

der Auflösung binzusetzt; der gebildete Niederschlag wird mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak gewaschen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man das feuerbeständige Alkali.

### XXIII. Kupfer.

**Bestimmung des Kupfers und des Kupferoxyds.** — Das Kupferoxyd läßt sich aus seinen Auflösungen am besten durch reine Kalialösungen fällen. Die kupferoxydhaltige Flüssigkeit wird in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale vorsichtig zum Kochen gebracht, und dann mit einer Auflösung von Kali versetzt; hierdurch wird das Kupferoxyd mit braunschwarzer Farbe als ein schwerer Niederschlag gefällt.

Geschieht das Fällen des Kupferoxyds in der Kälte, so fällt Kupferoxydhydrat als ein voluminöser blauer Niederschlag, der aber durch's Kochen schwer und braunschwarz wird und sich in Kupferoxyd verwandelt. Es ist immer nothwendig, das Kupferoxydhydrat durch Erwärmen in Kupferoxyd zu verwandeln, weil ersteres nicht so vollständig ausgesüßt werden kann, wie letzteres.

Das Kupferoxyd läßt sich schwer, aber vollkommen aussüßen; am besten geschieht es mit heißem Wasser, weil dadurch vollständig die letzten Spuren von Kali weggenommen werden. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht, was recht gut in einem Platintiegel geschehen darf, in welchem auch das Filtrum verbrannt werden kann. Wird dadurch etwas Kupferoxyd zu Oxydul reducirt, so oxydirt sich dasselbe leicht wieder durch den Luftstrom, den man beim Glühen im Platintiegel erregt. Das Kupferoxyd muß unmittelbar nach dem Erkalten im gut bedeckten Platintiegel gewogen werden, weil es sonst Feuchtigkeit anzieht.

Je verdünnter die Auflösung des Kupferoxyds ist, um so vollständiger wird dasselbe durch Kali gefällt. Ist

die Auflösung sehr concentrirt, so bleiben nach der Fällung mit Kali Spuren von Kupferoxyd in der Flüssigkeit zurück, und es wird diese durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gebräunt, was nicht der Fall ist, wenn man vor dem Zusatz von Kali die Kupferoxydauflösung mit vielem Wasser verdünnt hat.

Wenn die Auflösung des Kupferoxyds lange mit der Kaliallösung gekocht worden ist, so hat sich etwas des Kupferoxyds so fest an die Wände der Porcellan- oder der Platinschale gesetzt, daß es nicht durch mechanische Mittel davon abgebracht werden kann. Man löst dann diese kleine Menge des Kupferoxyds in einigen Tropfen verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, setzt Wasser und Kaliallösung hinzu, und fällt durch's Kochen das Kupferoxyd. Ist die Auflösung des Kupferoxyds sehr verdünnt, so setzt sich nichts davon bei der Fällung desselben an die Wände des Gefäßes.

Wenn in einer Flüssigkeit Kupferoxyd durch einen Ueberschuß von Ammoniak aufgelöst ist, so wird es durch Kochen mit Kali vollständig daraus niedergeschlagen.

Das Kupferoxyd darf nicht durch kohlensaures Kali niedergeschlagen werden; denn es bleibt etwas Kupferoxyd in der Auflösung zurück, das erst erhalten werden kann, wenn die Flüssigkeit bis zur Trockniß abgedampft und das Salz gelinde geglüht wird.

Auch die Methode, aus der Kupferoxydauflösung das Kupfer regulinisch durch blankes Eisenblech niederzuschlagen, giebt nicht ein genaues Resultat, weil das regulinische Kupfer sich während des Trocknens oxydulirt, und auch gewöhnlich mit Kohle gemengt ist, welche, indem das Eisen aufgelöst wird, sich ausscheidet.

Das Kupfer im metallischen Zustande wird in seinen Verbindungen in Salpetersäure, oder auch in Königswasser aufgelöst. In der Auflösung ist immer Kupferoxyd enthalten, das gefällt wird, und aus dessen Gewicht man die Menge des metallischen Kupfers berechnet.

f. 0, 781.

**Bestimmung des Kupferoxyduls.** — Ist in einer Substanz Kupferoxydul enthalten, so wird dasselbe durch Auflösung in Salpetersäure in Kupferoxyd verwandelt, das durch Kalilösung gefällt wird, und aus dessen Gewicht man die Menge des in der Substanz enthaltenen Kupferoxyduls berechnet.

Ist in einer Auflösung Kupferchlorür enthalten, so verwandelt sich dies beim Zutritt der Luft und bei einem Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure nach einiger Zeit in Kupferchlorid; aus der Auflösung desselben kann durch Kalilösung Kupferoxyd gefällt werden.

*181.* **Trennung des Kupferoxyds vom Wismuthoxyd.** — Vom Wismuthoxyde trennt man das Kupferoxyd am besten durch kohlen-saures Ammoniak, das, im Ueberschufs hinzugesetzt, das Kupferoxyd auflöst und das Wismuthoxyd fällt. Man filtrirt den Niederschlag nicht unmittelbar nach dem Zusatz des kohlen-sauren Ammoniaks, sondern man läßt das Ganze einige Zeit an einem warmen Orte stehen, damit das Wismuthoxyd sich vollständig aus der Flüssigkeit absetzen kann. Es ist gut, das Wismuthoxyd auf dem Filtrum noch feucht mit einer Auflösung von kohlen-saurem Ammoniak zu übergießen, um die letzten Antheile von Kupferoxyd wegzunehmen, was indessen nicht gut gelingen will; darauf wird es geglüht und gewogen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Kupferoxyd durch Kalilösung, nachdem durch gelindes Abdampfen der Ueberschufs von kohlen-saurem Ammoniak verjagt worden ist, und man dann etwas reines Ammoniak hinzugefügt hat.

**Trennung des Kupferoxyds vom Bleioxyd.** — Vom Bleioxyde trennt man das Kupferoxyd am besten auf folgende Weise: Man löst beide Oxyde in Salpetersäure auf, versetzt die Auflösung mit Schwefelsäure, dampft sie bis zur Trockniß ab, und erhitzt die Masse zuletzt so, daß auch die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure verjagt wird. Die trockne Masse wird dann mit Wasser

übergossen, wodurch das schwefelsaure Bleioxyd ungelöst zurückbleibt; dies wird filtrirt und ausgestüßt, darauf getrocknet, schwach geglüht und seiner Menge nach bestimmt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man durch reine Kaliallösung das Kupferoxyd.

Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch eine sehr kleine Quantität von schwefelsaurem Bleioxyd, die zuerst vom Wasser aufgelöst und durch das Uebermaafs des Kali's aufgelöst erhalten worden ist. Man setzt so viel einer Säure zu dieser Auflösung, daß die Flüssigkeit dadurch gesättigt wird, und fügt darauf etwas oxalsaures Ammoniak hinzu, wodurch man die kleine Menge Bleioxyd als oxalsaures Salz niederschlägt; dies wird geglüht und so in Bleioxyd verwandelt.

Auf ähnliche Weise behandelt man jede Flüssigkeit, welche beide Oxyde aufgelöst enthält; es ist indessen gut, wenn sie keine ammoniakalische Salze enthält, weil das Verdampfen des schwefelsauren Ammoniaks mit Schwierigkeiten verbunden ist.

Nach dieser Methode erhält man ein genaueres Resultat, als wenn man Bleioxyd und Kupferoxyd durch kohlen-saures Ammoniak trennt. Das gefällte kohlen-saure Bleioxyd enthält, wenn auch ein großer Ueberschufs von kohlen-saurem Ammoniak angewandt worden ist, immer etwas Kupferoxyd, wodurch es grünlich gefärbt wird. Uebergießt man auf dem Filtrum das kohlen-saure Bleioxyd mit einer Auflösung von kohlen-saurem Ammoniak, so löst sich zwar etwas Kupferoxyd wieder auf, doch ist es sehr schwer, das kohlen-saure Bleioxyd ganz davon zu befreien.

Trennung des Kupferoxyds vom Cadmiumoxyd. — Das Kupferoxyd trennt man vom Cadmiumoxyd, nach Stromeyer (Schweigg. Jahrb., Bd. XXI. S. 301.), durch kohlen-saures Ammoniak, das im Ueberschufs hinzugefügt werden muß. Es wird hierdurch kohlen-saures Cadmiumoxyd gefällt; das Kupferoxyd bleibt

mit etwas Cadmiumoxyd aufgelöst. Stellt man diese Auflösung der Luft aus, so setzt sich zuerst das Cadmiumoxyd fast vollständig ab, während kohlen-saures Ammoniak verdunstet und das Kupferoxyd noch aufgelöst bleibt.

Trennung des Kupferoxyds von den Oxyden des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinkes, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Von allen Oxyden, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, kann das Kupferoxyd sehr leicht getrennt werden. Man macht die Auflösung der Oxyde sauer, am besten durch Chlorwasserstoffsäure, und läßt dann sehr langsam einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch streichen; hiermit fährt man so lange fort, bis die Flüssigkeit vollkommen mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt ist, und noch stark danach riecht, wenn auch kein Gas mehr hindurch geleitet wird.

Das gefällte Schwefelkupfer wird sehr bald filtrirt und mit Wasser ausgesüßt; das Aussüßen muß schnell und hinter einander fortgesetzt und nicht unterbrochen werden. Es ist besser zum Aussüßen Wasser anzuwenden, zu welchem etwas Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt worden ist. Süßt man das gefällte Schwefelkupfer mit reinem Wasser zu langsam aus, so läuft zwar immer das Aussüßungswasser klar durch's Filtrum, wenn aber dasselbe mit der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit vereinigt wird, so wird dieselbe oft stark gebräunt. Die Ursache dieser Erscheinung ist die, daß das frisch gefällte Schwefelkupfer sich beim Zutritt der Luft etwas oxydirt, und das Oxydirte vom Wasser aufgelöst wird. Vermischt sich nun diese Auflösung mit der Flüssigkeit, die vom Schwefelkupfer abfiltrirt worden ist, so wird, weil diese noch freies Schwefelwasserstoff aufgelöst enthält, wiederum etwas Schwefelkupfer gefällt und die Flüssigkeit gebräunt. Man hat dies nicht zu befürchten, wenn das Aussüßungswasser etwas Schwefelwasserstoff

aufgelöst enthält, oder auch, wenn das Ausfüßen sehr rasch geschieht und nicht unterbrochen wird.

Wenn aus einer sauren Flüssigkeit Kupferoxyd als Schwefelkupfer durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, so ist die Fällung vollendet, wenn das Schwefelkupfer, nachdem das Gas durch die Flüssigkeit zu strömen aufgehört hat, nach Entfernung des Entwicklungsapparats stark nach Schwefelwasserstoff riecht. Man muß nach vollständiger Fällung mit dem Filtriren des Schwefelkupfers nicht zu lange säumen, weil, wenn Salpetersäure oder Königswasser in der Auflösung zugegen, und dieselbe nicht zu sehr verdünnt ist, die Säure, selbst in der Kälte, leicht oxydirend auf das Schwefelkupfer wirkt, und nach einiger Zeit grössere oder geringere Mengen davon auflöst. So lange indessen die Auflösung nach Schwefelwasserstoff riecht, ist dies noch nicht der Fall gewesen; es ist aber deshalb durchaus nothwendig, daß die Flüssigkeit beständig während des Filtrirens nach Schwefelwasserstoffgas riechen muß.

Aus dem Schwefelkupfer läßt sich nicht die Menge des Kupferoxyds, die in der Auflösung enthalten war, berechnen, weil es sich während des Trocknens an der Luft etwas oxydirt. Es ist daher nothwendig, das Schwefelkupfer in Kupferoxyd zu verwandeln, und dieses zu bestimmen. Man nimmt das Schwefelkupfer, wenn es ausgesüßt worden ist, noch feucht mit dem Filtrum vom Trichter und legt es in ein Becherglas; darauf übergießt man es mit Salpetersäure oder mit Königswasser, und läßt es damit so lange digeriren, bis alles Kupfer oxydirt worden und der ausgeschiedene Schwefel von gelber Farbe ist. Durch Königswasser wird dies weit leichter bewirkt, als durch Salpetersäure allein. Die Auflösung filtrirt man vom ausgeschiedenen Schwefel, süßt diesen aus und fällt aus der warmen Auflösung durch Kaliauflösung das Kupferoxyd. Hierbei ist es durchaus nothwendig, das Filtrum mit dem Schwefelkupfer nicht zu

lange und bei gar zu starker Hitze mit der Salpetersäure oder dem Königswasser digeriren zu lassen; denn in diesem Falle erzeugt sich durch Einwirkung der Säure auf das Papier des Filtrums eine organische Substanz, durch deren Gegenwart die Fällung des Kupferoxydes durch Kaliauflösung nicht vollständig geschieht. Geschieht indessen die Digestion des Schwefelkupfers nur bei geringer Hitze, und nur so lange, bis der abgeschiedene Schwefel von gelber Farbe ist, so läßt sich noch vollständig das Kupferoxyd durch Kali fällen.

Wenn indessen unvorsichtiger Weise das Filtrum mit dem Schwefelkupfer zu lange mit der Säure in Digestion gestanden hat, und man befürchten muß, daß das Kali aus der Auflösung nicht den ganzen Gehalt des Kupferoxydes fällen kann, so muß entweder dasselbe noch einmal durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkupfer gefällt werden, oder, was besser ist, man setzt zu der Auflösung Schwefelsäure, und dampft dieselbe bei gelinder Hitze bis fast zur Trockniß, oder so lange ab, bis keine salpetersauren Dämpfe mehr entwickelt werden. Durch die Schwefelsäure wird hierbei die aufgelöste organische Substanz verkohlt, und zuletzt die größte Menge der ausgeschiedenen Kohle während der Erwärmung mit der concentrirten Schwefelsäure oxydirt. Man löst darauf das schwefelsaure Kupferoxyd mit der noch überschüssigen Schwefelsäure in Wasser auf, und fällt aus der Auflösung das Kupferoxyd durch Kalilösung.

Das durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Schwefelkupfer kann auf eine leichtere Art in Kupferoxyd verwandelt werden, wenn man es, nachdem es auf dem Filtrum ziemlich trocken geworden ist, in einem Platintiegel beim Zutritt der Luft so lange glüht, bis keine Schwefel- flamme sich mehr im Platintiegel zeigt, den geglühten Rückstand in einer Säure auflöst, und aus dieser Auflösung das Kupferoxyd mittelst einer Auflösung von reinem Kali fällt. Das Filtrum des Schwefelkupfers kann da-

dabei auf die gewöhnliche Art im Platintiegel verbrannt werden. Da beim Rösten des Schwefelkupfers sich immer mehr oder weniger Kupferoxydul bildet, so ist es gut, zur Auflösung des geglühten Rückstands Salpetersäure, und diese heiß anzuwenden. Es scheidet sich oft dadurch noch etwas nicht oxydirter Schwefel aus, welcher abfiltrirt werden muß.

Man kann auch Kupferoxyd aus neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen vollständig durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak niederschlagen. Das gefällte Schwefelkupfer ist vollkommen unauflöslich in jedem Ueberschuß von Ammoniak und von Schwefelwasserstoff-Ammoniak; es oxydirt sich aber an der Luft noch leichter, als das aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Schwefelkupfer, und muß daher mit Wasser ausgüßt werden, zu welchem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist. Nach dem Ausfüßen behandelt man es, wie das durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Schwefelkupfer.

Weil das Kupferoxyd so leicht in Ammoniak auflöslich ist, so pflegt man es wohl hierdurch von Substanzen zu trennen, die durch Ammoniak vollständig gefällt werden. Man scheidet auf diese Weise oft Eisenoxyd vom Kupferoxyd; allein das so gefällte Eisenoxyd enthält eine nicht unbedeutliche Menge Kupferoxyd, die durch keinen Ueberschuß von Ammoniak vollständig weggenommen werden kann. Die Trennung durch Schwefelwasserstoffgas ist daher dieser sehr vorzuziehen.

Oxyde, die in einer Auflösung von Kali auflöslich sind, können durch dieses Mittel vom Kupferoxyde oft nicht getrennt werden. So z. B. ist es nicht möglich, durch den größten Ueberschuß von Kalilösung Zinkoxyd von Kupferoxyd zu trennen; das Kupferoxyd wird zwar dadurch vollständig niedergeschlagen, aber es ist durch Zinkoxyd, das mit ihm zugleich gefällt wird, verunreinigt. Man begeht daher einen großen Fehler, wenn man bei



einer quantitativen Untersuchung des Messings die Auflösung desselben mit Kali behandelt. Die Trennung beider Oxyde in der Auflösung wird vollständig und leicht durch Schwefelwasserstoffgas bewerkstelligt, wenn dieses durch die saure Auflösung beider Oxyde geleitet wird.

Durch das Schwefelwasserstoffgas trennt man in sauren Auflösungen das Kupferoxyd von den Oxyden des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Eisens und des Mangans. Auch vom Zinkoxyde trennt man das Kupferoxyd durch Schwefelwasserstoffgas, doch muß dann die Auflösung etwas stärker sauer gemacht werden, damit kein Schwefelzink neben dem Schwefelkupfer gefällt wird; ferner scheidet man das Kupferoxyd noch durch Schwefelwasserstoffgas von den Erden und den Alkalien.

#### XXIV. Silber.

Bestimmung des Silbers und des Silberoxyds. — Das Silberoxyd kann mit großer Genauigkeit und leichter, als viele der übrigen Oxyde, von andern Substanzen getrennt und quantitativ bestimmt werden. Aus einer Auflösung wird das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber, welches unauflöslich ist, niedergeschlagen. Hierbei hat man weiter keine Vorsichtsmaßregel zu beobachten, als die Auflösung vor der Fällung des Chlorsilbers durch etwas Salpetersäure sauer zu machen. Aus einer neutralen Auflösung setzt sich das gebildete Chlorsilber nicht so gut ab, und ammoniakalisch darf sie nicht sein, da bei einem Ueberschuß des Ammoniaks gar kein Chlorsilber niedergeschlagen wird. Hat man eine stark concentrirte Silberoxydauflösung, so muß man sie nicht mit sehr starker Chlorwasserstoffsäure behandeln, weil dann ein Ueberschuß derselben etwas Chlorsilber auflösen könnte, das indessen vollständig niederfällt, wenn die Auflösung mit Wasser verdünnt wird.

Es ist genauer, zur Fällung des Silberoxyds Chlor-