenmännische Bestimmung des Kupfers in seinen Erzen.

Von

Dr. Fr. Mohr.

Ungeachtet wir eine grosse Zahl von Kupferbestimmungsmethoden besitzen, so gehört dennoch die Feststellung des Gehaltes an diesem Metall zu den am wenigsten sichern analytischen Arbeiten, und nicht selten wird sie zum Gegenstande des Streites zwischen den Gruben- und Hüttenbesitzern. Es vereinigen sich aber auch viele Umstände, um diese

Analyse zu einer schwierigen zu machen. Erstlich die sehr mühsame und unangenehme Aufschliessung der geschwefelten Erze, welche die Mehrzahl der Fälle ausmachen; sodann die Unsicherheit der Enderscheidung bei den maassanalytischen Methoden; und endlich die nothwendige vorherige Abscheidung einer Anzahl anderer Metalle, welche störend auf die Bestimmung des Kupfers einwirken.

Je nach der Natur und Zahl der begleitenden Metalle müssen die Vorbereitungsarbeiten verschieden sein; und ebenso müssen je nach der Wahl der Bestimmungsmethode die Auflösungsarbeiten verschieden sein, weil bei einigen Methoden z. B. die Gegenwart der Salpetersäure hinderlich ist, bei anderen aber nicht.

Versucht man bei einem und demselben Erze (Kupferkies) die verschiedenen Aufschliessungs- und Bestimmungsmethoden, so schwankt man lange im Urtheil hin und her, ehe man sich für eine bestimmte Methode mit Entschiedenheit aussprechen kann. Zur Begründung eines solchen Entschlusses müssen alle Umstände in Erwägung gezogen werden, welche Sicherheit und Leichtigkeit der Bestimmung bedingen, und aus diesem Grunde die einzelnen Methoden einer eingehenden Erörterung unterworfen werden. Es handelt sich darum, eine für den Hüttenmann möglichst leichte und zugleich sichere Bestimmung auszufinden. Es kann angenommen werden, dass in allen Fällen zugleich mit dem Kupfer Eisen vorhanden ist, auf dessen Abscheidung oder Unschädlichmachung Bedacht genommen werden muss.

1. Pelouze's Methode.

Die vielfach noch angewendete Bestimmung des Kupfers durch Fällung mit Schwefelnatrium aus der ammoniakalischen Lösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe endigt mit einer sehr undeutlichen Erscheinung. Die zuletzt sehr schwache blaue Farbe der Lösung wird von der geringsten Menge noch schwebenden Schwefelkupfers ganz ausgelöscht. Die Resultate sind je nach der Höhe der Temperatur, die man nicht ganz in seiner Gewalt hat, verschieden; die bereits verschwundene blaue Farbe tritt häufig noch einmal ein, und eine schon entfärbte Flüssigkeit gibt mit Schwefelnatrium oft noch braune Fällung durch die Bildung eines farblosen Kupferoxydulsalzes. Zudem setzt die Methode eine vollständige Abscheidung des Eisens und aller fremden Metalle voraus, da alle ohne Ausnahme durch Schwefelnatrium gefällt werden. Die gewöhnlich ausgeführte Scheidung des Eisenoxydes durch Ammoniak ist durchaus ungenügend, weil je nach der Menge des vorhandenen Eisenoxydes auch die Menge des zurückgehaltenen Kupferoxydes ungleich ist, und der Verlust an Kupfer bei einmaliger Fällung bis zu 3 und

4 Proc. steigen kann. Ein Theil dieser Vorwürfe trifft auch die kalte Fällung mit Schwefelnatrium und Betupfen eines Tropfens einer alkalischen Bleilösung. Die Enderscheinung ist nicht deutlich genug.

2. Die Ausscheidung des Kupfers als Oxydul aus einer alkalischen weinsäuren Lösung durch Traubenzucker gibt erfahrungsmässig keine ganz gleichbleibenden Resultate. Die Farbe des Kupferoxyduls ist ungleich, oft hellroth, oft dunkelbraun. Wiederholt man dieselbe Bestimmung mit vollkommen gleich grossen Mengen Kupfer aber ungleichen Mengen Aetzkali oder Traubenzucker, so bekommt man nicht vollkommen dieselben Zahlen des Chamäleons, wie es bei diesem scharfen Reagens doch eintreten müsste.

3. Die Bestimmung des Kupfers durch Jodkalium und unterschwelligsaures Natron verlangt eine ziemlich concentrirte Flüssigkeit, die man bei der unvermeidlichen Auswaschung nicht anders als durch Eindampfen erhalten kann. Ist die Flüssigkeit verdünnt, so zeigt sich ein Nachbläuen, welches jede Sicherheit in Beendigung der Analyse wegnimmt. Auch muss das Eisenoxyd vollkommen ausgeschieden sein, da es selbst auf Jodkalium zersetzend wirkt.

Betrachten wir die unvermeidlich vorkommende Abscheidung des Eisens, so ist auch hierin ein Moment für die Auswahl der Methode gegeben.

Die auf den Hütten übliche Trennung der beiden Metalle durch Ammoniak ist schon als ungenügend bezeichnet worden. Sie ist in der That höchst fehlerhaft, wenn grosse Mengen Eisenoxyd abzuscheiden sind. Der Fehler ist eine Function des Eisenoxydes gegen den Kupfergehalt und desshalb wechselnd mit demselben. Gewöhnlich kann man durch nochmaliges Auflösen des Eisenoxydes und eine zweite Fällung das Kupferoxyd ganz abscheiden; allein bei einem grossen Eisengehalt, wie im Kupferkies, ist auch nach der zweiten Fällung noch Kupfer im Eisenoxyd enthalten, was man durch eine dritte Auflösung und Fällung findet, die noch ein blau gefärbtes Filtrat liefert. Natürlich erhält man bei einem solchen Verfahren so viele Waschflüssigkeiten, und hat so viele Mühe des Auswaschens, dass von diesem Verfahren ganz abzu-
sehen ist.

Eine andere beliebte Scheidungsmethode des Eisenoxyds ist die durch Kochen aus einer nahe gesättigten essigsauren Auflösung. Hierbei ereignet es sich sehr leicht, dass kleine Mengen Eisenoxyd in Lösung bleiben, was man an der filtrirten Flüssigkeit leicht erkennt. Ist aber die Filtration ohne vollständige Scheidung des Eisens einmal begonnen, so ist es sehr umständlich die Arbeit wieder in Ordnung zu

bringen, da man erst das Filtrum auswaschen muss, ehe man weiter gehen kann. Die Abscheidung des Eisens durch kohlensauren Kalk oder Baryt in der Kälte dauert sehr lange Zeit, gibt grosse lockere Niederschläge, und damit auch grosse Waschflüssigkeiten.

Endlich ist die Trennung des Kupfers von Eisen durch Schwefelwasserstoff wohl möglich, aber aus sehr vielen Gründen zu unsern Zwecken nicht brauchbar. Das gefällte Schwefelkupfer muss mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen werden, und dann hat man erst einen Körper in den Händen, mit dem man von Neuem anfangen muss, um ihn zu bestimmen, und wobei das Anhaften an das Filtrum nicht der kleinste Uebelstand ist.

Aus allen diesen Gründen wäre eine Methode vorzuziehen, bei der die Abscheidung des Eisenoxydes überflüssig wäre, da sie an sich nicht leicht ist, und als eine fernere Operation Verluste veranlassen kann, und damit wären wir zugleich genöthigt, auf die maassanalytische Bestimmung zu verzichten.

Nach vielfachem Hin- und Herprobiren hat sich die folgende Methode als sehr leicht ausführbar und zu sehr sichern Resultaten führend, empfohlen. Es ist bei der Aufschliessung sogleich auf ein Verfahren Rücksicht genommen, wodurch alle schädlichen Metalle beseitigt werden, ohne dass man nöthig hätte, auf ihre Gegenwart eine Untersuchung hinzurichten.

1. Oxydische Erze. Dazu gehören das Kupferoxyd, das Oxydul, der Malachit, das phosphorsaure Kupferoxyd.

Man wäge das feine Erzpulver in nicht kleinerer Menge als 5 Grm. ab, und bei armen Erzen zu 10 Grm., bringe diess Pulver in eine kleine Porzellanschale von 100 mm. ($3\frac{3}{4}$ bis 4 Zoll) Durchmesser, setze dazu etwas Schwefelsäure, Wasser und Salpetersäure und bringe das Schälchen sogleich, mit einem grossen Uhrglase oder Kolbenboden bedeckt, auf eine Flamme und lasse die Flüssigkeit kochen. Anfangs spritzt dieselbe, namentlich bei Malachit, zuletzt aber spült sich das aufgelegte Glas ganz rein. Sobald die Masse beinahe trocken geworden ist und nicht mehr spritzt, hebe man das Glas auf, und verstärke die Flamme. Erst bei einer hohen Temperatur entweicht Schwefelsäurehydrat und wasserleere Schwefelsäure aus dem schwefelsauren Eisenoxyd, und man verstärkt die Flamme so weit, bis das Rauchen aufhört. Man schiebt die Schale von der Flamme und lässt erkalten. Dieser Aufschliessungsmethode liegen folgende Gründe unter.

Die Anwendung der Schwefelsäure hat den Zweck, das Kupfer in ein bei starker Hitze nicht zersetzbares Salz, schwefelsaures Kupferoxyd,

dagegen das Eisen in ein fast ganz unlösliches Salz, schwefelsaures Eisenoxyd, zu verwandeln. Ferner bildet sie mit etwa vorhandenem Blei schwefelsaures Bleioxyd, welches nach starkem Erhitzen ganz unlöslich ist. Die zugleich zugesetzte Salpetersäure bezweckt, das Eisen, und bei Rothkupfererz auch das Kupfer in Oxyd zu verwandeln, wodurch das Eisen mit der Schwefelsäure ein unlösliches, das Kupfer ein lösliches Salz bildet, und ausserdem Antimon und Zinn vollständig unlöslich zu machen.

Nachdem die Schale erkaltet ist, gibt man destillirtes Wasser zu, und bewirkt die Lösung unter Kochen. Die Flüssigkeit bringt man auf ein kleines Filtrum und lässt in eine kleine Platinschale ablaufen. Man süsst mit heissem Wasser vollständig aus. Das Filtrat enthält alles Kupfer und eine kleine Menge schwefelsaures Eisenoxyd. Die Platinschale mit ihrem Inhalt erwärmt man unter Zusatz von etwas Salzsäure auf einer kleinen Flamme und gibt kleine Stückchen von reinem Zink hinzu. Zunächst verwandelt sich das Eisenoxydsalz in Oxydulsalz und zugleich schlägt sich rein rosenrothes Kupfer auf die Platinschale und an das Zink nieder. Durch die Wärme wird diese Zersetzung sehr begünstigt, und in kurzer Zeit ist alles Kupfer theils fest an die Schale, theils in festen schwammartigen Massen in der Schale niedergeschlagen. Diesen Punkt muss man durch eine sichere Probe feststellen. Man giesst eine kleine Menge Schwefelwasserstoffwasser in eine Porzellanschale, setzt etwas Salzsäure zu, und nimmt dann mit einem Glasstabe einen Tropfen der über dem Kupfer stehenden Flüssigkeit in das Schwefelwasserstoffwasser hinüber. Wenn nicht mehr die geringste Färbung statt findet, ist alles Kupfer gefällt. Sobald sich eine schwache, selbst vorübergehende, braune Färbung zeigt, setzt man die Einwirkung des Zinkes fort. Es kommt nun auch darauf an, dass alles Zink vollständig gelöst oder wenigstens aus dem Kupfer entfernt sei. Wenn bei Zusatz von frischer Salzsäure keine Wasserstoffblasen mehr erscheinen, ist das Zink gelöst. Wenn das Zink bei vollständiger Fällung des Kupfers noch nicht ganz gelöst ist, kann man es auch mechanisch entfernen. Man hebt es mit einer Pincette aus dem Kupfer heraus, fasst es zwischen Daumen und Zeigefinger der linken Hand, dreht es damit um, während man destillirtes Wasser darüber spritzt. Es werden so die kleinsten Stückchen Kupfer losgelöst und in die Schale zurückgebracht. Wenn bei der vollständigen Fällung des Kupfers die Säure beinahe gesättigt worden ist, so kann sich metallisches Zink auf das Kupfer niedergeschlagen haben. Um diess zu entfernen giesst man die erste Flüssigkeit von schwefelsaurem Zink und Eisenoxydul sorgfältig von dem

Kupfer ab, gibt dann bereit gehaltenes heisses destillirtes Wasser und etwas Salzsäure hinzu. Es löst sich dann das Zink, und das Kupfer nimmt eine rein rosenrothe Farbe, wie galvanisch niedergeschlagenes Kupfer, an. Nun beginnt das Auswaschen mit bereits kochend gemachtem destillirten Wasser. Es ist wesentlich, dass das metallische Kupfer nicht die Luft berühre, so lange freie Säure in der Flüssigkeit ist. Man macht also die Operationen des Abwaschens der Säure rasch hinter einander ab. Die abgegossenen Flüssigkeiten sammelt man in einem Becherglase für den Fall, dass kleine Kupferstäubchen mit abgeflossen wären, die man dann nach nochmaligem Abgiessen der Waschflüssigkeit in die Platinschale zurückbringt. Wenn alle Säure abgewaschen ist, was man durch blaues Lackmuspapier sehr scharf erkennt, so giesst man das letztemal möglichst vollständig ab und stellt die Platinschale auf ein bereits in's Kochen gebrachtes Wasserbad. Die richtige Austrocknung ist eine sehr wichtige Operation, die den letzten Theil der ganzen Analyse bis zur Wägung ausmacht. Man bringt die scheinbar trockene Schale auf die vorher im Gleichgewicht befindliche Wage und macht eine vorläufige Wägung; dann bringt man die Schale noch 3 bis 4 Minuten auf das Wasserbad zurück, und darauf wieder auf die Wage. So lange sich noch eine Gewichtsabnahme zeigt, fährt man damit fort, bis zwei hintereinander geschehene Wägungen dieselbe Zahl zeigen. Man lässt nun unter der Chlorcalciumglocke erkalten und wägt schliesslich aus. Das erhaltene Gewicht gibt das metallische Kupfer ganz rein und ohne eine Correction. Hat man 5 Grm. Erz genommen, so gibt diess Gewicht, mit 20 multiplicirt, die Procente an Kupfer.

Von den etwa noch möglichen Beimengungen fremder Stoffe zum Erz sind ganz unschädlich das Zink, das Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel, ebenso Kalk, Bittererde, weil sie durch metallisches Zink nicht gefällt werden; Blei, Antimon und Zinn werden durch die Aufschliessungsarbeit beseitigt, ohne dass man von ihrer Gegenwart Kenntniss hat. Die rein rosenrothe Farbe des gefällten Kupfers zeigt, dass man den gesuchten Körper rein in Händen habe, und die fehlende Reaction auf Kupfer in den Waschwassern zeigt, dass man die ganze Menge habe. Dass in dem ausgezogenen Erzreste durch Säuren keine neue Menge Kupfer herausgezogen werden könne, kann man leicht durch einen Versuch feststellen und die eigentliche Fällung und Bestimmung des Kupfers sollte nicht eher beginnen, bis man diese Gewissheit hat.

2. Geschwefelte Erze, gemischte Hüttenproducte, Rohstein etc. Die Aufschliessung und Bestimmung geschieht im Allgemeinen wie bei den oxydischen Erzen, nur dass man wegen der schwierigen

Aufschliessbarkeit der geschwefelten Erze eine grössere Sorgfalt und Umsicht anwenden muss. Zunächst muss die Pulverung auf das allerfeinste geschehen, so lange man noch glänzende Flitterchen in dem Erzpulver erkennen kann. Man kann hierin nicht zu viel thun. Die anzuwendende Menge ist wieder 5 Grm. und man bringt sie in derselben Porzellanschale mit Schwefelsäure, Wasser und einer grösseren Menge Salpetersäure zusammen. Man lässt die Einwirkung unter gelinder Wärme vor sich gehen, ebenfalls in der bedeckten Schale, wobei ein reichliches Spritzen und Abfliessen von dem Uhrglase statt findet. Es scheidet sich eine grosse Menge Schwefel ab, der sich vereinigt und unangegriffenes Erzpulver einschliesst. Durch stärkere Wärme bewirkt man das Eintrocknen der Flüssigkeit, hebt zuletzt das Uhrglas ab, und verstärkt die Hitze bis zum Verbrennen des Schwefels und zum Verflüchtigen der freien Säure. Nach dem ersten Erkalten gibt man eine neue Portion Salpetersäure und sehr wenig Schwefelsäure hinzu, und erkennt bald an den rothen Dämpfen, dass noch unaufgeschlossenes Erzpulver vorhanden ist. Man erhitzt wieder zur Trockne und zum Verbrennen des Schwefels und lässt zum zweitenmale erkalten, dann setzt man nochmals Salpetersäure hinzu, zum Feuchtmachen der Masse und brennt zum drittenmale ab. Hiermit ist eine vollständige Aufschliessung bei gehörig feiner Pulverung des Erzes jedesmal gegeben. Diese drei Operationen sind bei reichhaltigen Kupferkiesen ganz unvermeidlich. Sie dauern kürzere Zeit, als wenn man in einer Operation sämmtlichen Schwefel durch Salpetersäure oxydiren will, wegen der sehr kleinen Menge der anzuwendenden Säure. Man kann diese Mengen nicht nach Gewicht angeben, wegen der sehr ungleichen Reichhaltigkeit der Erze. Es ist selbstverständlich, dass man bei reichen Erzen mit wenig Gangart mehr Säure als bei armen anwende. In der bei unzersetzttem Erzpulver sich wiederholenden Entwicklung rother Dämpfe hat man ein Zeichen, dass die Aufschliessung noch nicht beendigt sei. Das Eindampfen zur Trockenheit und Erhitzen in offener Schale hat hier noch den Zweck, den ausgeschiedenen Schwefel abzubrennen, wodurch die eingeschlossenen Erzreste gewöhnlich in's Glühen kommen und sich oxydiren. Zugleich wird aber auch dadurch die Salpetersäure zerstört oder verflüchtigt, welche die Fällung des Kupfers durch Zink lange verhindern würde, bis sie selbst durch das Zink zerstört wäre.

Die übrigen Operationen der Auslaugung, Fällung und Wägung des Kupfers sind genau, wie bei den oxydischen Erzen beschrieben wurde.

Für den Vorzug der empfohlenen Methode gegen alle übrigen sprechen hauptsächlich folgende zwei Gründe:

1. Dass man alle Kupfererze ohne eine vorläufige Untersuchung ihrer Zusammensetzung nach derselben Methode aufschliessen kann.
2. Dass alle vom Kupfer schwierig trennbaren Metalle, welche vorkommen können, entweder durch den Gang der Vorbereitung entfernt werden (Blei, Zinn, Antimon), oder dass sie auf das Resultat keinen Einfluss haben (Zink, Eisen, Kobalt, Nickel).

Neue Methode der Kohlensäurebestimmung.

Von

Professor **Alexander Müller.**

(Aus: Kgl. Vetensk. Afs. Förhandlingar 1861, Januarheft.)

Vom Verfasser mitgetheilt.

Bei meinen agrikultur-chemischen Untersuchungen bedurfte ich einer Methode, kleine Mengen Kohlensäure in Gemengen zu bestimmen, welche entweder leicht flüchtige Stoffe enthalten oder zur Entstehung solcher bei Anwendung der gewöhnlichen Methoden Veranlassung geben. Eine derartige Methode glaube ich in folgender Combination mehrerer einfacher Reactionen gefunden zu haben. Die in einem Carbonat befindliche Kohlensäure wird in einem verschlossenen Apparat durch Zusatz einer starken Säure in Freiheit gesetzt und darauf durch eine Barytlösung absorbiert; aus der Menge des ausgefallten Barytes ergibt sich die Menge der Kohlensäure. In Anwendung dieses Principis auf die Analyse der Ackererden bediene ich mich als Apparate:

Fig. 15.