

Ueber die Bestimmung des Kupferoxyduls im Kupfer.

Von

W. Hampe.

Die «Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft» enthalten in Nr. 16 (ausgegeben am 12. November 1877), Seite 1780, eine kurze Abhandlung von Herrn Prof. Rammelsberg über obigen Gegenstand.

Nachdem die Wichtigkeit der Kupferoxydulbestimmung hervorgehoben ist, heisst es wörtlich:

«Schon vor langer Zeit hatte ich mich überzeugt, dass Karsten's Angabe ganz unrichtig sei, dass Kupferoxydul auf die Silberlösung kräftig einwirke, und ich hatte vorgeschlagen, den Gehalt an Kupferoxydul durch Glühen des Kupfers in Wasserstoffgas zu bestimmen.*)

Neuerlich hat Hampe in einer Abhandlung über die Analyse des Kupfers diese Reduction ebenfalls empfohlen. Da sie aber die gesammte Sauerstoffmenge angibt, von welcher ein Theil auf Rechnung anderer Oxyde (z. B. Nickeloxyd) kommen könne, so schreibt er vor, eine neue Probe mit Silberauflösung zu behandeln, um aus dem Kupfergehalt des reducirten Silbers das Oxydul zu berechnen.

Nun hat H. Rose vor zwanzig Jahren**) gefunden, dass bei der Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Kupferoxydul sich neben Silber ein basisches Kupfernitrat fällt. Allein er hat weder die Zusammensetzung dieses Salzes noch das Verhältniss des in Form von normalem Nitrat aufgelösten Kupfers zu dem im Rückstand befindlichen festgestellt. Es ist klar, dass man ohne Kenntniss dieses Verhältnisses nichts über die Menge des Kupferoxyduls wissen kann. Deshalb habe ich diesen Punkt durch einige Versuche aufzuklären gesucht.»

Diese Darstellung kann nicht anders verstanden werden, als dass die Methode der Sauerstoffbestimmung im Gaarkupfer durch Glühen in

*) S. meinen Leitfaden f. d. quant. Analyse 2. Aufl. S. 233.

**) Pogg. Ann. 101, 513.

Wasserstoffgas von Rammelsberg herrühre und die Ermittlung des Kupferoxyduls durch Behandeln mit Silbernitrat erst durch seine Untersuchung des dabei entstehenden basischen Kupfernitrats die nöthige Rechnungsgrundlage erhalten habe, während von mir das erste Verfahren einfach acceptirt und das zweite ohne jene nothwendige Kenntniss der Zusammensetzung des basischen Salzes angewandt sei. Beide Meinungen, zu denen die Rammelsberg'sche Abhandlung jeden mit der einschlagenden Literatur nicht speciell Vertrauten veranlassen muss, widersprechen durchaus den thatsächlichen Verhältnissen. Zum Beweise hierfür berufe ich mich auf meine Abhandlung: «Beiträge zur Metallurgie des Kupfers», welche im Originale in der «Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preussischen Staate» **21**, 218 ff. (Jahrg. 1873), und **22**, 93 ff (Jahrg. 1874), sowie im Auszuge in dieser Zeitschrift **13**, 176 ff. und 352 ff. erschienen ist.

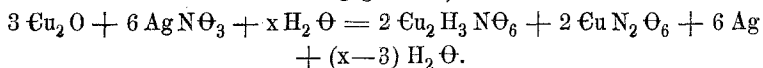
Beim Durchsehen derselben hätte sich Herr Rammelsberg zunächst überzeugen können, dass die Bestimmung des im Gaarkupfer enthaltenen Sauerstoffs durch Glühen in Wasserstoffgas nicht seine Erfindung sei, sondern bereits 7 Jahre vor dem Erscheinen der citirten zweiten Auflage seines Leitfadens von Dick*) benutzt war. Letzterer hatte als Resultat seiner Untersuchungen die Ansicht gewonnen, dass die Methode «keine hinlängliche Genauigkeit gewähre». In der That mussten erst zahlreiche und recht mühsame Untersuchungen ausgeführt werden, um den Nachweis der principiellen Richtigkeit der Methode erbringen, wie alle Fehlerquellen bei ihrer praktischen Ausführung aufdecken und Mittel zu deren Beseitigung angeben zu können. In ersterer Beziehung handelte es sich um den experimentellen Nachweis, dass Kupferfeilspäne auch im ungeschmolzenen Zustande bei Glühhitze durch Wasserstoff nicht bloss oberflächlich, sondern durch ihre ganze Masse reducirt werden; in zweiter Hinsicht wurde das Auskochen der Kupferfeile mit Kalilauge, das Erhitzen derselben im Kohlensäurestrom vor dem Abwägen, die Bestimmung des bei manchen Gaarkupfern aus absorbirter schwefliger Säure reducirten und als Schwefelwasserstoff entweichenden Schwefels u. s. w. als nothwendig erkannt. Endlich noch wurde die Leistungsfähigkeit des so vervollkommeneten Verfahrens den sorgfältigsten Prüfungen durch Anwendung auf synthetisch dargestellte Kupferoxydul enthaltende Kupfer von bekanntem Sauerstoffgehalt unterworfen. Alle diese Untersuchungen, nebst

*) Berg- und Hüttenmännische Zeitung, Jahrg. 1856 S. 328 ff.

den analytischen Daten, finden sich ausführlich in meiner citirten Abhandlung; und kann mir somit die Ausbildung des Verfahrens zu praktischer Brauchbarkeit nicht wohl bestritten werden.

Aehnlich verhält es sich mit der Bestimmung des Kupferoxyduls nach dem Karsten'schen, auf unrichtiger Voraussetzung beruhenden Principe. Gerade die Ermittlung des Kupferoxyduls war für mich von grösster Wichtigkeit, weil sie allein es möglich machte, meinen Hauptzweck: Ermittlung der Constitution der Gaarkupfer, zu erreichen; denn bereits im Beginne meiner Untersuchungen hatte ich erkannt, dass der in den Werkkupfern enthaltene Sauerstoff oft grösstentheils auf Antimoniate, Arseniate, sowie einige Metalloxyde entfällt und nur kleinstentheils auf Kupferoxydul. Ich prüfte deshalb alle bekannten Kupferoxydulbestimmungsmethoden und scheute dabei keine Mühe, wie wohl am besten daraus hervorgehen dürfte, dass ich der Untersuchung des Aubel'schen Verfahrens erst eine Atomgewichtsbestimmung des Kupfers vorausschickte, weil die Abweichung zwischen dem Berzelius'schen und Marchand'schen Atomgewichte Rechnungsdifferenzen zur Folge hatte, die 3—4mal grösser waren, als die Werthe, um deren Bestimmung es sich handelte.

Als Resultat aller dieser Untersuchungen ergab sich, dass lediglich die Behandlung des Kupfers mit völlig neutralem Silbernitrat in kalter, hinreichend verdünnter*) (auf jedes Gramm Kupfer mindestens 100 cc Wasser) Lösung und Bestimmung des Kupfergehalts der entstehenden Fällung eine genaue Bestimmung des Kupferoxyduls möglich mache. Der chemische Vorgang, welcher beim Zusammentreffen desselben mit Silbernitrat stattfindet, wurde auf Grund der ermittelten Zusammensetzung des entstehenden basischen Salzes angegeben**) zu



Auch die Art und Weise wie diese Ermittlung stattgefunden hatte, findet sich nebst den erforderlichen analytischen Daten in der citirten Abhandlung speciell beschrieben; ebenso sind die mancherlei Schwierigkeiten erwähnt, welche dabei überwunden werden mussten und die theils in der Darstellung eines reinen Kupferoxyduls, resp. in der Ermittlung des Gehaltes an reinem Kupferoxydul in dem Präparate lagen, theils dadurch herbeigeführt

*) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen **21**, 229; diese Zeitschr. **13**, 197.

) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen **21, 240; diese Zeitschr. **13**, 211.

wurden, dass letzteres, namentlich wenn es auf trockenem Wege erzeugt war, mit neutraler Silberlösung sich nicht durch die ganze Masse, sondern nur partiell zersetzt. Glücklicherweise fällt dieser Uebelstand bei Gaarkupfern weg, denn diese enthalten das Oxydul in der Metallmasse so fein zertheilt, dass bei der Lösung des Kupfers in dem Silbernitrat auch jedes Molecül Oxydul der Einwirkung des Silbersalzes blossgelegt wird.

Es konnte deshalb für die Berechnung der Gaarkupferanalysen einfach die aus obiger Umsetzungsgleichung abgeleitete Regel aufgestellt werden (S. 242 resp. 214): «Das aus dem Silberniederschlage abgeschiedene Kupfer ergibt: mit 1,5 multiplicirt, die Menge des als Kupferoxydul vorhanden gewesenen Kupfers; mit 1,6895^{*)} multiplicirt, die Menge des Kupferoxyduls; mit 0,1895^{**)} multiplicirt, die Menge des im Kupferoxydul enthaltenen Sauerstoffs».

Der Beweis für die Richtigkeit des ganzen Verfahrens in der angegebenen Ausführung ward schliesslich noch durch zahlreiche Analysen erbracht, speciell auch durch die Versuche,^{***)} bei denen synthetisch dargestellte Legirungen von chemisch reinem Kupfer und reinem Kupferoxydul dem Verfahren unterworfen und Resultate erzielt wurden, welche sowohl mit der aus der Synthese bekannten Zusammensetzung, wie mit den Ergebnissen des Glühens im Wasserstoffstrome übereinstimmten.

Es ist demnach höchst befremdlich, dass Herr Professor Rammelsberg alle diese Untersuchungen mit absolutem Schweigen übergeht und die Sache so darstellt, als habe er zuerst die Nothwendigkeit erkannt, die Zusammensetzung jenes basischen Salzes zu ermitteln und als sei dies vor ihm noch nicht geschehen.

Wenden wir uns nun zu den von ihm gewonnenen Resultaten selbst. Es heisst in der Abhandlung: «Eine gewogene Menge Kupferoxydul wurde mit einem Ueberschuss von salpetersaurer Silberlösung digerirt. In dem blauen Filtrat fanden sich nach Entfernung des Silbers 28,8% des angewandten Kupfers. Von der Fällung wurde ein Theil geglüht; er hinterliess 36,5%, bestehend aus Silber und Kupferoxyd. Der Silbergehalt fand sich = 52,13, mithin waren 27,44 Kupfer vorhanden, welche 6,92 Sauerstoff bedürfen.

Durch Behandeln einer anderen Portion mit Barytwasser liessen sich 14,22% $N_2 O_5$ nachweisen.

^{*)} Genauer 1,68948.

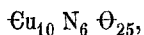
^{**)} Genauer 0,18948.

^{***)} S. 242, resp. S. 214.

Mithin enthielt das Ganze:

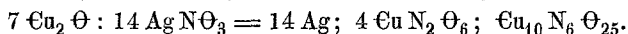
Silber	52,13	Sauerstoff
Kupferoxyd	34,37 = 70,73	14,3
Salpetersäure-Anhydrid . .	14,22 = 29,26	21,7
	<hr/> 100,72	<hr/> 100

Das basische Kupfernitrat ist hiernach



welches = 71,0 Kupferoxyd sein muss:

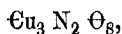
Da sich nun die Kupfermengen im normalen und im basischen Kupfernitrat = 28,8:71,2 = 2:5 verhalten, so scheint die Reaction ganz einfach zwischen 1 Mol. Cu_2O und 2 Mol. AgNO_3 zu erfolgen:



Somit kommen für 5 Theil Kupfer in der Fällung 7 Theile Kupfer als Oxydul in Rechnung.

In jener sollten 5 Cu:7 Ag enthalten sein. Die oben mitgetheilten Zahlen gaben weniger Silber; da 27,45 Cu:52,13 Ag = 9:10 At. ist.

Wäre das basische Nitrat



= 67,8 CuO, so würde die Reaction zwischen 2 $\text{Cu}_2 \text{O}$ und 4 AgNO_3 erfolgen und es wären dann für 3 Thl. Kupfer in der Fällung 4 Thl. als Oxydul zu berechnen».

Abgesehen von einem entstellenden Druckfehler (36,5% Silber und Kupferoxyd statt 86,5%) und mehreren das Verständniss erschwerenden unpräcisen Ausdrücken fehlt zunächst jede Angabe über die Art der Darstellung des Oxyduls, eventuell seine Prüfung auf Reinheit; weiter ist der Kupfergehalt des Niederschlags nicht direct ermittelt, sondern nur durch Differenzbestimmung erschlossen; endlich hat man es lediglich mit einem einzigen Versuche zu thun. Die aus ihm abgeleitete Umsetzungs-gleichung verlangt für das in dem Niederschlage enthaltene Kupfer und Silber ein Verhältniss von 5 At. Cu:7 At. Ag, also für die gefundene Kupfermenge von 27,44% nach der Proportion

$$\frac{27,44}{x} = \frac{5 \cdot 63,172}{7 \cdot 107,66}$$

65,47% Silber, während nur 52,13% gefunden waren.

Man sollte meinen, eine so erhebliche Differenz hätte Herrn Ram-melsberg überzeugen müssen, dass die Prämissen, welche eine so man-gelhafte Uebereinstimmung im Gefolge hatten, fehlerhaft seien. Dies ist

aber keineswegs der Fall, sondern Herr Rammelsberg sagt nur: «Die oben mitgetheilten Zahlen gaben weniger Silber».

Im Folgenden werde ich jetzt jenen Fehler aufdecken und damit zeigen, dass Herr Rammelsberg seine eigene Analyse nicht einmal richtig zu interpretiren verstanden hat.

Rammelsberg gibt an, dass 28,8 % des als Kupferoxydul angewandten Kupfers bei der Behandlung mit Silbernitrat in Lösung gegangen seien, folglich musste der Niederschlag $100 - 28,8 = 71,2$ % Kupfer aufgenommen haben. Da nun dieser Niederschlag nach Rammelsberg die procentische Zusammensetzung

$$\begin{array}{l} \text{Ag} = 52,13 \% \\ \text{Cu} \Theta = 34,37 \text{ «} = 27,44 \% \text{ Cu}^*) \\ \text{N}_2 \Theta_5 = 14,22 \text{ «} \\ \hline 100,72 \% \end{array}$$

hatte, so betrug die auf 71,2 % Kupfer gefällte Silbermenge 135,2644 %
denn $\frac{27,44}{71,2} = \frac{52,13}{x}$; $x = 135,2644$.

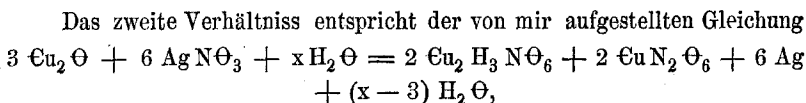
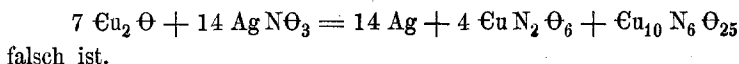
Weiter kann nicht wohl bestritten werden, dass das ausgefällte Silber einen Maassstab für das effectiv zersetzte Kupferoxydul abgibt, denn nur durch die Spaltung des letzteren in Kupfer und Oxyd und die Umsetzung des Kupfers mit Silbernitrat wird ja überhaupt Silber gefällt — $\text{Cu}_2 \Theta + 2 \text{AgN}\Theta_3 = 2 \text{Ag} + \text{Cu} \Theta + \text{CuN}_2 \Theta_6$ — und für diesen Vorgang ist es ganz gleichgültig, ob und in welchem Verhältnisse sich das gebildete Kupfernitrat und Oxyd später zu einem basischen Salze vereinigen. Je 2 At. Silber erfordern immer 1 At. Kupfer zu ihrer Fällung. Hieraus ergibt sich mit Nothwendigkeit, dass bei der Rammelsberg'schen Analyse zu der Fällung von 135,2644 % Silber verbraucht wurden 39,684 % Kupfer; mithin repräsentirt der zweifache Betrag, 79,368 %, die dem effectiv zersetzten Kupferoxydul, und die Differenz gegen 100 %, also 20,632 %, die dem nicht zersetzten Kupferoxydul entsprechende Kupfermenge. Dieses Kupferoxydul hatte sich der Umsetzung entzogen in Folge der Umhüllung mit basischem Salz und Silber, ein Verhalten, auf das in meiner Abhandlung**) genügend aufmerksam gemacht ist.

*) Genauer 27,4378 %; die Rammelsberg'sche Zahl ist im Folgenden beibehalten, da die Differenz von keinem Belang ist.

**) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 21, 239 f.; diese Zeitschr. 13, 210.

Offenbar hätte also dieses Kupfer, welches dem bei der Reaction gar nicht theilgenommenen Kupferoxydul entspricht, von der neben dem Silber im Niederschlage gefundenen Kupfermenge abgezogen werden müssen, um als Differenz die dem basischen Nitrate entsprechende Kupfermenge zu ergeben. Diese betrug $71,2 - 20,632 = 50,568\%$; mithin verhält sich das im basischen Nitrate enthaltene Kupfer zu dem in Lösung gegangenen nicht, wie Rammelsberg angibt, wie $71,2 : 28,8$, sondern wie $50,568 : 28,8$.

Es folgt daher aus Rammelsberg's eigener Analyse, dass seine auf ersteres Verhältniss basirte Umsetzungsgleichung:



nach welcher das gefällte Kupfer sich zu dem gelösten wie $2 : 1$ verhalten muss, allerdings ebenfalls nicht völlig, sondern nur ungefähr; jedoch kann dies bei den sehr wenig exacten analytischen Daten, auf welche die Rechnung basirt ist, nicht befremden.

Was endlich die letzte Aeusserung Rammelsberg's: «Da es nicht unwahrscheinlich ist, dass je nach Umständen sich verschiedene basische Kupfernitratre bilden können, so wird diese Methode, den Gehalt an Oxydul im Kupfer zu bestimmen, keinesfalls genau sein» anbelangt, so wird dieselbe durch die zahlreichen, oben angedeuteten und in meiner Abhandlung detaillirt beschriebenen Analysen, sowie durch alle seitdem gemachten Erfahrungen auf das Bestimmteste widerlegt. Die Methode gibt zuverlässige Resultate, nur müssen, wie dies ja bei allen analytischen Methoden zu geschehen hat, gewisse Cautelen, die speciell angegeben sind, beobachtet werden. Wegen des kleinen, ziemlich constanten Fehlers von $0,09\%$ $\text{Cu}_2 \text{ O}$ oder $0,01\%$ O , um den der Gehalt zu hoch gefunden wird, weil auch sauerstofffreies Kupfer beim Behandeln mit Silbernitrat eine Spur Kupfer — für jedes Gramm angewandtes Kupfer $0,0007 \text{ g}$ — in dem gefällten Silber hinterlässt, verweise ich auf meine Abhandlung.

Zum Schlusse sei noch des von Herrn Rammelsberg gemachten Vorschlags*) gedacht, das Kupferoxydul durch Behandeln des möglichst

*) Rammelsberg, Leitfaden für die quantitative chemische Analyse, 2. Aufl., 1863, S. 234.

fein zertheilten Gaarkupfers mit Salzsäure bei Luftabschluss aus dem eintretenden Gewichtsverluste zu ermitteln. Es liegt auf der Hand, dass Salzsäure nur von der Oberfläche der Kupferfeile Oxydul (nebenbei auch andere Sauerstoffverbindungen) weglösen, aber doch unmöglich in das Innere des Metalls eindringen kann, mithin das Verfahren völlig falsche Resultate geben muss. Wegen dieser von vornherein klar zu Tage tretenden Unbrauchbarkeit, hatte ich in meiner Abhandlung dasselbe nur kurz als unausführbar*) bezeichnet, ohne den Namen des Autors zu nennen; letzteres lediglich aus Pietät. Nichtsdestoweniger hat Herr Professor Ramelsberg dasselbe Verfahren auch in der dritten Auflage (1874) seines Leitfadens S. 215, abermals in Vorschlag gebracht.

Clausthal, 1. December 1877.

Ueber eine neue Kreatinin-Reaction.

Von

O. Maschke.

Sättigt man eine verdünnte wässrige Kreatininlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Soda, fügt dann etwas Fehling'sche Flüssigkeit hinzu, oder noch besser nur Seignettesalz und soviel Kupfervitriol, dass die Flüssigkeit nicht zu blau erscheint, so tritt, wenn das Ganze in einem bedeckten Gefässe bei Seite gestellt wird, in kürzerer oder längerer Zeit eine weisse Trübung auf. Bei nicht zu kleinen Mengen Kreatinin nimmt diese Trübung rasch zu, verwandelt sich in Flocken, die in wenigen Stunden zu Boden sinken und dort einen weissen Absatz bilden. Ausserordentlich beschleunigt wird diese Reaction durch wenige Minuten langes Erwärmen auf 50° — 60° C.; dann zeigt sich die Trübung bei grösserem Kreatiningehalt schon während des Abkühlens, bei geringerem nach dem vollständigen Erkalten, oder kurze Zeit darauf. Wird der Versuch in einem Reagensglase ausgeführt und benutzt man zur Abkühlung einen kalten Wasserstrahl, so kann die Zeit bis zum Auftreten des Niederschlages noch um Vieles abgekürzt werden.

*) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen **21**, 238; diese Zeitschr. **13**, 208.