

gegen scheidet sich dieselbe bei gleicher Behandlung, sofern gekocht wird, bis die schweflige Säure vollständig ausgetrieben ist, ein mit Jodsäure befeuchteter Streifen Stärkepapier also nicht mehr gebläut wird, quantitativ ab.*)

Bei einem Vorhandensein beider Erden in etwa gleichen Mengen erhält man nach Zimmermann mittelst dieses Verfahrens eine vollständige Trennung. Die Ausführung wird jedoch dadurch sehr erschwert, dass oft 15 bis 20 Stunden langes Kochen zur völligen Entfernung der schwefligen Säure erforderlich ist; dieser Endpunkt lässt sich etwas schneller erreichen, wenn man eine concentrirtere Lösung von unterschwefligsaurem Natron anwendet.

Sind die Erden nicht in annähernd gleichen Mengen vorhanden, überwiegt die Beryllerde, so ist die Fällung der Thonerde eine unvollständige. Noch ungünstiger gestalten sich die Resultate, wenn die Thonerde vorherrscht. In letzterem Falle ist die Methode überhaupt nur anwendbar, wenn man zunächst die Hauptmenge der Thonerde durch Zusatz von schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammon als Alaun abscheidet und die abdecantirte Flüssigkeit dann, wie oben beschrieben, behandelt.

Die weiteren Versuche, welche sich beziehen auf das Verhalten der Thonerde und der Beryllerde gegen kohlen-saures Ammon, Chlorammonium, kohlen-sauren Baryt, essig-saures Natron, schweflige Säure, auf den Umstand, dass nur die Thonerde fähig ist, einen Alaun zu bilden, sowie auf die verschiedene Wirksamkeit des phosphorsäuren Ammons bei Gegenwart von Citronensäure, können hier unerwähnt bleiben, da dieselben nicht zu Trennungsmethoden geführt haben, welche eine Empfehlung verdienen.

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Wismuth und Antimon im Handelskupfer. Paul Jungfer**) theilt zur Bestimmung kleiner Wismuthmengen im Handelskupfer ein Verfahren mit, welches ein rasches und bequemes Arbeiten gestattet, gleichzeitig aber auch zu genauen Resultaten führt.

Die Methode gründet sich auf die Thatsache, dass aus einer Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd, welche geringe Mengen von Wismuth

*) Der durch beigemengten Schwefel schwach erbsengelb gefärbte Niederschlag der Thonerde hat klein-krystallinische Beschaffenheit.

**) Inaugural-Dissertation. Rostock. 1887.

enthält, durch kohlensaures Natron zunächst das Wismuth gefällt wird. Versetzt man daher eine geringe Mengen von Wismuth enthaltende Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, bis ein geringer, bleibender Niederschlag entstanden ist, so wird hierdurch sämtliches Wismuth gefällt. Sammelt man den Niederschlag nach ein- bis zweistündigem Absitzen auf einem kleinen Filter und löst alsdann in einigen Tropfen Salzsäure, so ergibt diese Lösung bei dem Verdünnen mit Wasser eine Abscheidung von basischem Chlorwismuth, welches auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 110° C. getrocknet und gewogen werden kann.

In dieser Weise angestellte Versuche mit bekannten Mengen von Wismuth lieferten sehr günstige Resultate.

Ist in einem Handelskupfer das Wismuth zu bestimmen, so verfährt man nach dem Verfasser zweckmässig folgendermaassen:

Man löst das Kupfer in Salpetersäure, versetzt die etwas verdünnte Lösung in der Kälte unter tüchtigem Umrühren tropfenweise mit kohlensaurem Natron, bis ein geringer, bleibender Niederschlag entstanden ist, rührt einige Minuten kräftig um und lässt ein bis zwei Stunden stehen, damit noch etwa in Lösung gebliebenes Wismuth Gelegenheit hat, sich mit dem ausgeschiedenen basisch kohlensauren Kupferoxyd umzusetzen. Nach dem Abfiltriren des Niederschlags wird das Wismuth, wie oben beschrieben, als basisches Chlorwismuth abgeschieden.

Verbleibt beim Lösen des Kupfers ein Rückstand, so ist derselbe abzufiltriren, mit kohlensaurem Natron und Schwefel zu schmelzen und ebenfalls auf Wismuth zu prüfen, indem man nach W. Hampe*) verfährt.

Zur Trennung kleiner Mengen von Arsen und Antimon von Kupfer ist von Flajolot**) eine Methode vorgeschlagen worden, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Jodüre der genannten Elemente beruht. Das Kupferjodür ist in schwach saurer Lösung fast unlöslich, während Arsen- und Antimonjodür, letzteres bei Gegenwart von Weinsteinsäure, leicht löslich sind.

Paul Jungfer***) hat bei einer Prüfung dieser Methode gefunden, dass neben Kupfer das Arsen vollständig in Lösung bleibt, dagegen das

*) Diese Zeitschrift 13, 184.

**) Ann. des mines 1853, p. 641. — Journ. f. prakt. Chem. 61, 105.

***) a. a. O.

Antimon, selbst bei Gegenwart von Weinsteinsäure, zum Theil mit niederschlägt und aus dem Niederschlage nur durch sehr lange fortgesetztes Auswaschen vollständig entfernt werden kann. Dieser missliche Umstand lässt sich nun nach dem Verfasser leicht beseitigen, wenn man der Lösung vor dem Zusatz des Jodkaliums etwas Fluorkalium zufügt. Hierdurch gelingt es, selbst wenn der Zusatz von Weinsteinsäure unterlassen wird, nach kurzem Auswaschen das Kupferjodür vom Antimon zu befreien.*)

Zur Bestimmung von geringen Mengen von Antimon im Handelskupfer schlägt Jungfer vor, in folgender Weise zu verfahren:

10 g Kupfer werden in 50 cc Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewichte gelöst, die Lösung in einem grösseren Becherglase auf etwa 200 bis 300 cc verdünnt und, nach Zusatz von 150 mg aufgelöstem Fluorkalium, mit Jodkalium und schwefliger Säure versetzt. Die Fällung des Kupferjodürs bewirkt man zweckmässig zunächst in der Kälte, indem man das erforderliche Jodkalium**) nicht auf einmal, sondern in mehreren Portionen, abwechselnd mit schwefliger Säure, zufügt und einen Ueberschuss von Jodkalium vermeidet. Man bringt nun das Becherglas auf ein kochendes Wasserbad, bis sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hat, filtrirt alsdann und wäscht den Niederschlag 3 bis 4 mal durch Decantation mit heissem, schwefelsäurehaltigem Wasser aus. Nachdem im Filtrate die überschüssige schweflige Säure durch Jodlösung entfernt ist, wird während längerer Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der entstehende Niederschlag enthält neben Arsen und Antimon stets etwas Kupfer und etwa vorhandenes Blei und Wismuth. Die Schwefelmetalle werden nach dem Abfiltriren in Salzsäure und etwas chloresurem Kali gelöst. Aus der so erhaltenen Flüssigkeit kann man dann nach Zufügen von Weinsteinsäure und Versetzen mit überschüssigem Ammoniak durch vorsichtiges Zufügen von verdünntem Schwefelwasserstoffwasser Kupfer, Blei und Wismuth abscheiden. Nachdem man die Fällung unter Umrühren kurze Zeit gelinde erwärmt hat, filtrirt man rasch und trennt im Filtrate Arsen und Antimon nach bekannter Methode.

*) Dieses Verhalten wird wohl darauf beruhen, dass sich statt des Antimonjodürs sehr leicht lösliches Antimonfluorür-Fluorkalium bildet, das durch Wasser nicht zersetzt wird.

**) Auf 10 g Cu sind 26,2 g KJ zu nehmen.