

Wir erhalten demnach den Phosphorsäuregehalt ausgedrückt in Cubikcentimetern Chamäleon, diese werden auf schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak nach dem Tagestire reducirt, und aus diesem die Phosphorsäure durch eine einfache Multiplication erhalten. In Bezug auf Chamäleon sind 2 Atome Eisendoppelsalz gleich 1 Atom Kleesäure, indem beide 1 Atom Sauerstoff aufnehmen, 1 Atom Kleesäure ist gleich 1 Atom Kalk, dieses gleich $\frac{1}{3}$ Atom Phosphorsäure, folglich, wenn wir Anfang und Ende dieser Kette nehmen, 2 Atome Eisendoppelsalz = $\frac{1}{3}$ Atom

Phosphorsäure; oder 392 Eisendoppelsalz = $\frac{71,36}{3} = 23,786$ Phos-

phorsäure. Es muss also das Eisendoppelsalz mit $\frac{23,786}{392}$ oder 0,06068

multiplcirt werden, um Phosphorsäure zu erhalten.

Vierzehntes Capitel.

K u p f e r.

a) Mit Cyankalium.

1) Systematische Flüssigkeit.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Kupferlösung=1 Pc. Substanz.	1 CC. Kupferlösung ist gleich
131) Kupfer	Cu	31,68	0,3168 Gr.	0,003168 Gr.
132) Kupferoxyd .	Cu O	39,68	0,3968 „	0,003968 „

2) Empirische Flüssigkeit.

1 CC. Cyankaliumlösung = 0,010 Grm. metallischem Kupfer.

Diese Bestimmungsmethode ist die umgekehrte der zur Bestimmung des Cyans durch Kupferlösung angewendeten. Bringt man eine Lösung von Cyankalium oder auch Cyanwasserstoffsäure zu einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd oder von einem Kupferoxydsalze, so verschwindet die blaue Farbe allmähig, wird gegen Ende schwach violett roth, und bei Zusatz des letzten Tropfens geht sie in farblos über. Die

Erscheinung ist ungemein deutlich. Bei der Blausäurebestimmung ist das Auftreten der blauen Farbe, bei der Kupferbestimmung das Verschwinden derselben das sichtbare Zeichen der vollendeten Operation. Ich kann nicht sagen, welches schärfer zu beurtheilen sei.

Diese Bestimmungsweise empfiehlt sich dadurch ganz besonders, dass durch die Lösung der Kupferoxydsalze in Ammoniak die meisten fremden Metalle schon ausgeschieden werden, namentlich das Eisen, welches häufig mit dem Kupfer zusammen vorkommt, und die Anwendung der de Haen'schen Jodkaliummethode nicht ohne Weiteres zulässt.

Da man sich keine Cyankaliumlösung von bestimmtem Gehalt durch einfaches Abwägen und Lösen machen kann, so ist es am zweckmässigsten, sich eine titrirte ammoniakalische Kupferlösung anzufertigen, worauf man die Cyankaliumlösung durch bekannte Verfahrensarten stellen kann. Man wird zugleich dadurch ganz unabhängig von der Natur der Zersetzung zwischen diesen beiden Stoffen, da Kupfer mit reinem Kupfer gemessen wird.

Will man die ganze Operation ins atomistische System bringen, so hat man sich eine Kupferflüssigkeit darzustellen, welche $\frac{1}{10}$ At. = 3,168 Grm. metallisches Kupfer im Litre enthält, und es würde jeder Cubikcentimeter dieser Flüssigkeit 0,003168 Grm. Kupfer oder 0,003968 Grm. Kupferoxyd darstellen. Die Bestimmung des Kupfers ist aber eine vorzugsweise hüttenmännisch-chemische Operation, wobei es auf Durchführung eines Systems weniger ankommt, als auf bequeme und sichere Bestimmung des Gehaltes an metallischem Kupfer, und da weder die ammoniakalische Kupferlösung, noch die Cyankaliumlösung bis jetzt in der Maassanalyse eine andere Verwendung finden, so ist es sachgemäss, der Urflüssigkeit einen empirischen Gehalt mit Zugrundelegung des Kupfers als Einheit zu geben. Das Verfahren gestaltet sich dann so. Man wäge sich 10 Grm. galvanisch gefälltes chemisch reines Kupfer ab, in dessen Ermangelung ohne grossen Nachtheil reinen, im ausgeglühten Zustande ganz weichen Kupferdraht, löse ihn in möglichst wenig Salpetersäure auf und spüle die Lösung vorsichtig in die Litreflasche, setze Ammoniak hinzu, bis sich Alles mit der bekannten schönen Azurfarbe gelöst hat, und fülle bei 14° R. mit Wasser bis an die Marke an.

Die Kupferhütten nehmen meistens das von ihnen dargestellte reinste Rosettenkupfer als Atommaass, indem sie nicht wissen wollen, wie viel chemisch reines Kupfer in einem Kupfererze oder Kupfersteine enthalten ist, sondern wieviel sie daraus von ihrer besten verkäuflichen Waare darstellen können. Denselben ist es also freigestellt, 10 Grm. Rosettenkupfer zu 1 Litre zu lösen.

Diese Flüssigkeit enthält in 100 CC. 1 Grm. und in 1 CC. 0,010 Grm.

Man kann sich jetzt eine beliebige Cyankaliumlösung machen und deren Werth auf die obige Flüssigkeit feststellen, oder, was in der Analyse weit bequemer ist, die Cyankaliumlösung mit jener Kupferlösung

im Volum gleichwerthig machen. Mit drei Operationen kommt man meistens zum Ziel.

Es wurde Cyankalium und destillirtes Wasser in einem Mischcylinder (Bd. I. S. 40) in ungewogenen Mengen zusammengebracht und gelöst. 10 CC. ammoniakalische Kupferlösung erforderten 7,2 CC. Cyankaliumlösung. Es mussten also 7,2 CC. zu 10 CC. verdünnt werden. Die Cyankaliumlösung maass im Cylinder 600 CC. und wurde bis zu 850 CC. verdünnt und umgeschüttelt. 10 CC. Kupferlösung gebrauchten nun 9,600 CC. dieser Flüssigkeit:

$$9,6 : 10 = 840 : 875.$$

Es wurde bis 875 CC. Wasser zugesossen; 10 CC. Kupferflüssigkeit waren jetzt = 10 CC. Cyankaliumflüssigkeit, und bei mehreren Wiederholungen aus verschiedenen Büretten wurde ganz scharf immer wieder dieselbe Menge gebraucht. Die Angaben sind also unter sich ganz übereinstimmend, und auch richtig, wenn die Urflüssigkeit richtig bereitet war.

Ein Stückchen galvanisches Kupfer wog 0,278 Grm. Es wurde in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt und mit Cyankaliumlösung gemessen. Es wurden gebraucht 27,8 CC. = 0,278 Grm. Kupfer. Man erhält also in allen Fällen den Kupfergehalt direct, wenn man das Komma bei den Cubikcentimetern um zwei Stellen zur Linken rückt.

Ein anderes Stückchen Kupfer wog 0,4275 Grm. und gebrauchte 42,5 CC. = 0,425 Grm. Kupfer. 0,5 Grm. phosphorsaures Kupferoxyd von Rheinbreitbach wurde in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt und mit Cyankaliumlösung titirt. Es wurden verbraucht 23,5 CC. Lösung = 0,235 Grm. = 47 Proc. Kupfer. Das Erz enthielt etwas Quarz, welcher zurückblieb.

b) Mit Schwefelnatrium nach Pelouze*).

Man stellt sich eine Schwefelnatriumlösung dadurch dar, dass man Schwefelwasserstoff in verdünntes ätzendes Natron leitet, die Flüssigkeit ist farblos und geruchlos. Leitet man sehr viel Schwefelwasserstoff ein, so entsteht Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium, welches nach Schwefelwasserstoff riecht. Um diesen Verlust durch Verflüchtigung zu vermeiden, setzt man noch so viel Natron zu, bis die Flüssigkeit geruchlos geworden ist. Sonst wäre zur Fällung des Kupfers auch Schwefelwasserstoff allein zu gebrauchen, wenn nicht seine Veränderlichkeit und Verflüchtigung im Wege stände.

Kommt die Schwefelnatriumlösung in der Kälte mit einer ammoniakalischen Kupferlösung zusammen, so entsteht Einfach-Schwefelkupfer

*) *Annal. de chim. et de phys.* 3. Sér. T. XVI, p. 426 und T. XVII, p. 393.
Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 56, S. 364 u. Bd. 60, S. 372.

als ein dunkelbrauner Niederschlag, und mit der Bildung desselben vermindert sich die blaue Farbe der Lösung. Das vollständige Verschwinden zeigt das Ende der Operation an. Das gebildete Schwefelkupfer setzt sich aber nicht leicht ab, und das beim Umschütteln an den Wänden des Glases hängen bleibende ist einer so raschen Oxydation unterworfen, dass man auf diesem Wege zu keinem sicheren Resultate kommt. Pelouze hat deshalb auch die heisse Fällung empfohlen, wobei sich ein leicht zu Boden fallender Niederschlag von der Zusammensetzung $5\text{CuS} + \text{CuO}$ bildet. Man sieht also, dass bei kalter und warmer Fällung ungleiche Mengen Schwefelnatrium für dieselbe Menge Kupfer verbraucht werden müssen, was in der That auch der Fall ist.

Als Urmaass dient dieselbe reine ammoniakalische Kupferlösung, wie bei der vorigen Methode, mit 10 Grm. Kupfer im Litre. Auf diese Flüssigkeit wird die Schwefelnatriumlösung vorher gleichwerthig gestellt oder nur abgelesen, und der Tagestitre durch Berechnung reducirt. Zur Titrestellung lässt man 10 oder 20 CC. der ammoniakalischen Kupferlösung in ein klares Glas fallen, verdünnt mit Wasser, erhitzt auf der Weingeistlampe bis nahe zum Kochen und fügt nun aus der Fussbürette die Schwefelnatriumlösung hinzu. Es entsteht ein viel heller gefärbter Niederschlag als bei der kalten Fällung, der sich leicht absetzt und die Farbe der überstehenden Flüssigkeit erkennen lässt. So lange die Flüssigkeit gegen untergelegtes Porzellan oder weisses Papier noch blau erscheint, giesst man tropfenweise das Schwefelnatrium hinzu, bis die letzte Spur von Farbe verschwunden ist. Hiermit muss die Operation als beendet angesehen werden, da sich nach einiger Zeit durch Oxydation von Schwefelkupfer wieder die blaue Farbe einstellt. Man bemerkt aber noch eine zweite Erscheinung bei dieser Operation, nämlich das Entstehen eines braunen Niederschlages in der überstehenden Flüssigkeit an der Stelle des einfallenden Tropfens. Die Kupferfarbe der Flüssigkeit ist aber schon verschwunden, wenn der braune Niederschlag durch ferneren Zusatz von Schwefelnatrium noch gebildet wird. Dies beweist, dass sich Kupferoxydulsalz gebildet hat, was auch schon durch Pelouze gefunden worden ist.

Diese Methode ist auf vielen Kupferhütten in alleiniger Anwendung, obgleich nicht zu läugnen ist, dass sie sowohl in der Ausführung als in der Beurtheilung grosse Schwierigkeiten darbietet. Der grösste Einwurf gegen dieselbe ist die verschiedenartige Fällung des Kupfers je nach der Temperatur der Flüssigkeit. Eine Kupferlösung, welche in der Wärme zum vollständigen Verschwinden der blauen Farbe 10 CC. Schwefelnatriumlösung gebrauchte, war in der Kälte durch 13 CC. eben entfärbt, gab aber noch braune Fällung, welche erst bei 16 CC. aufhörte. Nach einigen Minuten bildete sich aber auch wieder der braune Niederschlag. Dieser bekleidet den Boden des Glases häufig mit einer festhaftenden Schicht, welche das Durchsehen der weissen Unterlage erschwert und auch nachher mit Salpetersäure entfernt werden muss. Ver-

dünnt man die Flüssigkeit mit grösseren Mengen Wasser, so erfordert die nöthige Erwärmung der Flüssigkeit und das jedesmalige Absetzenlassen mehr Zeit, als bei Maassanalysen wünschenswerth ist, auch kann eine angefangene Analyse bis zu ihrer Vollendung nicht mehr aus den Händen des Laboranten weggelegt werden.

Vergleicht man damit die vorher beschriebene Cyankaliummethode, so hat dieselbe entschiedene Vorzüge. Die Maassflüssigkeit ist ungleich haltbarer als das Schwefelnatrium; die Operation geschieht in der Kälte und die Zersetzung hat nur eine einzige Form. Das Beurtheilen der verschwindenden blauen Farbe wird in der vollkommen klaren Flüssigkeit durch Nichts gehindert, und beim Stehenlassen tritt keine fernere Aenderung der Flüssigkeit ein.

Fünfzehntes Capitel.

Schwefelwasserstoff.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 CC. Zehent Silberlösung ist gleich
133) Schwefelwasserstoff	SH	17	0,0017 Grm.

Schwefelwasserstoff setzt sich mit einer Silberlösung in Schwefelsilber um. Der Niederschlag ist dunkelbraun und ballt beim Schütteln sehr leicht zusammen, wenn das Silber im geringsten Ueberschuss vorhanden ist. Man könnte es mit einiger Aufmerksamkeit leicht erreichen, den Schwefelwasserstoff gerade auszufällen; jedoch darf man bei einem flüchtigen Körper nicht in dieser Art verfahren, sondern man muss sogleich seine ganze Menge durch einen Ueberschuss von salpetersaurer Silberlösung fällen. Nichts ist leichter, als die Menge des überschüssig zugesetzten Silbers zu bestimmen. Man filtrirt, setzt etwas einfachchromsaurer Kali und einige Tropfen kohlen-saures Natron zu, und lässt nun Zehentkochsalzlösung einfließen, bis das chromsaure Silberoxyd eben entfärbt ist. Auch kann man die ganze Operation in einer 300 CC. Flasche ausführen, nach der Fällung bis an die Marke anfüllen, und nach dem Absetzen des Niederschlages 100 CC. davon abgiessen und diese mit Kochsalzlösung abtitriren. Alsdann findet keine Filtration statt.

Enthält die Flüssigkeit, welche auf Schwefelwasserstoff geprüft werden soll, Chlormetalle, so bestimmt man in einer gleichen Menge derselben nach Verdunstung des Schwefelwasserstoffs das Chlor mit