

## **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

### **Chemisch-technische Untersuchungsmethoden**

**Lunge, Georg**

**Berlin, 1900**

Metalle ausser Eisen

# Metalle ausser Eisen.

Von

Dr. O. Pufahl,

Professor an der Kgl. Bergakademie zu Berlin.

---

In den nachstehenden Kapiteln sind überwiegend erprobte analytische Untersuchungsmethoden beschrieben. Von den trockenen, metallurgischen oder dokimastischen Proben der Probirlaboratorien sind nur solche für Silber, Gold, Blei, Zinn und einige andere Metalle aufgenommen, die noch zu Recht bestehen, d. h. entweder durch analytische Methoden an Genauigkeit und Schnelligkeit der Ausführung nicht erreicht bzw. übertroffen werden (die meisten Silber- und Goldproben für Erze etc.), oder die wegen mangelnder, schneller analytischer Methoden bisher noch ausschliesslich in der Praxis Anwendung finden.

Der chemischen Untersuchung für Erze, Zwischenprodukte und Metalle gehen gewöhnlich mechanische Arbeiten voran.

Diese bezwecken die Entnahme einer richtigen Durchschnittsprobe und die Vorbereitung derselben für die damit vorzunehmende Untersuchung.

Vorbereitung von Erzproben. Im Anschluss an das im I. Bande S. 8 u. f. hierüber vom Herrn Herausgeber bereits Gesagte seien zunächst noch einige bewährte Zerkleinerungs-Apparate erwähnt:

Fig. 21 ein Hartgussmörser mit federnd aufgehängter Keule,

Fig. 22 die Reibeplatte mit schwerem Reibehammer,

Fig. 23 die gusseiserne Reibschale mit massivem Reiber.

Beim Absieben zerkleinerter Erze, Schlacken, Krätzen etc. auf dem Siebe zurückbleibende, geschmeidige Mineralien (gediegene Metalle, Silberglanz, Hornsilber) und Legirungen werden ausgehalten, ihr Gewicht und das Gewichtsverhältniss zur ganzen Probemenge ermittelt, für sich untersucht oder entsprechende Mengen davon dem für die Untersuchung abgewogenen Siebfeinen zugegeben. (Siehe Krätzproben S. 121.)

Wasserbestimmung (Nässe-Probe). In Erzen, namentlich den von den Aufbereitungsanstalten angelieferten Erzschielen, ist gewöhnlich zuerst der Wassergehalt, die „Nässe“, zu bestimmen. Man benutzt hierzu tarirte und numerirte Eisenblechkästen, in welchen man bis zu 1 kg des feuchten Erzpulvers an einem warmen Orte (in der Nähe eines Ofens, auf einem Sandbade etc.) so lange unter häufigem Umrühren mit einem eisernen Spatel bei einer  $100^{\circ}\text{C}$ . nicht weit übersteigenden

Fig. 21.

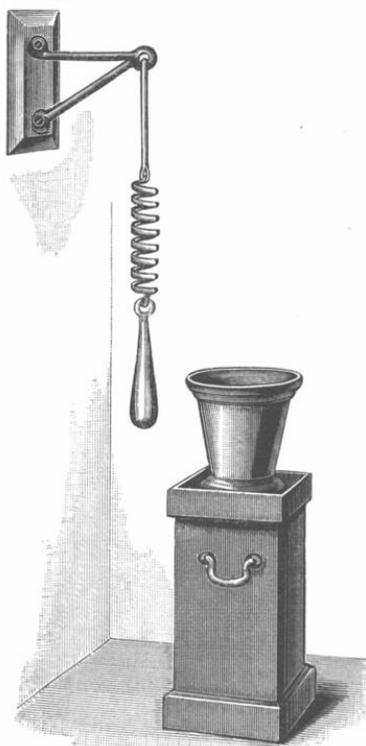


Fig. 22.

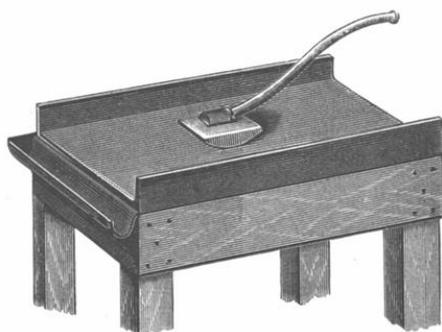


Fig. 23.



Temperatur trocknet, bis eine 1 Minute lang aufgelegte Glasscheibe nicht mehr beschlägt und 2 Wägungen übereinstimmen. Das getrocknete Probegut wird dann in Pulvergläsern, Blechbüchsen, Schachteln oder auch auf flachen Thontellern (Mehlscherben) im Laboratorium aufbewahrt.

Man hebt alle Proben einige Monate auf, jedenfalls bis zur endgiltigen Erledigung der betr. Angelegenheit (Kauf, Verkauf etc.).

In irgend welchen Gefäßen eingeschlossene Schliegproben, welche auf dem Transporte (Post, Bahn) vielfache Erschütterungen erfuhren,

können sich wegen der verschiedenen spec. Gewichte der einzelnen Erzbestandtheile sehr stark entmischt haben. Man breitet das ganze Quantum auf einem Bogen Papier aus und mischt es sehr gut durch, ehe man davon für die Untersuchung abwägt; andernfalls können sehr arge Irrthümer entstehen.

Probenahme von Metallen und Legirungen.

Wenn es irgend angeht, geschieht die Probenahme von Metallen und Legirungen durch die Schöpf- und Granalienprobe. Man schmilzt grössere Bruchstücke der Barren oder Platten (bei Edelmetallen die ganzen Barren) in einem Graphittiegel im Windofen unter einer Decke

Fig. 24.

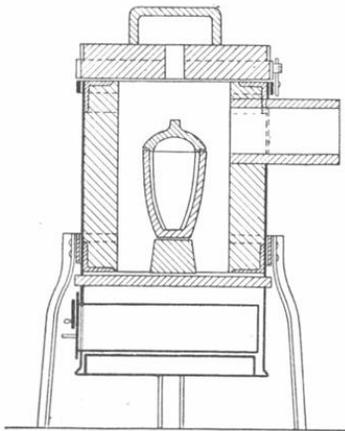


Fig. 25.

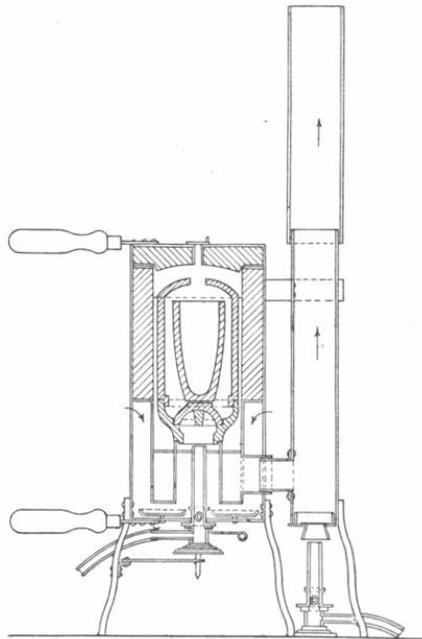


Fig. 24. Koks-Windofen der deutschen Scheideanstalt.

Fig. 25. Rössler's Gasschmelzofen mit Luftvorwärmung.

von Holzkohle ein, rührt mit einem Eisen-, besser Thonstab (aus Graphittiegelmasse) gut um, entnimmt sofort mit einem mit Thon überzogenen, eisernen Löffel oder einem kleinen bis auf den Boden geführten Thontiegel eine Schöpfprobe und giesst diese im dünnen Strahl in einen eisernen Wasserkasten (oder Zuber, Eimer etc.), in dem das Wasser

- Fig. 26. Petroleum-Schmelzofen der deutschen Scheideanstalt.  
Fig. 27. Hoskins' Benzin-Brenner.  
Fig. 28. Hoskins' Muffelofen und Tiegelofen.

Fig. 26.

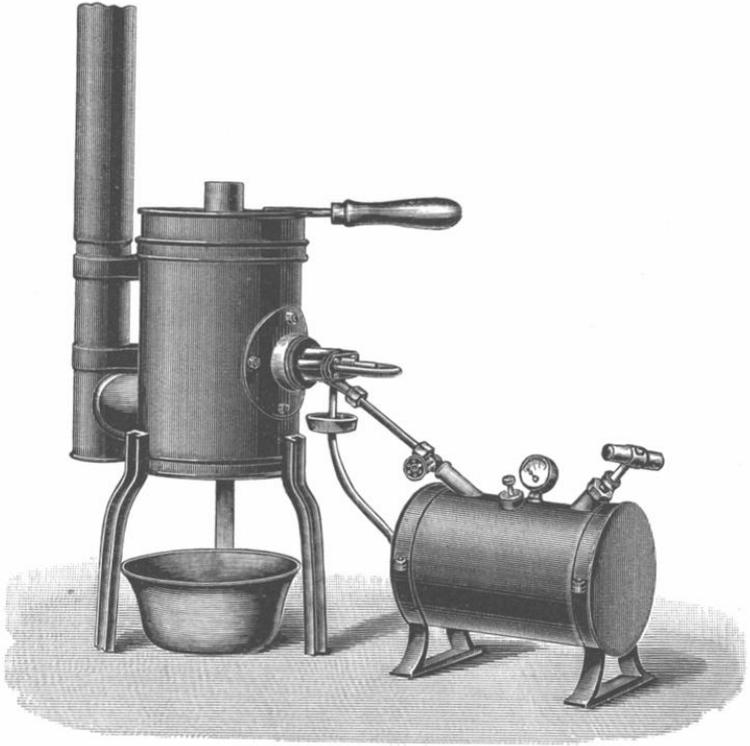
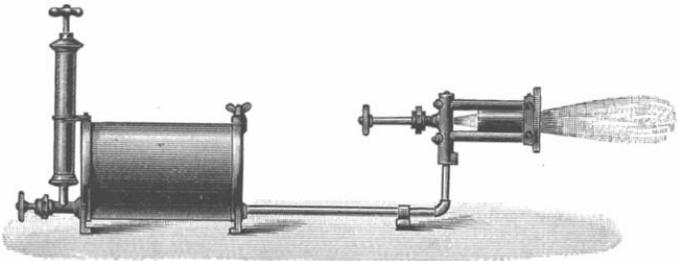


Fig. 27.



durch einen Reisigbesen lebhaft bewegt wird. Kleine Granalien werden alsdann ausgelesen, getrocknet, ausgeplattet u. s. w.

Für zinkhaltige Legierungen ist dies Verfahren wegen des unvermeidlichen Zinkverlustes (durch Verdampfen) beim Einschmelzen nicht geeignet.

Fig. 28.

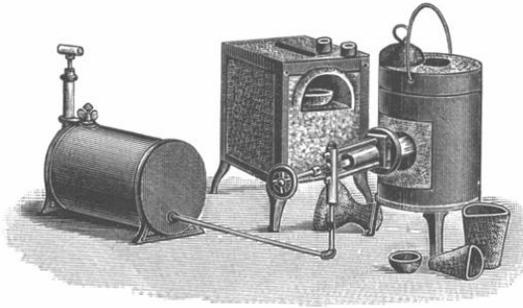


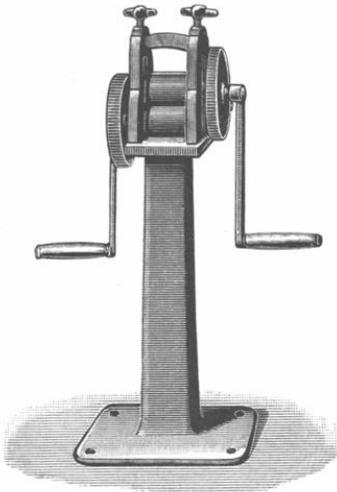
Fig. 29.



Fig. 31.

Fig. 30.

$\frac{1}{20}$  nat.  
Grösse



$\frac{2}{5}$  nat.  
Grösse



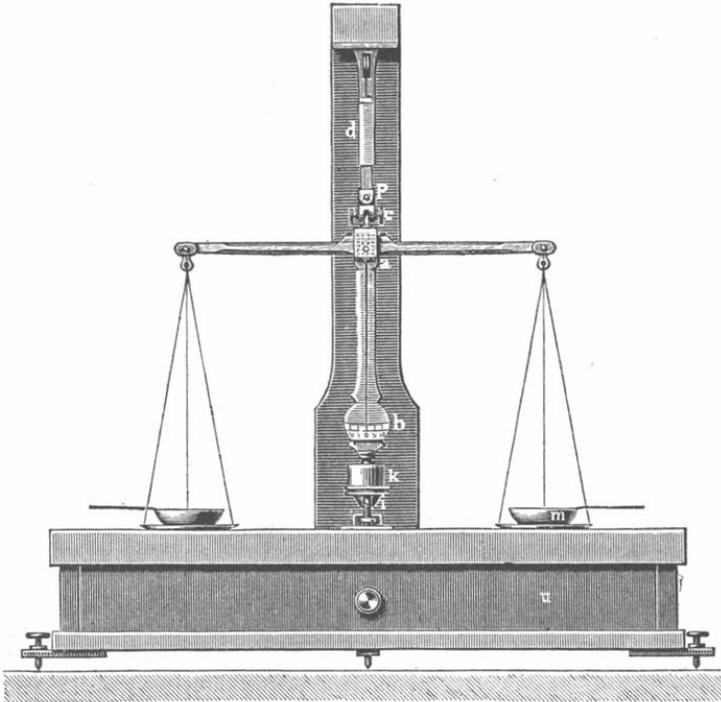
Für das Einschmelzen strengflüssiger Legierungen oder Metalle ist der vielverbreitete Perrot-Ofen (Bd. I S. 36) wegen sehr hohen Gasverbrauchs nicht besonders geeignet. Man schmilzt entweder in einem mit Koks befeuerten Windofen mit Essenzug oder benutzt Gebläsewind-

öfen, die mit Koks, Leuchtgas oder Dämpfen von Petroleum, Ligroin, Benzin etc. geheizt werden<sup>1)</sup>.

Bequemer und häufiger angewendet als die Granalienprobe ist die Barren- oder Aushiebprobe.

Von vollkommen blank gefeilten, gemeisselten oder gefrästen Stellen der Barren oder Platten entnimmt man mittels eines gekrümmten Meissels oder Hohlmeissels (Fig. 29) Proben von oben und unten, von den

Fig. 32.



entgegengesetzten oberen und unteren Kanten oder Ecken und vereinigt die Proben, oder wägt annähernd gleiche Mengen davon ab. Bei der Ermittlung des Feingehaltes von Edelmetallbarren werden diese Proben (Ober- und Unterprobe) für sich untersucht und der Durchschnittsgehalt festgestellt.

<sup>1)</sup> Solche Oefen baut seit langen Jahren als Specialität Th. Issem, Berlin N., Stralsunderstr. 9. Sehr praktisch sind ferner die diversen Oefen der technischen Abtheilung der deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. Main, die Gasöfen von Fletcher (Warrington, England) und die Benzinöfen (nach dem Prinzip des Bartel-Brenners) von Hoskins (Chicago), durch Max Kaehler & Martini, Berlin W., Wilhelm Str. 50, zu beziehen.

Die Aushiebproben werden auf einer polirten Ambosplatte mit ebensolchem Stahlhammer ausgeplattet oder mit Benutzung eines kleinen Walzwerks ausgewalzt (Fig. 30).

Erscheint die Metalloberfläche eisenhaltig (durch die Bearbeitung), dann beizt man mit einer geeigneten schwachen Säure.

Zinnreiche Bronzen, Proben von Lagerguss etc., die zur Analyse in Form von Spänen etc. verwendet werden müssen, werden

dem Chemiker häufig in kleinen, kompakten Aushieben zugestellt, von denen man weder mit der Feile noch mit dem Bohrer Probe nehmen kann. Von solchen Stücken schlägt man mit dem scharfen Gussstahlmeissel auf einer Unterlage von Bronze oder Kupfer kleine Stücke ab, die man nachher mit dem Hammer zu möglichst dünnen Plättchen ausdehnt.

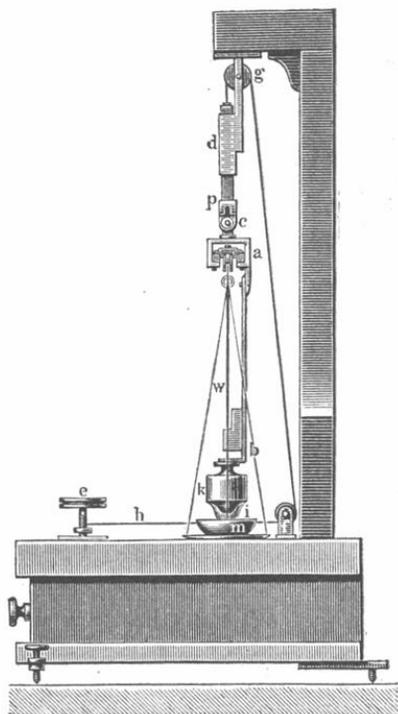
Von Barren, Blöcken oder grösseren Stücken notorisch sehr ungleichmässiger Legirungen (Zinn-, Blei-, Antimonlegirungen, Weissmetallen) entnimmt man Bohrproben, indem man sie in der Mitte und nahe einer Kante mit einem feinen Bohrer vollständig durchbohrt und die sehr feinen Späne gut durchmischt. Aus einer grösseren Quantität solcher Späne, von vielen Barren herührend, stellt man sich durch

Einschmelzen und Eingiessen in eine schwach erwärmte eiserne Form einen Probezain her, den man durchbohrt, oder man giesst das gut ungerührte Metall auf eine kalte und saubere Eisenplatte aus und entnimmt mit der Metallscheere (Fig. 31) Probeschnitzel von verschiedenen Stellen.

#### Verunreinigungen der Probespäne.

Allen Bohrproben entzieht man die etwa hineingerathenen Eisensplitter durch einen kräftigen Hufeisenmagneten (Ausbreiten der Späne auf Papier u. s. w.).

Fig. 33.



Lässt man die Bohrspäne durch einen Mechaniker oder Schlosser herstellen, dann achtet man darauf, dass weder Oel noch Seifenwasser als Schmiermittel angewendet wird, und fängt die Späne auf einem Bogen Papier auf.

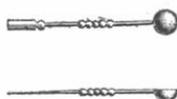
In Form von Spänen ins Laboratorium gelieferte Proben sind sehr misstrauisch anzusehen. Häufig sind sie (ausser durch Eisen) durch an der abweichenden Farbe erkennbare Späne anderer Metalle oder Legirungen verunreinigt, die man entweder ausliest oder nach Möglichkeit gleichmässig vertheilt. Schmieröl etc. in den Spänen giebt sich durch starkes Erhitzen einer Probe im Reagensglase durch Dämpfe und deren Geruch zu erkennen. Ausserdem finden sich häufig Schmutz, Sand, Holzsplitter und Papier darin. Man reinigt solche Späne, indem man eine Probe davon in einem kleinen Becherglase mit Chloroform übergiesst, nach 10 Minuten Stehen 1—2 Minuten lang mit einem Glasstabe gut durchrührt, die gefärbte und getrübe Flüssigkeit schnell abgiesst, diese Procedur noch einmal mit Chloroform und zweimal mit absolutem Alkohol wiederholt und sie dann in einer flachen Porzellanschale auf dem kochenden Wasserbade schnell trocknet. Nach dem Ausziehen der Eisentheilchen mit dem Magneten sibt man dann noch das Feinste und damit den Sand ab.

Feilproben dürfen nur mit einer ganz sauberen, am besten neuen Feile entnommen werden. Manche Metalle und Legirungen verschmieren die Feile schnell.

#### Abwägen.

Zum Abwägen der Erze etc. für die Untersuchung kann jede hinreichend empfindliche Waage benutzt werden. In den Probirlaboratorien dient hierzu die einfache, schnell zu arretirende Schlieg- oder Erzwaage<sup>1)</sup> mit abnehmbaren Schälchen aus Neusilber (Fig. 32 und 33), welche bei höchstens 50 g Belastung auf 1 mg empfindlich ist. Fig. 34 stellt den Einwiegelöffel dar.

Fig. 34.



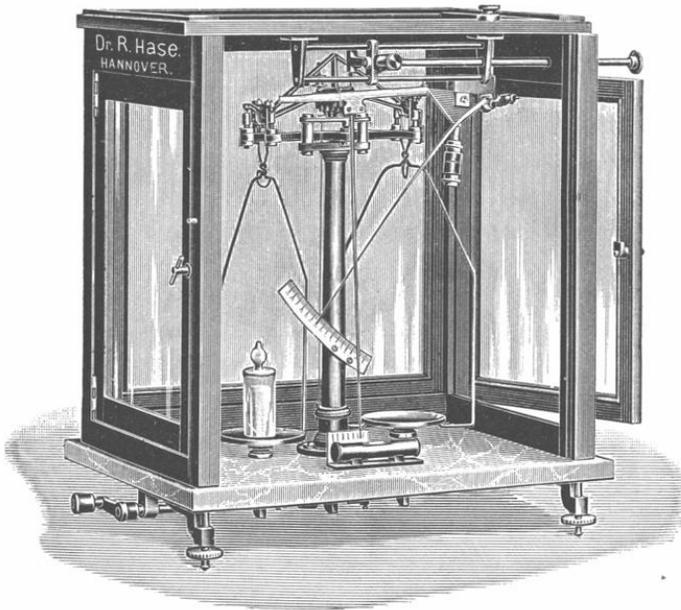
Eine sehr praktische Vereinigung einer Vorwaage (Tarirvorrichtung) mit einer empfindlichen analytischen Waage zeigt sich in der Konstruktion (Fig. 35) von Dr. R. Hase, Hannover<sup>2)</sup>. Die Waage ist in d. Ztschr. f. ang. Chemie, 1898, S. 736; Chemiker-Ztg. 1898 S. 540 und Lunge Bd. I S. 25 beschrieben.

<sup>1)</sup> Von Lingke Nachfg., Freiberg i. S.; Westphal in Celle; Bekel in Hamburg-Eilbeck.

<sup>2)</sup> Diese auf Anregung von W. Witter, Hamburg, konstruirte Waage ist von Max Bekel, Hamburg-Eilbeck und Dr. R. Hase, Hannover, zu beziehen.

Zum Auswägen edler Metalle und deren Legirungen dienen in den Münzlaboratorien u. s. w. die den Schliegwaagen sehr ähnlichen Korn-

Fig. 35.



waagen<sup>1)</sup> im Glasgehäuse, welche bei 10 g Belastung auf 0,1—0,05 mg empfindlich sind. Jede gute chemische Waage ist für diesen Zweck zu brauchen, gestattet indessen nicht so schnelles Wägen.

## Silber.

Die auf ihren Silbergehalt zu untersuchenden Substanzen sind sehr zahlreich und verschiedenartig. Es sind: silberhaltige Erze, Hüttenprodukte (Werkblei und Produkte von der Entsilberung des Werkbleis, Abzug, Abstrich, Glätte, Herd und Test, Blei- und Kupfersteine, Speisen, Ofenbrüche, Flugstaub, Schlacken, Schwarzkupfer, Blicksilber, Brandsilber), Cementsilber, Schwefelsilber, Amalgame und Rückstände von

<sup>1)</sup> Kornwaagen und chemische Waagen bauen: Bunge Nachf., Hamburg; Max Bekel, Hamburg-Eilbeck; Sartorius-Göttingen; Westphal-Celle L. Oertling-London u. A.

Amalgamations- und Extraktionsprocessen, Silberlegirungen und Abfälle von deren Verarbeitung (Krätzen), versilberte Gegenstände, Versilberungsflüssigkeiten oder Silberbäder u. a. m.

In den meisten Fällen empfiehlt sich der „trockene Weg“, das eigentliche Probirverfahren zur Ermittlung des Silbergehaltes; der „nasse Weg“ findet Anwendung auf Silber selbst (Blicksilber, Brandsilber, Barrensilber), silberreiche Legirungen wie Münzlegirungen etc. und Silberbäder, deren Gehalte durch Fällanalysen und durch Titration am genauesten bestimmt werden können.

Manchmal wird auch der nasse Weg mit dem trockenen kombinirt.

### Silbererze.

Die wichtigsten sind:

Gediegen Silber, nicht selten geringe Mengen Gold, Quecksilber, Kupfer, Eisen, Arsen und Antimon enthaltend.

Antimonsilber; bis zu 94% Silber führend.

Silberglanz,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; mit 87,1% Silber.

Polybasit,  $9(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S}$ ,  $(\text{SbAs})_2\text{S}_3$ ; Silbergehalt bis 72%.

Stephanit,  $5\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; mit 68% Silber.

Dunkles Rothgiltigerz,  $3\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; 59,8% Silber enthaltend.

Lichtes Rothgiltigerz,  $3\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ; 65,5% Silber enthaltend.

Silberkupferglanz,  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Ag}_2\text{S}$ ; 53% Silber enthaltend.

Schilfglaserz,  $3\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $4\text{PbS}$ ,  $3\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; 23% Silber enthaltend.

Silber-Amalgame, bis zu 95% Silber-Gehalt.

Hornsilber (Chlorsilber), enthält 72,5% Silber.

Chlor-Brom-Silber,  $\text{AgCl} + 3\text{AgBr}$  bis  $\text{AgBr} + 3\text{AgCl}$ ; Silbergehalt bis zu 70%.

Das meiste Silber wird nicht aus den eigentlichen Silber-Erzen, sondern aus silberhaltigem Bleiglanze gewonnen.

### Silberproben auf trockenem Wege<sup>1)</sup>.

Diese bestehen in einer Bindung des Edelmetalls (Silber und Gold) an reines, edelmetallfreies Blei durch einen Schmelzprocess, der Verbleiung, und darauf folgender Kupellation des Werkbleis. Man bewirkt die Verbleiung nach zwei verschiedenen Methoden, entweder durch die für alle silberhaltigen Substanzen geeignete Ansiedeprobe oder durch die Tiegelprobe.

<sup>1)</sup> Es sei hier besonders auf die weitverbreiteten Specialwerke über Probirkunde von Bruno Kerl hingewiesen, nämlich: die ausführliche „Metallurgische Probirkunst.“ II. Aufl. Leipzig, Arthur Felix 1882 und das „Probirbuch“ (kurzgefasste Anleitung u. s. w. II. Aufl. Leipzig, Arthur Felix 1894.

**Trockene Proben für Erze etc.**

ausgenommen Silberlegirungen.

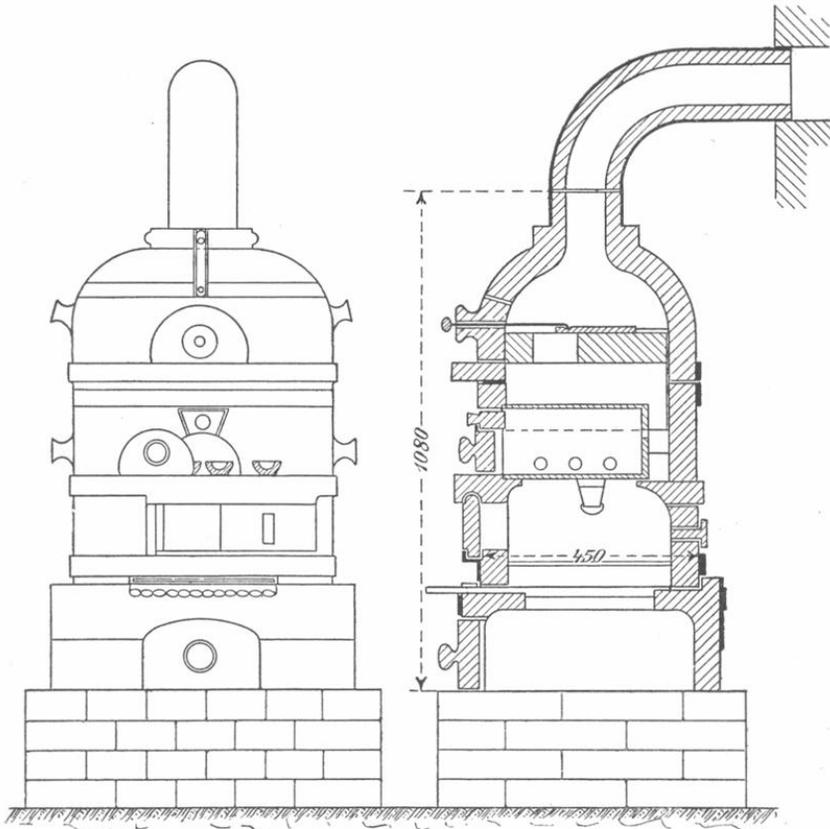
**I. Verbleiung.****a) Die Ansiedeprobe**

(Verschlackungs- oder Eintränkprobe).

Sie wird mit Benutzung eines Muffelofens ausgeführt, der mit Steinkohlen, Koks oder Leuchtgas<sup>1)</sup> (auch Benzin, Ligroin etc.) geheizt wird und mit einer gut ziehenden Esse in Verbindung steht.

Fig. 36.

Fig. 37.



<sup>1)</sup> Im Staatshüttenlaboratorium zu Hamburg stehen für Ansiedeproben und Kupellationen ausschliesslich Gas-Muffelöfen in Anwendung. Vorzüge: sehr reines Arbeiten, genaueste Regulierung der Temperatur und dementsprechend geringe Silberverluste bei der Ausführung der Proben.

Fig. 36 und 37. Transportabler Freiburger Muffelofen für Steinkohlen- und Koksfeuerung.

Fig. 38. Genfer Gas-Muffelofen.

Fig. 38.



Ausführung der Probe. Von der feingepulverten Durchschnittprobe des Erzes etc. wägt man auf der Schliegwaage oder Einwiegewaage (Abb. No. 32 S. 110) gewöhnlich einen Probircentner ab (1 Probircentner = 100 Probirpfund, 1 Pfd. = 100 Pfundtheile; auf g bezogen ist der Oberharzer Probircentner = 5,0 g, der Freiburger = 3,75 g), von silberreichen Substanzen weniger, von sehr armen mehr (3—5 Ctr.), wenn entsprechend grosse Probirgefässe (Ansiedescherben) vorhanden sind.

Das erforderliche Quantum von feingekörntem Probirblei<sup>1)</sup> wird mit einem Messinglöffel von bekanntem Inhalt abgemessen, nach Augenmaass halbirt, die eine Hälfte im Ansiedescherben mit dem Erzpulver gut durchgemischt und darauf die andere Hälfte als Decke gleichmässig aufgestreut. Wenn nöthig, giebt man obenauf etwas Borax. Ist in der Gangart viel Kieselsäure (Quarz, Silikate), so begünstigt man deren Verschlackung durch einen Zusatz silberfreier Glätte.

<sup>1)</sup> Ansiedescherben, Kapellen und alle sonstigen Probirgefässe, Muffelöfen mit Zubehör, Probirblei und Glätte sind in bester Qualität von dem „Handelsbureau der Kgl. sächs. Hüttenwerke zu Freiberg in Sachsen“ zu beziehen.

Dieselben Gegenstände, auch Gasöfen, alles Probirgeräth und Chemikalien liefert die „Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt am Main“. Englische Probirgefässe der Battersea Works vertreibt C. F. Wischeropp, Berlin N., Friedrichstr. 130. Ganze Einrichtungen von Probirlaboratorien besorgen die Firmen Paul Altmann und Dr. Robert Muencke, beide Berlin N. W. Luisenstr., Dr. Peters & Rost, Berlin N. Chaussée-Str. u. A.

Von Substanzen, die bis zu 0,39 Proc. Silber enthalten, pflegt man doppelt einzuwägen, also zwei getrennte Proben auszuführen. Bei einem Gehalte von 0,40—0,79 Proc. wägt man dreifach ein, von 0,80—1,49 Proc. vierfach, von 1,50—2,99 Proc. sechsfach, von 3,00 Proc. und mehr acht- bis zehnfach und nimmt schliesslich das arithmetische Mittel aus den Gewichten der aus den Proben erhaltenen und einzeln abgewogenen Silberkörnchen als den wirklichen Gehalt an.

Ist man über den Gehalt der zu probirenden Substanz auch nicht annähernd unterrichtet, so macht man eine Vorprobe. Dies Verfahren ist in der zumeist ungleichmässigen Vertheilung des Silbers in reicheren Erzen begründet.

Die Höhe des Probirbleizusatzes hängt ganz von der Beschaffenheit des Probematerials ab. Für reinere Bleierze genügt das sechsfache Gewicht Probirblei, ebenso für Hartblei.

Substanzen mit höherem Eisen- und Zinkgehalte erfordern bedeutend mehr Blei, das 10—15fache Gewicht, solche mit hohem Gehalte an Kupfer, Nickel oder Zinn bis zum 30fachen Gewichte.

Fig. 39.

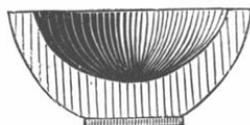


Fig. 40.



Aehnlich verhält es sich mit dem Zusatze von Borax, den man in Form von gepulvertem Boraxglas (entwässert und geschmolzen) anwendet. Er soll namentlich die Gangart und in Bleioxyd schwerlösliche Metalloxyde im Verlaufe der Probe verschlacken, wird von vornherein in möglichst geringer Menge zugegeben und nöthigenfalls nachgesetzt. Ausführliche Einzelangaben über diese Zusätze von Probirblei und Borax finden sich in Kerl's Probirbuch, II. Aufl. S. 85 und 86 in einer Tabelle zusammengestellt.

Von den aus bester Chamotte hergestellten, dickwandigen Ansiedscherben (Fig. 39) verlangt man grosse Widerstandsfähigkeit gegen schroffen Temperaturwechsel und gegen die korrodirende Einwirkung des geschmolzenen Bleioxyds. Man verwendet mit Vorliebe diejenigen kleinen bez. grösseren Scherben, welche in grösster Anzahl in die zu benutzende Muffel gestellt werden können. Will man die einzelnen Scherben besonders bezeichnen, so benutzt man dazu Röthel und bringt die betr. Zahlen oder Striche an der Aussenseite an.

Die auf ein Probenbrett gestellten, beschickten Scherben werden mit der Backenkluft (Fig. 40) in die stark geheizte und hellrothglühende

Muffel eingetragen; in die Muffelmündung legt man eine flache und ausgeglühte Holzkohle und schliesst dann die Oeffnung.

In der nun beginnenden Periode des ersten „Heissthuns“, der Schmelzperiode, muss besonders hohe Temperatur herrschen, wenn die Probesubstanz viel Eisen, Zink, Zinn, Kupfer oder Nickel und Kobalt enthält. Derartigen Proben setzt man von vornherein reichlich Borax zu. Wenn die Scherben nach 15—20 Minuten hellglühend erscheinen, ihr Inhalt glatt geschmolzen ist, sich reichlich Bleidämpfe entwickeln und ein Glättering entsteht, wird die Muffel geöffnet. Die in der jetzt eintretenden Verschlackungsperiode im ununterbrochenen Strome in und durch die Muffel strömende Luft bewirkt eine schnell vorschreitende Oxydation des Inhaltes der Scherben, theils direkt, theils durch oxydierende Einwirkung des reichlich entstehenden Bleioxds (Glätte) auf noch unzersetzte Metallverbindungen. Schwefel, Arsen, Antimon u. s. w. verflüchtigen sich grösstentheils, die Metalloxyde und die Gangart lösen sich allmählich in der geschmolzenen Glätte und dem Borax auf, vorhandene Edelmetalle gehen vollständig in das Blei, welches gleichzeitig

Fig. 41.

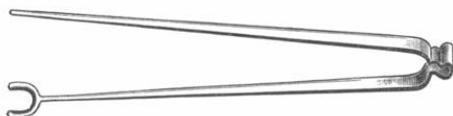


Fig. 42.



auch andere Metalle (Kupfer, Zinn, Wismuth, Eisen) sowie Arsen und Antimon in gewissen Mengen aufnehmen kann.

Während dieses Schmelzens bei Luftzutritt verbreitert sich der Glättering immer mehr, bis schliesslich die ganze Bleioberfläche mit Schlacke und Borax bedeckt ist. Die Temperatur in der Muffel ist in dieser Periode erheblich gesunken. Man schliesst jetzt die Muffelöffnung, feuert (letztes Heissthun), um den Scherbeninhalt recht dünnflüssig zu machen, nimmt nach 10—15 Minuten die Scherben mit der Gabelkluft (Fig. 41) heraus und entleert entweder ihren Inhalt in die Vertiefungen eines mit aufgeschlämmtem Röthel ausgestrichenen, an der Muffel scharf getrockneten Buckelbleches (Fig. 42) oder lässt die Scherben mit Inhalt erkalten.

Das erkaltete Blei (Werkblei) wird darauf durch Hammerschläge auf dem Ambos entschlackt, abgebürstet und in die Form eines Würfels gebracht, dessen Kanten und Ecken man durch gelinde Schläge abstumpft. Erweist sich das Blei hierbei als sehr brüchig, verursacht durch einen erheblichen Gehalt an Arsen oder Antimon, so darf es nicht direkt abgetrieben werden (siehe Kupellation); es wird besser vorher

mit dem gleichen bis dem doppelten Gewichte Probirblei noch einmal dem Ansieden und Verschlacken unterworfen.

Bleikönige im Gewichte von über 15—20 g werden zweckmässig nochmals auf entsprechend kleinen Ansiedescherben verschlackt, weil hierbei die unvermeidlichen Silberverluste niedriger sind als beim direkten Abtreiben auf der Kapelle. Bei zu lange fortgesetztem Verschlacken oxydirt sich alles Blei und das Edelmetall verschwindet in der Schlacke.

Ist das probirte Erz so silberarm, dass aus einem oder einigen Probircentnern davon nur ein winziges Silberkörnchen zu erwarten ist, so wird „konzentriert“, d. h. es werden die Werkbleikönige von mehreren Ansiedeproben vereinigt, auf einem grösseren Scherben verschlackt und dies nöthigenfalls nochmals oder noch mehrfach wiederholt, bis sich schliesslich das Silber aus vielen Centnern Erz in 2 Bleikönigen von je 10—15 g Gewicht angesammelt hat. So verfährt man z. B. auch mit dem gewöhnlich sehr silberarmen Schwarzkupfer u. a.

Im Staatshüttenlaboratorium zu Hamburg<sup>1)</sup> wird kupferhaltiges Schwefelsilber (bei Silberextraktionsprocessen gewonnen) zweimal verschlackt, Einwaage nicht über 2 g.

Von Schleifstaub der Silberarbeiter wendet man dort nur je 1 g an, führt die Probe 5—10fach aus und concentriert die vereinigten Werkbleikönige durch Verschlacken.

### b) Die Tiegelprobe.

Nach dieser Probe lässt sich das Edelmetall aus einer grösseren Menge Probesubstanz durch eine Schmelzung in kurzer Zeit in einem Bleikönige ansammeln, der dann sofort auf der Kapelle abgetrieben werden kann. Besonders geeignet ist sie zum Probiren tellurhaltiger Erze und solcher, die Hornsilber enthalten; ausserdem aber auch für sehr arme Erze, Schlacken, Abgänge von der Erzaufbereitung und die sehr verschiedenartig beschaffenen Edelmetallkrätzen, namentlich wenn sich kohlige Substanzen<sup>2)</sup> darin vorfinden.

Zur Ausführung der Probe benutzt man möglichst glattwandige, feuerfeste Tiegel (Deutsche Scheideanstalt, Battersea Works), trägt die Mischung von Erz etc. mit Bleiglätte<sup>3)</sup> oder Bleiweiss, Fluss- und

<sup>1)</sup> Freundliche Privatmittheilungen des Vorstehers Herrn W. Witter, Hamburg.

<sup>2)</sup> Adolf Goerz, Ueber Probiren von Gekräzten durch Ansieden und durch Schmelzen im geschlossenen Gefässe. Berg- u. Httm. Ztg. 1886, S. 441.

<sup>3)</sup> Der Silbergehalt der verwendeten Glätte muss hierbei berücksichtigt werden. Bleiweiss pflegt sehr silberarm, nahezu silberfrei zu sein, besonders das auf unserem Wege aus Bleilösungen hergestellte. Solches ist von Buschel & Co., Magdeburg zu beziehen.

Reduktionsmitteln und verschmilzt im Windofen mit Holzkohlen- oder Koksfeuer (auch im Gasofen von Perrot, Rössler) bei allmählich gesteigerter Hitze bis zum ruhigen Fließen.

Hierbei soll das Bleioxyd vorhandene Schwefelmetalle u. s. w. zerlegen und das durch Kohlenstoff und die Schwefelmetalle reducirte Blei das Edelmetall (Silber und Gold) aufnehmen.

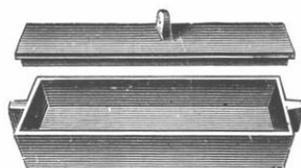
An Schwefel, Arsen, Antimon oder Zink reiche Substanzen werden besser vorher auf Röstscherben oder Röstkästen (Fig. 43 und 44) abgeröstet, weil sonst nicht unerhebliche Mengen von Silber in die Schlacke gehen.

Eine in allen Fällen mit gleich gutem Erfolge anwendbare Beschickung existirt nicht. Für Erze eignet sich z. B. in vielen Fällen folgende englische Beschickung: 10 g Erz, 10 g Soda (98 %ige Ammoniak- oder Solvaysoda), 50 g Glätte und 1,5 g Weinstein werden in dem

Fig. 43.



Fig. 44.



$\frac{1}{5}$  der nat. Grösse.

geräumigen Tiegel mit einem Spatel gut durchgemischt, darauf 10 g entwässerter Borax und obenauf 10 g kalcinirtes (verknistertes) Kochsalz geschüttet. Der Tiegel wird bedeckt in den Windofen auf einen 5—6 cm hohen feuerfesten Untersatz (Käse) oder ein Stück eines feuerfesten Steines gestellt; direkt über den Roststäben kühlt noch die von unten einströmende Luft.

Wenn das betreffende Erz viel Schwefelkies enthält, der aus Glätte Blei reducirt, ist ein Zusatz von Weinstein (Kohlepulver, Mehl) nicht nothwendig.

Für arme Erze genügt doppelte Ausführung der Probe; von reicheren Erzen sowie Edelmetallkrätzen<sup>1)</sup> macht man bis zu 6 Proben.

Eine bewährte Krätzbeschickung ist nach Kerl: „Einschütten von 10 g Borax, 10 g Weinstein und 20 g Glätte in einen glattwandigen, oben 75 mm weiten und 110 mm hohen Tiegel, Befeuchten der inneren

<sup>1)</sup> Das durch Absieben aus zerkleinerten Krätzen gewonnene Metall wird nach der Entfernung des metallischen Eisens mit dem Magneten für sich mit Borax und Soda im Tiegel eingeschmolzen, das Gewicht des Barrens festgestellt (Verhältniss zur ganzen Probemenge) und der Feingehalt aus mit dem Meissel entnommenen Proben (Ober- und Unterprobe) ermittelt.

Tiegelwandung durch Hineinhauchen, Schräghalten und Drehen des Tiegels, so dass auf  $\frac{2}{3}$  seiner Höhe Glätte an der Tiegelwandung hängen bleibt (hierdurch glasirt sich der Tiegel beim beginnenden Schmelzen der Beschickung, Metallkörnchen bleiben dann nicht an der Wandung haften), Hinzufügen von 15 g Pottasche und 25 g Krätze, Mengen des Ganzen mit einem breiten Spatel, dann Decke von 10 g Soda und 12 mm hoch Kochsalz, zuletzt Herumstreuen von 5 g Glätte rings um die Tiegelwand.“

Etwa 4—6 solcher so beschickter und bedeckter Tiegel werden im Windofen von entsprechender Rostfläche in gleichmässigen Abständen von einander und von der Ofenwandung, auf 40—50 mm hohen Thonuntersätzen (Käsen) stehend, zunächst  $\frac{1}{4}$  Stunde lang, bis das Aufblähen der Beschickung aufhört, mässig erhitzt, und diese darauf nach dem Herausziehen des Fuchsschiebers in 20 Minuten bis zum gleichmässigen Fliesen eingeschmolzen.

Der Tiegelinhalt wird nicht ausgegossen. Man nimmt die Tiegel mit einer im rechten Winkel gebogenen Tiegelzange aus dem Ofen, lässt sie vollständig erkalten, entschlackt die durch Abbürsten zu reinigenden Bleikönige und treibt sie ab (siehe Abtreiben S. 123). Diese Schmelzungen lassen sich mit nicht sehr strengflüssigen Beschickungen auch im Muffelofen ausführen. Man stellt dann die Tiegel nach hinten in die Muffel, legt nach  $\frac{1}{4}$  Stunde davor eine hohe Schicht schon ausgeglühter Holzkohle und schliesst die Muffel.

Bei sehr gleichartiger Beschaffenheit des Probematerials begnügt man sich wohl auch mit einmaliger Ausführung der Probe. Im Staatshüttenlaboratorium zu Hamburg<sup>1)</sup> wendet man für Erze und Krätzen folgende Beschickung an: Einwage 20—25 g, Fluss von 28 g Pottasche, 10 g Soda, 10—12 g Weinstein, 20—25 g silberfreie Glätte, 1—2 g Holzkohle, 10—14 g Borax. Decke von wenig Glätte und reichlich Kochsalz.

Von armen Quarzen und sonstigen Gesteinen und Sanden verschmilzt man bis zu 500 g auf einmal. Als Beschickung empfiehlt sich das 2—3fache der Einwage an calc. Soda, 20 g Bleiweiss und 3 g Holzkohlenpulver. Die Mischung wird wegen des starken Aufschäumens nach und nach mit einer Metallschaufel (Fig. 45) eingetragen, abwechselnd mit Borax, von dem bis zu 25% der Einwage zugesetzt werden. Ist das Gestein stark eisenschüssig, so nimmt man bedeutend mehr Holzkohle, weil davon viel zur Reduktion des Eisenoxyds zu Oxydul verbraucht wird und andernfalls keine Bleireduktion stattfindet. Vortheilhaft ist ausserdem Aufstreuen einer Mischung von Glätte

<sup>1)</sup> Nach freundlichen Privat-Mittheilungen des Vorstehers des Staatshüttenlaboratoriums zu Hamburg, Herrn W. Witter.



und Weinstein (oder auch etwas Kornblei) auf die ruhig fließende Schmelze.

Beim Probiren von Bleischlacken (Einwage 50 g und darüber) durch längeres Schmelzen mit Soda, Pottasche und Weinstein setzt man Kornblei zu oder streut dasselbe nach dem Einschmelzen oben auf.

Bleierze werden vielfach im eisernen Tiegel (starken, schmiedeeisernen) probirt (siehe Bleiprobe S. 249) und die erhaltenen Bleikönige zur Silberbestimmung angewendet<sup>2)</sup>. Man setzt in diesem Falle dem Erz 15—20 g Glätte zu, schmilzt ein und macht einen Zusatz von Glätte, Fluss und Kohle, wodurch etwa in der Schlacke schwebendes Metall sicher niedergerissen wird. Die Resultate stimmen mit denen der Ansiedeprobe überein. Für die Silberbestimmung in Blenden eignet sich die Ansiedeprobe; die Tiegelprobe giebt zu niedrige Resultate.

Beim Probiren sehr reicher Erze geht eine nennenswerthe Menge Silber in die Schlacke. Um dieses zu gewinnen, entleert man den Tiegelinhalt in einen angewärmten eisernen Einguss (Fig. 46 u. 47), sammelt die Schlacke und verschmilzt sie in demselben Tiegel mit Borax, Weinstein und Glätte. Bei ärmeren Probematerialien wird der Verlust durch Verschlackung nicht berücksichtigt.

## II. Die Kupellation, das Abtreiben des Werkbleies.

Die Abscheidung des Silbers (zusammen mit etwa vorhandenem Gold) erfolgt aus dem durch die Ansiedeprobe oder die Tiegelprobe erhaltenen Werkblei durch ein oxydirendes Schmelzen auf der aus reiner Knochenasche (oder Surrogaten, Aescher etc.) hergestellten Kapelle (Fig. 50) im Muffelofen bei heller Rothgluth. Hierbei saugt die poröse und feuerbeständige Kapelle das entstehende Bleioxyd allmählich in sich auf und schliesslich bleibt ein sich nicht mehr verkleinerndes, glänzendes Metallkorn, das Silber, auf der Kapelle zurück.

Fig. 50.



Dies Verfahren ist sehr alt und bewährt; seine korrekte Ausführung erfordert viel praktische Erfahrung.

Zur Herstellung der Kapellen (Erzkapellen) dient am besten durch Zerstampfen und Sieben aus weissgebranntem Schafs- oder Pferdeknöchel gewonnenes Knochenmehl, etwa so fein wie grobes Weizenmehl. Nach dem Durchfeuchten mit wenig Wasser (in dem 2% Pottasche gelöst ist) formt man hieraus mittelst „Mönch und Nonne“, der aus

<sup>1)</sup> Nach freundlichen Mittheilungen des Vorstehers des Staatshüttenlaboratoriums zu Hamburg, Herrn W. Witter.

Messing hergestellten Kapellenform, die zunächst sehr zerbrechlichen Kapellen, welche man auf Wandbrettern im Ofenraume aufstapelt und vollkommen lufttrocken werden lässt. Sie werden erst nach Monaten in Gebrauch genommen.

Zur maschinellen Herstellung bedient man sich eines Balanciers, siehe Muspratt. 4. Aufl. Bd. 3. S. 1721.

Die gewöhnliche „Erzkapelle“ fasst 15–20 g Blei und kann das daraus entstehende Bleioxyd aufsaugen, grössere Kapellen werden nur vereinzelt benutzt, z. B. für armes Werkblei.

**Ausführung der Probe.** Vor Beginn des Abtreibens werden die Kapellen in der Muffel ganz allmählich ausgeglüht, abgeäthmet, um Feuchtigkeit und Kohlensäure vollständig daraus zu entfernen. Man stellt sie vor dem Anheizen in einer oder mehreren Reihen hinten in der Muffel auf und lässt sie vor der Benutzung mindestens  $\frac{1}{4}$  Stunde in heller Rothgluth. Wenn man dies unterlässt, tritt späterhin ein Spritzen des auf den Kapellen eingeschmolzenen Bleies ein und sämmtliche Proben sind dann zu verwerfen.

Man zieht die gut abgeäthmeten Kapellen mit dem eisernen Haken auf dem ebenen (schwach nach vorn geneigten) Muffelboden nach vorn und bringt sie im vorderen Drittel der stark glühenden Muffel in eine Reihe neben einander. Für eine grössere Zahl von Proben werden zwei oder mehrere Reihen von Kapellen so aufgestellt, dass die einzelnen Kapellen wechselständig stehen.

Die auf einem kleinen Buckelbleche liegenden, sorgfältig abgebürsteten und an Kanten und Ecken abgestumpften Bleikönige werden mit einer am Ende umgebogenen Kluft (Fig. 51) vorsichtig auf die leicht zu beschädigenden Kapellen gesetzt, von denen zuerst die vordere Reihe u. s. f. beschickt wird.

In die Muffelmündung legt man eine flache, ausgeglühte Holzkohle oder ein Stück Retortengraphit, schliesst die Muffel und lässt das Blei einschmelzen, wobei es sich zunächst mit einer dunklen Krätzhaut überzieht.

Wenn diese verschwunden, das mit konvexer Oberfläche eingeschmolzene Blei stark raucht (Antreiben des Bleis), wird die Muffel ganz oder theilweise geöffnet und es beginnt das eigentliche Abtreiben.

Die Oxydation geht jetzt schnell vor sich. Allmählich bilden sich auf der Bleioberfläche Pünktchen flüssiger Glätte (Glätt-Augen, -Perlen oder -Thränen), die sich hin und her bewegen und von der porösen Kapelle aufgesogen werden. Bei nicht zu hoher Temperatur wirbelt der Bleirauch und es bildet sich nach und nach am inneren Rande der Kapellen etwas krystallinische, dunkelroth erscheinende Federglätte (kalt citronengelb). Gleichzeitig vereinigen sich die von der konvexen

Bleioberfläche heruntersinkenden Glättaugen zu einem das Blei ringförmig umgebenden Glattrande von mässiger Breite.

Gewöhnlich ist die Temperatur in der Muffel von vornherein zu hoch, was man an dem geraden Aufsteigen des Bleirauches und dem Ausbleiben des Glättrandes erkennt. In diesem Falle kühlt man die Proben durch schnelles Einsetzen einer grösseren Zahl von Probirgefässen (Röstscherben, Bleischerben) hinter die Kapellen ab oder man führt das Kühleisen (Fig. 52) dicht über den Kapellen langsam hin und her. Man hört auf mit Kühlen, wenn sich der Glättrand resp. Federglätte bildet. Letztere tritt gewöhnlich nur beim Abtreiben reiner, namentlich kupferfreier Werkbleie auf.

Ist die Temperatur zu niedrig, schleicht der Bleirauch über den ziemlich dunkel aussehenden Kapellen durch die Muffel, so muss flott geschürt werden, weil sonst leicht ein „Einfrieren“, Erstarren der Proben, eintreten kann. Derartige erfrorene Proben werden verworfen.

Fig. 51.

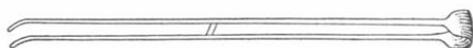


Fig. 52.



Im Verlaufe des Abtreibens werden die Glättaugen allmählich grösser und die immer silberreicher werdende Bleilegirung strengflüssiger. Durch die ununterbrochen in die Muffel eindringende kalte Luft wird aber die Temperatur erniedrigt, weshalb man schürt, die Kapellen weiter nach hinten in den heisseren Theil der Muffel schiebt und die Muffelöffnung theilweise schliesst. Zuletzt verschwinden die Glättaugen auf dem immer kleiner gewordenen Metallkönige, schleierähnliche und in Regenbogenfarben spielende Oxydhäutchen (nur auf grösseren Körnern erkennbar) zeigen sich kurze Zeit und dann plötzlich wird das Korn vollkommen blank, es „blickt“ und leuchtet vor dem Erstarren noch einmal auf.

Kapellen mit winzigen Silberkörnern (im Gewichte von einigen mg) können sofort aus dem Ofen genommen werden; solche mit grösseren Silberkörnern zieht man allmählich nach vorn, damit das Silber langsam erstarrt. Andernfalls tritt leicht das gewöhnlich mit Silberverlust verbundene „Spratzen“ des Kornes ein, wobei der von dem flüssigen Silber absorbirte Sauerstoff die schon erstarrte Oberfläche des Kornes durchbricht und plötzlich entweicht.

Solche „gespratzte“ Körner sind deshalb meist leichter als die übrigen und werden bei der Berechnung des Gehaltes nicht berücksichtigt. Durch Bedecken der betr. Kapellen mit umgekehrt aufge-

setzten Kapellen erreicht man langsame Abkühlung, auch wenn man sie sofort aus dem Ofen nimmt.

Die kugelförmigen, kleineren und die halbkugelförmigen, grösseren Körner werden mit der federnden Kornzange herausgestochen, seitlich gedrückt, zur Entfernung der anhaftenden Kapellenmasse mit der harten Kornbürste auf der Unterseite gut abgebürstet und auf ein Bleiblech (Bleiplatte von der Grösse einer Spielkarte, mit vielen kleinen Vertiefungen) gelegt.

Körnchen von regelrecht verlaufenen Proben sind oben glänzend weiss, unten matt silberweiss. Hatte das Blicken bei zu niedriger Temperatur (in Glätte) stattgefunden, so erscheinen die betr. Körner oberflächlich matt und gelblich durch ein Glättehäutchen und besitzen dann häufig einen Bleisack, d. h. die unterste Parthie des Kornes ist stark bleihaltig und sieht bläulich-weiss aus. Solche (zu schweren) Körner werden verworfen.

Die Körner bestehen niemals aus vollkommen reinem Silber; sie enthalten 0,2—0,3 % Blei, auch Spuren von Kupfer und Wismuth. Durch diesen Rückhalt wird der unvermeidliche Silberverlust bei der Probe zum Theil ausgeglichen.

In dem Probematerial enthaltenes Gold (auch Platin) hat sich an dem Silberkorn quantitativ angesammelt und wird daraus bestimmt (siehe Gold S. 150).

Das Auswägen der Körner geschieht auf der empfindlichen Kornwaage oder auf einer chemischen Waage auf 0,1, besser 0,05 mg genau. Hatte man mit Probirgewichten (Centner) eingewogen, dann wägt man auch nach Pfunden, Pfundtheilen bezw. Bruchtheilen von letzteren aus.

Körner aus silberhaltigen Bleierzen pflegen sehr gut im Gewicht übereinzustimmen, solche aus eigentlichen Silbererzen (besonders denen mit gediegenem Silber, Silberglanz oder Hornsilber) zeigen wegen der ungleichmässigen Vertheilung des Silbers in dem Probematerial oft erhebliche Abweichungen. In diesem Falle hat man vielfach eingewogen und nimmt das arithmetische Mittel. Silberverluste<sup>1)</sup> entstehen in geringem Maasse beim Ansieden und bei der Tiegelschmelzung durch Verschlacken von Silber; weit erheblicher sind die Verluste beim Abtreiben. Hierbei wird Silberoxyd mit der Glätte in die Kapellenmasse geführt (Kapellenzug oder Kapellenraub, besonders hoch bei sehr porösen Kapellen), ausserdem verdampft etwas Silber zusammen mit Blei.

Abgeblickte Proben werden bald nach dem Blicken aus dem Ofen genommen, weil sonst Silberverflüchtigung stattfindet.

---

<sup>1)</sup> H. Rössler, Untersuchungen über den Grad der Genauigkeit bei Silberproben. Ztschr. f. ang. Chemie 1888, 20.

In Gasmuffelöfen, deren Muffeln keine seitlichen Durchbrechungen besitzen (im Staatshüttenlaboratorium zu Hamburg ausschliesslich in Anwendung) erleiden die Proben die geringsten Verluste, hauptsächlich wegen der bei solchen Oefen genau regulirbaren Temperaturen.

Wird bei reichen Erzen etc. grosse Genauigkeit der Probe gefordert, so verschmilzt man die zerkleinerten Kapellen reducirend auf Werkblei (siehe Goldproben S. 150), treibt ab und erhält dann den grössten Theil des in die Kapelle gegangenen Edelmetalls in Form eines wägbaren Körnchens.

In unreinen Silberniederschlägen (unr. Ag Cl, Ag J oder Ag<sub>2</sub> S), wie man sie aus den bei der Extraktion von armen Erzen, Kiesabbränden etc. gewonnenen Laugen erhält, bestimmt man das Silber am besten durch Ansieden mit wenig Blei und Abtreiben des Werkbleis (siehe kombinirte nasse und trockene Proben für Erze etc.)

Man wickelt in das scharf getrocknete Filter einige g Probirblei und taucht das kleine Packet in schon auf dem Ansiedescherben eingeschmolzenem Blei unter (amerikanisches Verfahren von C. Whitehead u. Titus Ulke).

### **Kombinirte Blei- und Silberprobe.**

In Glätte, Abstrich, Herd und anderen oxydischen Produkten bestimmt man den Silbergehalt durch reducirendes Schmelzen auf Blei (siehe Bleiprobe S. 251) und Abtreiben des Bleikönigs. Ebenso verfährt man mit Bleikönigen, welche aus Bleiglantz durch die Pottaschenprobe (Bleiprobe S. 251) erschmolzen wurden.

Die quantitative Löthrohrprobe nach Plattner<sup>1)</sup> ist für Erzsucher (Prospektoren) von besonderer Wichtigkeit; sie giebt bei Anwendung sehr kleiner Substanzmengen (0,1 g) entsprechend genaue Resultate, grosse Uebung vorausgesetzt.

### **Kombinirte nasse und trockene Silberprobe für Erze**

(auch goldhaltige, möglichst bleifreie Erze).

Sehr edelmetallarme Pyrite, Blenden, Arsenkiese etc. werden in Quantitäten bis zu 500 g in der Muffel auf Röstscherben oder Chamotte-röstkästen als feines Pulver in dünner Schicht ausgebreitet geröstet; auch aus Schwarzblech hergestellte, mit Röthel ausgestrichene Kästen sind hierzu brauchbar. Dem erkalteten Röstgute mischt man  $\frac{1}{3}$  seines Volumens Holzkohlenpulver ein, wiederholt die Röstung und dasselbe

<sup>1)</sup> Plattner's Probirkunst mit dem Löthrohre, VI. Aufl. Bearbeitet von Prof. Dr. Friedr. Kolbeck. Leipzig 1897, J. A. Barth.

nochmals, um Schwefel und Arsen auch aus den bei der Röstung entstandenen Sulfaten und Arseniaten möglichst vollständig auszutreiben. Das darauf sehr fein zerriebene Material wird in einer starken 2 Literflasche (mit Glasstopfen) mit  $1\frac{1}{2}$  Litern einer mit Chlor gesättigten konzentrierten Kochsalzlösung übergossen, 10 ccm Brom zugegeben und die Flasche während einiger Tage häufig geschüttelt. Riecht der Inhalt nach 24 Stunden nicht mehr stark, so macht man einen neuen Bromzusatz und schüttelt wiederholt. Schliesslich hebert man die Lauge ab, dekantirt mehrfach mit heisser, konzentrierter Salmiaklösung, kocht aus den vereinigten Laugen das freie Chlor und Brom in einer Schale fort, setzt 100 ccm Salzsäure und 100 ccm gesättigte wässrige schweflige Säure zu, kocht letztere fort, trägt allmählich 25 ccm kaltgesättigte Schwefelnatriumlösung ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) ein, kocht nochmals  $\frac{1}{4}$  Stunde und filtrirt. Der mit heissem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet, das Filter im Porzellantiegel verascht, Substanz und Asche im Ansiedescherven mit 20—50 g Probirblei gemischt und damit verschlackt, das Werkblei abgetrieben. Die Scheidung von Gold und Silber in dem erhaltenen Korn erfolgt nach S. 150, Goldproben.

Kiesabbrände von Pyriten und Arsenkiesen werden zweimal mit eingemischter Kohle geröstet und wie oben behandelt.

#### **Balling's maassanalytische Silberprobe für reine Bleiglanze.**

Diese Probe lässt sich ohne Muffelofen ausführen, eignet sich aber nur für reinere und eisenarme Bleiglanze.

2—3 g des feingeriebenen Erzes werden in einem Porzellantiegel mit dem 4fachen Gewichte eines Flusses aus gleichen Theilen Soda und Salpeter (beide chlorfrei!) gemischt, der Tiegel bedeckt und bis zum vollständigen Schmelzen des Inhalts über einem Bunsenbrenner allmählich erhitzt; schliesslich rührt man die geschmolzene Masse mit einem angewärmten Glasstabe gut um. Die erkaltete Schmelze im Tiegel wird in einer halbkugelförmigen Porzellanschale mit kochendem dest. Wasser übergossen. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird das Ungelöste (hauptsächlich Bleioxyd) auf einem Filter gesammelt und gut ausgewaschen. Darauf spritzt man den Filterinhalt in die schon benutzte Porzellanschale, wäscht das Filter mit kochender, stark verdünnter Salpetersäure aus, filtrirt in die Schale, giebt 20 ccm Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) hinzu, dampft zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit Wasser und etwas Salpetersäure auf, filtrirt, setzt (wenn nöthig) etwas Ferrisulfatlösung zu dem erkalteten Filtrat und titrirt mit einer Rhodan ammoniumlösung, von der 1 ccm etwa 1 mg Silber entspricht (siehe Volhard's Methode, S. 138). Der beim Zusatz

von Ferrisulfat- oder Eisenaunlösung entstehende weisse Niederschlag von Bleisulfat stört das Erkennen der Endreaktion nicht. Erforderliche Zeit ca. 3 Stunden.

Vollständige Analysen von eigentlichen Silbererzen (Giltigerzen, Silberglanz, Antimonsilber, Stephanit, Polybasit, Fahlerzen etc.) werden nicht für technische Zwecke ausgeführt. Soll nur der Silbergehalt analytisch ermittelt werden, dann löst man das Erzpulver (1 g) in Salpetersäure und Weinsäure (10 ccm  $\text{HNO}_3$  + 2 g Weinsäure) und fällt das Silber durch Salzsäure oder, wenn das Erz darin nicht löslich, erhitzt man es (ca. 1 g) im Kugelrohr aus schwer schmelzbarem Glase im Chlorstrome<sup>1)</sup>, reducirt die in der Kugel zurückgebliebenen Chlormetalle durch Erhitzen der Kugel im Wasserstoffstrome, löst die Metalle in schwacher Salpetersäure und fällt das Silber aus der stark verdünnten salpetersauren Lösung mit Salzsäure. Man wäscht dann mit schwach salpetersaurem Wasser bis zum Verschwinden der  $\text{HCl}$ -Reaktion aus und trocknet im Luftbade.

Grössere Mengen von Chlorsilber wägt man als solches. Man verascht das Filter im gewogenen Porzellantiegel, behandelt die Asche mit einigen Tropfen  $\text{HNO}_3$ , später mit einigen Tropfen  $\text{HCl}$  auf dem Wasserbade, dampft zur Trockne, bringt das auf Glanzpapier aufbewahrte Chlorsilber in den Tiegel, bedeckt denselben und erhitzt allmählich bis zum Schmelzen des Chlorsilbers (dunkle Rothgluth). Wenige mg oder cg Chlorsilber bringt man nach dem Trocknen mit dem Filter in einen gewogenen Rose'schen Tiegel, verkohlt das Papier, legt den Deckel auf und reducirt das Chlorsilber durch 10 Minuten langes Glühen im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrome. Nach dem Veraschen der Filterkohle wird das Silber als solches gewogen. (Porzellantiegel und Platintiegel lässt man 20—30 Minuten im Exsikkator stehen, ehe man sie auf die Waage bringt. Sie werden nie im glühenden oder sehr heissen Zustande in den Exsikkator gestellt.)

Elektrolytische Methoden<sup>2)</sup> zur Abscheidung des Silbers aus Lösungen von Erzen werden wenig angewendet.

### Proben für Legierungen.

Von den Silberlegierungen werden die ärmeren durchweg auf trockenem Wege probirt; in den reicheren Legierungen bestimmt man sehr häufig den annähernden Gehalt durch eine trockene Probe, die man als „Vorprobe“ für die darauf auf nassem Wege auszuführende exakte Be-

<sup>1)</sup> R. Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. 1, S. 614 u. 626; Bd. 2, S. 493.

<sup>2)</sup> Kiliani, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1883, S. 400.

stimmung benutzt. Die Methoden zur Entnahme von Durchschnittsproben von Legirungen sind S. 107 u. f. besprochen.

### Trockene Proben.

1. Werkblei. Bei der Verhüttung der Bleierze erhaltenes Werkblei wird, wenn wenig verunreinigt, in Mengen von 20—50 g direkt abgetrieben (siehe Kupellation S. 123 u. f.). Stark verunreinigtes Werkblei wird vorher mit der gleichen bis doppelten Quantität Probirblei verschlackt. Reichblei wird direkt abgetrieben. Entsilbertes Blei (Weichblei, Armblei) wird in Quantitäten von 100 g und darüber durch Verschlacken konzentriert, der ca. 20 g wägende König abgetrieben.

2. Hartblei (Antimonblei) und das silberreiche, stark antimon- und arsenhaltige mexikanische Peñolesblei wird zunächst mit dem doppelten Gewichte Probirblei verschlackt, konzentriert u. s. w.

3. Silberhaltiges Wismuth wird direkt abgetrieben.

4. Silberhaltiges Schwarzkupfer und Garkupfer erfordert Ansehen mit dem 30fachen Gewichte Probirblei, Konzentriren u. s. w.

5. Silberamalgam. Nach Kerl (Met. Probirkunst, II. Aufl., S. 301) destillirt man aus sehr quecksilberreichem Amalgam das meiste Quecksilber aus einer Glasretorte (Kaliglas) ab, verschlackt den Rückstand mit dem 6—8fachen Blei u. s. w.

Festes Amalgam wird auf einer Kapelle, die mit einer umgekehrten bedeckt ist, ganz allmählich während  $1\frac{1}{2}$  Stunden in der Muffel bis zu heller Rothgluth erhitzt und darauf mit dem 6—8fachen Gewichte Probirblei abgetrieben.

6. Zinkschaum (Blei, Zink, Silber) von der Entsilberung des Werkbleis durch Zink muss mit dem 16fachen Gewichte Probirblei verschlackt werden. Nach L. Campredon<sup>1)</sup> behandelt man ihn zunächst auf nassem Wege, löst eine Durchschnittsprobe von 25 g in Salpetersäure und Weinsäure, fällt Silber (und viel Blei) durch Salzsäure, verschmilzt den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Zusatz von 20 g Glätte und dem nöthigen Fluss (siehe Tiegelprobe) im Tiegel auf Werkblei und treibt dieses ab.

7. Blicksilber (mit 95—96% Ag), Brandsilber (mit 97 bis 99,5% Ag) und Cementsilber werden nicht mehr auf trockenem, sondern nur noch auf nassem Wege probirt (siehe S. 140).

8. **Kupferhaltiges Silber und Münzlegirungen.** Derartige Legirungen, auch die silberreichsten, wurden vor der Einführung der

<sup>1)</sup> L. Campredon, Guide pratique du Chimiste Métallurgiste et de l'Essayeur, Paris, Baudry & Cie. 1898.

nassen Probe von Gay-Lussac ausschliesslich auf trockenem Wege probirt, indem man eine genau abgewogene Menge davon ( $2 \times 0,5$  g) mit einer hinreichenden Menge Probirblei auf der aus reiner Knochenasche gefertigten „Münzkapelle“ in der Muffel des Münzproben- oder Feinprobenofens legirte und abtrieb.

Der unvermeidliche Silberverlust durch Kapellenzug ist für alle Silbergehalte durch sehr sorgfältige Bestimmungen der renommiertesten Münzprobirer seinerzeit ermittelt worden (siehe Korrektionstabelle in Kerl's Probirbuch, II. Aufl., S. 95) und wird dem Resultate der nach den Regeln der Kunst ausgeführten Probe hinzugerechnet, wodurch sich dann der wirkliche Feingehalt mit ziemlicher Genauigkeit ergibt.

**Vorprobe.** Da der Bleizusatz (die Bleischweren) von dem Gehalte der Legirung an Kupfer und sonstigen unedlen Metallen abhängig ist, stellt man zunächst den annähernden Feingehalt der Legirung durch eine Strichprobe auf dem Probirsteine oder durch Abreiben von 0,1 bis 0,2 g mit dem 18fachen Gewichte Probirblei fest.

Auf dem Probirsteine (schwarzer Kieselschiefer, Basalt) bringt man neben den durch Abreiben der Legirung gemachten Streifen solche mit Probirnadeln (Streichnadeln) von bekanntem Feingehalte (der nach „Löthigkeit“ oder nach Tausendtheilen aufgestempelt ist) an und vergleicht die Färbungen, bis eine annähernde Uebereinstimmung mit dem Striche einer der Nadeln gefunden ist. Früher gab man den Feingehalt in Silberlegirungen nach „Löthigkeit“ an. Vom Feinsilber enthält die „Mark“ (zu 16 Loth) gerade 16 Loth Silber, 16löthig heisst also ebensoviel wie Feinsilber.

12löthiges Silber, die gewöhnlich zu Löffeln, Uhrkapseln etc. verarbeitete Legirung, enthält demnach  $\frac{12}{16}$  Silber =  $\frac{3}{4}$  seines Gewichts, 75 % oder, nach der jetzt üblichen und gesetzlich vorgeschriebenen Bezeichnung: 750 Tausendtheile Silber.

Durch die Anwesenheit von Zink in der Silberkupferlegirung wird die Strichprobe stark beeinflusst, die Schätzung fällt zu hoch aus.

Den „Strich“ benutzt man auch nach Rössler, um festzustellen, ob eine zu untersuchende Legirung überhaupt Silber enthält. Man bringt auf das auf dem Probirsteine Abgeriebene einige Tropfen reine und starke Salpetersäure, und wenn der Strich ohne weissliche Trübung verschwunden, einen Tropfen Salzsäure, der käsiges Chlorsilber ausfällt, oder doch wenigstens eine Trübung (Opalisiren) hervorbringt. Blei kann auch eine Trübung verursachen, dieselbe verschwindet jedoch beim Zusatze von etwas Wasser. Siehe auch: Unterscheidung des Silbers von silberähnlichen Legirungen S. 144. Silberarme Legirungen ( $\frac{400}{1000}$  und darunter) werden mit dem 18—20fachen Gewichte Probirblei, 18—20 Bleischweren (in den Münzlaboratorien in Stücken, Kugeln oder Halb-

kugeln vorrätzig gehalten) abgetrieben, Legierungen von annähernd  $\frac{500}{1000}$  Theilen mit 16, 700 Th. mit 12, 800 mit 10, 900 mit 8 und 950 Th. und darüber Feingehalt mit 4 Bleischweren.

**Hauptprobe.** In den Münzlaboratorien werden die Proben in Muffeln ohne seitliche Durchbrechungen ausgeführt, weil in diesen die Silberverflüchtigung geringer. Man benutzt (wegen der besseren Temperaturregulirung) mit Vorliebe Gasöfen, z. B. den „Genfer Gasmuffelofen“, Figur 38.

2—4 gut abgeäthmete, kleine Münzkapellen werden nach vorn gezogen, die Bleischweren aufgesetzt, der Ofen geschlossen, und wenn das Blei angetrieben ist, die in wenig Briefpapier oder Probirbleifolie zu einem „Skarnitzel“ eingewickelte Legirung (gewöhnlich 0,5 g, bei Feingehalten über  $\frac{800}{1000}$  auch wohl 1 g) mit der Kluft eingetragen und die Muffel wieder geschlossen.

Nachdem in etwa 2 Minuten die Legirung von Blei mit Silberkupfer entstanden und die Papierasche verschwunden ist, wird geöffnet und abgetrieben (siehe S. 124 u. f.). Anfangs kühlt man mit dem Kühleisen (Fig. 52 S. 125) oder durch ein T-förmiges Stück Gusseisen, welches man in die Nähe der betreffenden Kapellen schiebt. Allmählich bildet sich ein Glättrand, seltener Federglätte. Schliesslich erscheinen die Glättaugen ziemlich gross, dann treten die Regenbogenfarben auf und das Korn blickt. Die abgeblickten Proben werden zur langsamen Abkühlung und Vermeidung des Spratzens allmählich nach vorn gezogen und bald nach dem Erstarren (Einsinken der Oberfläche) herausgenommen. Darauf erfolgt das Ausstechen der Körner mit der Kornzange, seitliches Drücken, Abbürsten der Unterseite mit der Kornbürste, Auflegen auf eine schwarze Holzplatte mit Vertiefungen und Auswägen auf der Kornwage. Ober- und Unterprobe zeigen Gewichts-differenzen (bis zu 3 Tausendtheilen) bei Feingehalten zwischen 980 und 725 Tausendtheilen, zwischen 400 und 200 Tausendtheilen erheblich grössere.

Ergab die mit  $2 \times 0,5$  g Legirung ausgeführte Probe z. B. das Durchschnittsgewicht von 350 mg = 700 Tausendtheile, so wäre nach der oben erwähnten Korrekktionstabelle der franz. Münz- und Medaillenkommission der zuzurechnende Verlust = 4,75 Tausendtheile, der wirkliche Gehalt der Legirung daher 704,75 Tausendtheile.

Diese Feinprobe wird jetzt allgemein nur noch als „Vorprobe“ für die viel genauere maassanalytische Bestimmung nach dem Verfahren von Gay-Lussac (siehe dieses, S. 133 u. f.) ausgeführt. Für arme und stark verunreinigte Silberlegierungen des Handels dient sie auch jetzt noch vereinzelt als definitive Probe.

### Nasse Proben für Silberlegirungen.

Von den nassen Proben sind die Chlornatriummethode von Gay-Lussac<sup>1)</sup> und die Rhodanammoniummethode von Volhard<sup>2)</sup> fast ausschliesslich in Anwendung.

Die weniger schnell auszuführende gewichtsanalytische Abscheidung des Chlorsilbers findet in der Praxis, wenn es sich nur um die Feststellung des Silbergehaltes handelt, nur ganz vereinzelt statt, z. B. (nach Kerl) in ostindischen Münzen, wo man wegen der vorherrschenden hohen Temperatur und der dadurch verursachten Eindunstung der Normallösungen diese nicht auf konstantem Wirkungswerthe erhalten kann.

Elektrolytische Abscheidungsmethoden haben sich bisher nicht eingeführt, weil sie keine besonderen Vorzüge besitzen.

#### I. Gay-Lussac's Chlornatriummethode<sup>3)</sup>.

Diese Methode ist in allen Laboratorien der Münzstätten in Anwendung. Nach ihr wird das Silber aus der salpetersauren Auflösung der Legirung, welche etwas über 1000 mg reines Silber enthalten soll, zunächst mit einer nicht ganz hinreichenden Menge starker, reiner Chlornatriumlösung (100 ccm „Normalkochsalzlösung“) in der Kälte als Chlorsilber gefällt, die Flüssigkeit durch Schütteln geklärt und das nun noch in Lösung befindliche Silber durch aufeinander folgende Zusätze von je 1 ccm einer 10fach schwächeren Kochsalzlösung („Zehntel-Normalkochsalzlösung“) und jedesmal wiederholtes Klarschütteln zur vollständigen Ausfällung gebracht.

#### Ausführung der Methode.

Die nothwendigen Lösungen sind:

1. Normalkochsalzlösung. Sie wird hergestellt durch Auflösen von je 5,4202 g chemisch reinem Chlornatrium (von E. Merck, Darm-

<sup>1)</sup> Vollständiger Unterricht über das Verfahren Gay-Lussac's, Silber auf nassem Wege zu probiren, bearbeitet von J. Liebig. Braunschweig 1833.

Die Silberprobirmethode, chemisch untersucht von G. J. Mulder, aus dem Holländischen übersetzt von Dr. Grimm. Leipzig 1859.

<sup>2)</sup> Die Silbertitrirung mit Rhodanammonium u. s. w. Leipzig 1878. Vorher in der Berg- und Httm. Ztg. 1875, S. 83; 1876, S. 333 (Lindemann). Journ. f. pr. Chem. (2) 15, 191.

(L. Campredon bezeichnet diese Methode in seinem „Guide Pratique du Chimiste Métallurgiste et de l'Essayeur“ als Methode Charpentier, der die „Grundzüge“ des Verfahrens schon 1871 in den Comptes rendus de l'Académie des Sciences publicirt habe.)

<sup>3)</sup> Eine sehr ausführliche Beschreibung des Verfahrens findet sich in „Kerl, Metallurgische Probirkunst,“ II. Aufl., S. 335 u. f.

stadt zu beziehen) oder ganz farblos-durchsichtigem Krystallsteinsalz mit destillirtem Wasser von 15° C. zu je 1 Liter und Zusatz von 1 bis 2 ccm Wasser.

(Bei grösserem Bedarf stellt man sich 50 Liter (1 Ballon) auf einmal her und geht dabei von einer reinen, kaltgesättigten Kochsalzlösung aus, von der 100 ccm zwischen 10 und 20° C. 31,84 g Na Cl enthalten. Man befreit eine Auflösung des gewöhnlichen Kochsalzes von Gips und Chlormagnesium durch Behandlung mit Chlorbaryum und kohlen-saurem Natron, filtrirt, kocht ein und krystallisirt das erhaltene Salz nochmals um.)

100 ccm dieser Lösung sollen nicht ganz 1000 mg Silber ausfällen können, damit das Fertigtitriren mit Zehntelkochsalzlösung vorgenommen werden kann.

Man bringt 5—10 Liter der so hergestellten Normallösung in eine unten seitlich tubulirte Flasche (nach Sire), die auf einem soliden Holzbocke steht und von der aus man die von Stas angegebene, genau 100 ccm fassende Pipette (Vereinfachung der Pipette von Gay-Lussac) mittels eines Gummischlauches füllt (Fig. 53).

2. Zehntelkochsalzlösung, durch Verdünnen von 100 ccm der Normallösung zu 1 Liter hergestellt.

3. Zehntelsilberlösung, erhalten durch Auflösen von 1 g chemisch reinem Silber in 6 ccm reiner Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) und Verdünnen zu 1 Liter.

Beide Zehntellösungen werden in Flaschen mit Glasstopfen aufbewahrt.

Der Silbergehalt der zu untersuchenden Legirung muss annähernd bekannt, durch eine Vorprobe auf trockenem Wege (siehe Münzprobe S. 132) oder durch Titration nach der Volhard'schen Methode (S. 138) vorher ermittelt worden sein.

In den in den Münzen selbst hergestellten Legirungen (aus Silber von genau bestimmtem Feingehalte und reinem Kupfer) kennt man bereits den Feingehalt der Legirung und kontrolirt ihn nur durch die Chlornatriummethode.

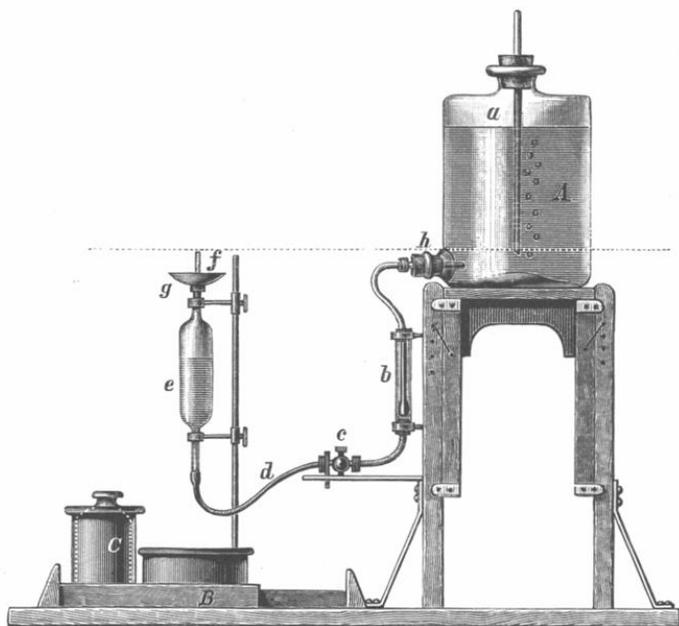
Zuerst stellt man den Titer oder Wirkungswerth der Normalkochsalzlösung, die möglichst genau 15° C. besitzen soll, mittels einer salpetersauren Auflösung von 1 g chemisch reinem Silber fest. Vollkommen reines Silber (Probesilber) kann man von der „Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt Frankfurt a. M.“ beziehen, auch nach dem Verfahren von J. S. Stas<sup>1)</sup> durch Reduktion des Metalls aus ammoniakalischer Lösung

<sup>1)</sup> Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des reinen Silbers und die Methoden zu seiner Prüfung. Ztschr. f. analyt. Chemie 1867 S. 425.

durch schwefligsaures Ammon oder durch ammoniakalische Kupferoxydul-lösung u. s. w. selbst herstellen.

Die Silberschnitzel werden in einer starkwandigen, numerirten „Schüttelflasche“ von 200 ccm Inhalt, deren Wölbung scharf im rechten Winkel abgesetzt ist, mit 6 ccm reiner  $\text{HNO}_3$  von 1,2 spec. Gew. unter allmählichem Erhitzen im Wasserbade gelöst, zur Austreibung der salpetrigen Säure noch  $\frac{1}{4}$  Stunde darin gelassen, dann herausgenommen. Nachdem man die Säuredämpfe mit einer gebogenen Glasröhre aus der

Fig. 53.



erkalteten Flasche geblasen, stellt man sie in einer Blechhülle genau unter die mit Normalkochsalzlösung gefüllte und durch den oben aufgelegten Zeigefinger verschlossene Pipette (Pipette nach Stas, Fig. 53), lässt deren Inhalt in die Flasche fließen, die man mit dem gleichfalls numerirten, gut eingeschliffenen Glasstopfen verschliesst, und schüttelt jetzt die Flasche 5 Minuten lang derart, dass der Inhalt heftig gegen die Wölbung der Flasche geschleudert wird. Man umfasst dabei die Blechhülle und drückt den Zeigefinger auf den Stopfen.

Das gut zusammengeballte Chlorsilber setzt sich schnell zu Boden; noch an der Wandung und am Stopfen Haftendes wird durch Neigen und Drehen der Flasche heruntergespült. In die vollkommen geklärte

Flüssigkeit lässt man nach 1—2 Minuten 1 ccm Zehntelnormalkochsalzlösung aus einer Pipette derart einfließen, dass die Pipettenspitze innen am Flaschenhalse anliegt, und spült mit einigen Tropfen Wasser nach. Wenn noch Silber in Lösung, sieht man in der gegen das Licht gehaltenen Flasche obenauf eine milchige Trübung, die sich beim gelinden Umschwenken durch die ganze Flüssigkeit verbreitet.

Man markirt den verbrauchten ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Kochsalzlösung durch einen Kreidestrich an der mit der Flasche gleichnumerirten Abtheilung der kleinen Wandtafel, schüttelt klar, setzt wieder 1 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Na Cl-Lösung zu u. s. f., bis nach erneutem Zusatze keine Trübung mehr erfolgt. Der letzte, überschüssige ccm wird nicht markirt, der vorletzte nur halb gerechnet und der betreffende Strich durchkreuzt.

Gab z. B. der dritte Zusatz keine Trübung mehr, dann war der Verbrauch an Kochsalzlösung zur vollständigen Ausfällung von 1000 mg Silber = 100 ccm Normal-Na Cl (= 1000 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Na Cl) + 1,5 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Na Cl, zusammen 1001,5 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Na Cl-Lösung (Titer der Lösung).

Wenn eine Legirung nach der als Vorprobe ausgeführten trockenen Probe (Münzprobe) unter Hinzurechnung des Kapellenzuges einen Feingehalt von 734 Tausentheilen (millièmes) besitzt, so ergibt sich die Einwage für die nasse Probe aus folgender Proportion:

$$\begin{array}{r} 734 \text{ mg Ag sind in } 1000 \text{ mg der Legirung,} \\ 1000 \text{ - - - - } x \text{ - - - -} \\ x = \frac{1000 \times 1000}{734} = 1362 \text{ mg} \end{array}$$

Man wägt 1363 mg ein, löst in 10—12 ccm chlorfreier Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) und behandelt die Lösung genau wie beschrieben.

Der vierte ccm gebe keine Trübung mehr, der Verbrauch ist also  $1000 + 2,5 = 1002,5$  ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Na Cl. Da 1 g Silber 1001,5 ccm erfordert, enthält die Einwage (1363 mg), also 1001 mg Silber, entsprechend einem Feingehalte von 734 Tausendtheilen.

#### Anmerkungen.

1. Apparat. Die sehr einfache und billige Pipette nach Stas ist ein vollkommener Ersatz für die Original-Gay-Lussac-Pipette mit Hähnen und Verschraubungen aus Feinsilber. Man schützt die Pipette gegen Staub und reinigt sie mit starker Natronlauge, wenn einzelne Tropfen der Normallösung beim Ausfließen an der Wandung haften bleiben sollten ( $\frac{1}{10}$  ccm der Normallösung = 1 mg Ag!). In den Münzlaboratorien benutzt man zum gleichzeitigen Einstellen mehrerer Flaschen in das kupferne Wasserbad einen besonderen Träger, zum gleichzeitigen Klarschütteln von 10—12 Proben einen mit 2 Handgriffen versehenen Schüttel-

apparat, der an einem federnden Wandarme angehängt und durch eine Spiralfeder am Boden befestigt ist (Fig. 54).

Hierbei müssen die einzelnen Flaschen durch Holzkeile in den betreffenden Fächern festgeklemmt und die Glasstöpsel fest eingedreht werden.

## 2. Einfluss fremder Metalle etc.

Beim Auflösen der Legirung zurückbleibende schwarze Flocken können aus Gold, Platin, Kohlenstoff oder Schwefelsilber bestehen. Letzteres geht durch fortgesetztes Erwärmen und Zusatz von 1–2 ccm starker  $\text{HNO}_3$  in Lösung. Eine Trübung durch Antimon wird durch Weinsäure beseitigt, die man auch bei Gegenwart von Wismuth zusetzt. Quecksilberhaltige Legirungen werden nach Debray in einem kleinen Graphitiegel in der Muffel allmählich bis zum Schmelzen erhitzt, der König in  $\text{HNO}_3$  gelöst u. s. w.

Blei und Zinn erfordern nach Kerl Auflösen des Probematerials in Schwefelsäure statt Salpetersäure; Spuren von Blei stören in der salpetersauren Lösung nicht.

## 3. Verhalten des Chlorsilbers.

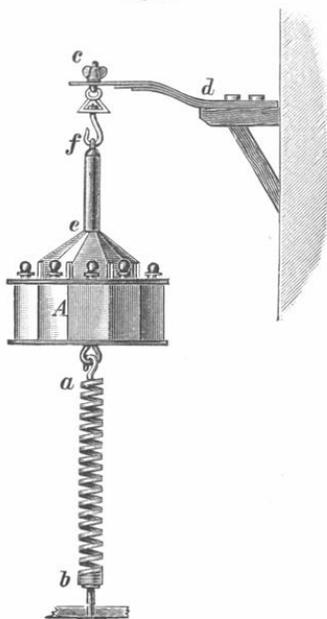
Aus bekanntem Grunde darf der Chlorsilberniederschlag nicht der längeren Einwirkung des Lichtes ausgesetzt werden.

Nach Mulder's Untersuchungen ist Chlorsilber in der bei der Titration entstehenden Natriumnitratlösung etwas löslich, so dass bei der Ausfällung des Silbers mit der berechneten Menge Chlornatrium etwa 0,5 mg Silber als Chlorsilber in Lösung bleiben (Mulder's neutraler Punkt), also 0,5 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Na Cl-Lösung zu viel verbraucht werden, wenn davon bis zum vollständigen Verschwinden der Trübung zugesetzt wird. Der hierin liegende Fehler ist jedoch ohne Einfluss auf das Probeergebnis, weil er in gleichem Maasse bei der Titerstellung mit reinem Silber und der Titration der Legirungslösung auftritt.

## 4. Genauigkeit der Probe.

Gewöhnlich wird der Feingehalt nur nach ganzen Tausendtheilen angegeben; sehr geübte Probirer können indessen die zuletzt auftretende

Fig. 54.



Trübung bis  $\pm 0,1$  mg schätzen, arbeiten auch wohl mit kleineren Zusätzen als je 1 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Na Cl-Lösung.

## II. Volhard's Rhodanammoniummethode.

Dieses an Genauigkeit der Gay-Lussac-Methode ebenbürtige Verfahren beruht auf der Fällbarkeit des Silbers aus salpetersaurer Lösung durch eine Lösung von Rhodanammonium ( $\text{NH}_4$ ) CNS oder Rhodankalium (KCNS) bei Gegenwart von Ferrisulfat als Indikator für das Reaktionsende.

Das käsig, wenig lichtempfindliche Rhodansilber ist in verdünnter und kalter Salpetersäure unlöslich; der geringste Ueberschuss des Fällungsmittels (Rhodanammonium) giebt sich durch bleibende Rothfärbung von Eisenrhodanid zu erkennen. In chemischen Laboratorien wird diese Methode mit Vorliebe ausgeführt, weil sie keinen besonderen Apparat verlangt.

Ausführung der Probe<sup>1)</sup>.

Nothwendige Lösungen.

1. Rhodanammoniumlösung. Das Salz ist chemisch rein zu beziehen und geeigneter als Rhodankalium, welches häufig Chlor enthält. 7,5—8 g werden zu 1 Liter gelöst. Man bestimmt den Titer der Lösung durch Titration von 50 ccm der Silberlösung (2), in einem Becherglase mit 100—200 ccm Wasser verdünnt, nach Zusatz von 5 ccm kaltgesättigter Eisenalaunlösung (chlorfrei!) bis zur bleibenden, schwach bräunlichrothen Färbung und verdünnt dann so weit, dass 1 ccm genau 0,010 g Silber ausfällt, was durch einige Titrationen kontrolirt wird.

Durch Verdünnen von 100 ccm dieser Lösung zu 1 Liter stellt man sich die Zehntel-Rhodanammoniumlösung (1 ccm = 0,001 g Ag) her, welche zur Beendigung der Titrationen benutzt wird. Der Titer dieser Lösungen ändert sich nicht.

2. Silberlösung. 10 g chemisch reines Silber (Probesilber, siehe S. 134) werden unter Vermeidung von Verlust durch Verspritzen in einem langhalsigen Kolben in 160 ccm reiner Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) gelöst, die salpetrige Säure vollkommen ausgetrieben und die Lösung nach dem Erkalten zu 1 Liter verdünnt. 1 ccm enthält dann genau 0,010 g Silber.

3. Eine kaltgesättigte und chlorfreie Lösung von Eisenalaun, von der 5 ccm bei allen Titrationen zugesetzt werden.

Dadurch etwa entstehende Gelblichfärbung der Lösung wird durch Zusatz von wenig farbloser  $\text{HNO}_3$  beseitigt.

Von Legirungen löst man 0,5—1 g in einem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase mit 10—20 ccm  $\text{HNO}_3$  (1,2) durch Erwärmen

<sup>1)</sup> R. Fresenius, Quant. chem. Analyse II. Aufl. Bd. 2 S. 465 u. f.

auf dem Sandbade auf und wartet, bis die Dämpfe von  $N_2O_3$  und  $N_2O_4$  verschwunden sind. Dann wird das Uhrglas und die Wandung des Glases mit destillirtem Wasser abgespült, 100—150 ccm Wasser und 5 ccm Eisenaunlösung zugesetzt, ein Blatt weisses Papier untergelegt und wie bei der Titerstellung titirt.

Wenn gegen Ende der Titration die Eisenchloridfärbung beim flotten Umrühren nur langsam verschwindet wird, mit Zehntel-Rhodanlösung fertig titirt.

Die Volhard'sche Methode giebt sehr gute Resultate. Bei ihrer Ausführung benutze man nur Messkolben, Pipetten und Büretten, die auf ihre Richtigkeit besonders geprüft oder geaicht sind (siehe Bd. I S. 39 u. f.).

#### Anmerkungen.

Die Lösungen werden kalt titirt, Salpetersäure stört nicht, wohl aber salpetrige Säure, die vorher fortgekocht wird.

Ein Goldgehalt der Probe (z. B. in Blicksilber, Brandsilber) giebt sich beim Auflösen von in  $HNO_3$  zu erkennen; das dunkelbraune oder schwarze Pulver wird durch Dekantiren mit heissem Wasser ausgewaschen, in einem Tiegelchen gesammelt, getrocknet, geglüht und gewogen (siehe Güldisch-Probe S. 163).

Bei einem höheren Kupfergehalte der Legirung (über 70%) ist die Endreaktion schlecht zu erkennen. In diesem Falle setzt man zu der stark gefärbten Lösung eine genau abgemessene Quantität der Silberlösung (oben 2) oder man wägt eine entsprechende Menge Feinsilber hinzu, dass dann das Verhältniss  $Cu : Ag = 7 : 3$  nicht übersteigt.

Quecksilber muss durch vorbergehendes Glühen aus der Legirung entfernt werden.

Palladium lässt den Silbergehalt zu hoch finden.

Arsen, Antimon, Zinn, Zink, Kadmium, Blei und Wismuth beeinträchtigen die Titration nicht, Kobalt und Nickel stören durch die Färbung ihrer salpetersauren Lösung in gleicher Weise wie ein hoher Kupfergehalt in der Legirung.

A. E. Knorr<sup>1)</sup> empfiehlt als Feinsilberprobe eine Kombination der Methoden von Gay-Lussac und Volhard, Fällung der Hauptmenge des Silbers durch Kochsalzlösung und Titration des Restes mit Rhodanammonium.

### III. Gewichtsanalytische Abscheidung des Silbers.

Die Ausfällung des Silbers als Chlorsilber ist schon S. 129 besprochen worden. Es sei hier ein gewichtsanalytisches Verfahren beschrieben, nach welchem das Silber (auch bei sehr geringen Ge-

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 19, S. 814—816.

Gehalten) mit grosser Schärfe als Jodsilber abgeschieden wird. Das von R. Benedikt und L. Gans<sup>1)</sup> angegebene Verfahren zur Bestimmung des Silbers in seinen Legirungen mit Blei wird von Hampe<sup>2)</sup> nach sorgfältiger Prüfung angelegentlich empfohlen.

Das Verfahren ist folgendes: „Man löst eine dem Silbergehalte des Bleies angemessene Menge (10 g bis einige hundert g) der Legirung in verdünnter chlorfreier Salpetersäure bezw. unter Zusatz von Weinsäure, wenn die Legirung Antimon enthält. Die Menge der Salpetersäure ist am besten so berechnet, dass ungefähr 10 ccm im Ueberschusse sind. Die stark (auf 300 ccm bis einige Liter) verdünnte, klare, event. filtrirte Lösung wird dann mit einer zur vollständigen Ausfällung des Silbers mehr als hinreichenden, aber nicht zu grossen Menge Jodkaliumlösung versetzt und gut bedeckt erhitzt. Das Jodblei löst sich, zersetzt sich dann mit der Salpetersäure und Jod beginnt zu entweichen. Man dampft so weit ein, bis letzteres völlig entfernt ist und die Flüssigkeit farblos erscheint. Dann filtrirt man das Jodsilber ab und wägt es aus. Dasselbe kann auch leicht in Chlorsilber übergeführt und als solches bestimmt werden.“

Benedikt untersuchte silberarme Bleie, deren Silbergehalte im Hampe'schen Laboratorium (Clausthal) auf trockenem Wege mit möglichster Genauigkeit zu 0,003 % und 0,0006 % ermittelt waren. Er fand unter Anwendung von 147 g bezw. 239 g Substanz nach seiner Methode die Silbergehalte zu 0,0034 % und 0,00054 %.

Hampe kontrolirte das Verfahren noch besonders durch Ausfällung kleiner Mengen von Silber bei Gegenwart von sehr viel chemisch reinem Bleinitrat (320 g  $\text{Pb N}_2 \text{O}_6$ , 1 mg Ag als  $\text{Ag NO}_3$ , 2 Liter Wasser, 10 ccm  $\text{H NO}_3$ , gefällt mit 0,5 g Jodkalium in wässriger Lösung. Resultat 0,98 mg statt 1,0 mg!)

Zur Prüfung von Probirblei, Glätte und Bleiweiss, die bei der Ausführung trockener Silberproben verwendet werden sollen, ist dies Verfahren besonders geeignet.

**Untersuchung von Barrensilber.** (Blicksilber, Brandsilber, Feinsilber, Cementsilber). Eine vollständige Analyse wird selten ausgeführt. Man bestimmt gewöhnlich das beim Auflösen einer grösseren Quantität (10 g und darüber) in reiner Salpetersäure zurückbleibende Gold (siehe Gold S. 163), in einem Theile der Lösung das Silber (nach Gay-Lussac, Volhard oder durch Gewichtsanalyse) und prüft ausserdem auf Verunreinigungen, namentlich auf Wismuth, von dem schon ein sehr ge-

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 1892, 16, S. 4 und 12.

<sup>2)</sup> Chem. Ztg. 1894, 18, No. 97.

ringer Gehalt die mit dem betr. Silber hergestellten Legirungen (z. B. Münzlegirungen) ausserordentlich spröde und brüchig macht.

Bei der qualitativen Prüfung durch Auflösen einiger g in reiner Salpetersäure geben sich Antimon und Zinn durch eine weissliche Trübung zu erkennen, Kupfer giebt beim Uebersättigen der geklärten Lösung mit Ammoniak Blaufärbung, Blei und Wismuth fallen hierbei als Hydroxyde nieder.

Platin und Platinmetalle sind fast immer, meist nur in Spuren, vorhanden. Man scheidet sie durch längeres Schmelzen des durch Eindampfen der geklärten Lösung in einer Porzellanschale erhaltenen Silbernitrats ab. Palladium hat H. Rössler vielfach in Blicksilber angetroffen, bestimmbare Mengen färben die salpetersaure Lösung gelblich.

Schwefel bestimmt man durch Erhitzen einer grösseren Einwage (Spähne auf langem Porzellanschiffchen im Rohre aus Kaliglas) im Chlorstrome, Auffangen der verflüchtigten Chlorverbindungen in einer Vorlage mit salzsaurem Wasser und Fällung des Schwefels als Baryumsulfat. Nach diesem Verfahren lassen sich auch Wismuth, Zinn, Arsen und Antimon vom Silber durch Verflüchtigung der Chloride trennen; Kupfer, Blei und Eisen bleiben z. Th. beim Chlorsilber, z. Th. im kälteren Theile des Glasrohres hinter dem Schiffchen zurück.

Selen ist von H. Rössler und H. Debray im Silber nachgewiesen worden. Zur quantitativen Bestimmung werden nach Debray ca. 100 g Silber in  $\text{HNO}_3$  vom spec. Gew. 1,3 gelöst, von ausgeschiedenem Golde dekantirt, aus der verdünnten Lösung das Silber durch Salzsäure gefällt, das Filtrat bis zur Trockne abgedampft, der Rückstand zur Ueberführung der Selensäure in selenige Säure  $\frac{1}{4}$  Stunde hindurch mit Salzsäure gekocht, durch Erwärmen mit wässriger schwefliger Säure das Selen als rothes Pulver abgeschieden, auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, das Filter 3—4 Stunden im Luftbade bei  $100^\circ$  getrocknet und zuletzt zwischen Uhrgläsern mit Klemme gewogen.

**Bestimmung des Silbers in Versilberungsflüssigkeiten** (Silberbädern). Solche Bäder pflegen im Liter 4—20 g Silber (als Silberkaliumcyanid) und 10—50 g Cyankalium zu enthalten, ausserdem cyansaures Kali, kohlen-saures Kali, Chlorkalium, wenig Kupfer, Zink und Nickel als Verunreinigungen. Kadmium wird jetzt ziemlich häufig (als Kadmiumkaliumcyanid) den Bädern zugesetzt, weil die damit hergestellte Versilberung weniger leicht anläuft als der reine Silberniederschlag.

10 ccm werden unter einem Abzuge in einer bedeckten Porzellanschale mit 10 ccm Salzsäure übergossen, die Schale  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem kochenden Wasserbade erhitzt, das Uhrglas abgenommen und abgespritzt und der Inhalt der Schale auf dem Wasserbade bis zur Trockne ab-

gedampft. Hierbei giebt sich ein geringer Kupfergehalt durch Braunfärbung der Salzmasse zu erkennen (wasserfreies Kupferchlorid). Man digerirt den Rückstand mit 25 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, filtrirt nach dem Erkalten, wäscht mit schwach salpetersaurem Wasser aus, trocknet das Filter im Luftbade, verkohlt es im Rose'schen Tiegel, wobei schon viel Chlorsilber reducirt wird, glüht 5—10 Minuten stark im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom und verascht dann die Papierkohle.

Das im Filtrate vom Chlorsilber enthaltene Kupfer, gewöhnlich einige mg, kann man durch Schwefelwasserstoff fällen, den Niederschlag (Cu S) auf einem kleinen Filter sammeln, mit Wasser auswaschen, dem 1 Tropfen  $H_2SO_4$  und einige ccm  $H_2S$ -Wasser zugesetzt sind, trocknen und im Porzellantiegel durch Rösten (zuletzt über der grossen Bunsenflamme) in Kupferoxyd überführen.  $Cu O \times 0,79849 = Cu$ .

Bei Anwesenheit von Kadmium fallen beide Metalle als Sulfide nieder; man wäscht den Niederschlag aus, spritzt ihn vom Filter in eine Porzellanschale und kocht 5—10 Minuten mit verdünnter Schwefelsäure (1 Säure : 5 Wasser), wobei sich das Schwefelkadmiun vollkommen löst<sup>1)</sup>. Das dann auf dem Filter bleibende Schwefelkupfer behandelt man wie oben; das Kadmiun wird aus der stark verdünnten schwefelsauren Lösung als Cd S gefällt, auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und dann (1/2 Stunde später) zwischen Uhrgläsern mit Klemme gewogen.  $Cd S \times 0,77778 = Cd$ . (Siehe „Kadmiun“.)

Den Cyankaliumgehalt der Bäder ermittelt man am schnellsten durch Titration nach Liebig mit Silberlösung (Bd. I, S. 485).

**Wiedergewinnung des Silbers aus Chlorsilber und Rhodansilber.** Chlorsilber wird mehrfach mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, durch Dekantiren mit Flusswasser vollständig ausgewaschen, scharf getrocknet, mit der Hälfte seines Gewichtes calcinirter Soda und 1/3 des Gewichtes Salpeter gemischt, die Mischung in mehreren Portionen in einen im Windofen stehenden, geräumigen und feuerfesten Tiegel eingetragen, bis zum ruhigen Fliessen geschmolzen, die Schlacke abgegossen und das Metall entweder in eine angewärmte eiserne Barrenform oder zur Gewinnung von Granalien im dünnen Strahl in bewegtes Wasser gegossen. Der Barren wird mit heisser, verdünnter Schwefelsäure gereinigt.

In der Pariser Münze schmilzt man 100 Th. Chlorsilber mit 70 Th. Kreide und 4 Th. Holzkohlenpulver (Kerl, Metallurgische Probirkunst, II. Aufl.). Vorhergehende Reduktion des Chlorsilbers durch Einlegen massiver Zinkstücke und Uebergiessen mit schwach schwefelsaurem

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann's Methode.

Wasser, Auswaschen u. s. w. ist weniger zu empfehlen, weil fast jedes Zink bleihaltig ist (Spuren bis 1,5 % und darüber) und solches das schwammige Silber verunreinigt.

Pfeiffer<sup>1)</sup> stellt reines Silber durch elektrolytische Zerlegung von Chlorsilber in der Thonzelle her: Ein Streifen Platinblech ist in einer Thonzelle von gut ausgewaschenem Chlorsilber umgeben, das mit verdünnter Schwefelsäure durchfeuchtet ist. Die Thonzelle und der dieselbe umgebende massive und amalgamierte Zinkcylinder stehen in einem Batterieglase in verdünnter Schwefelsäure, Zink und Platin sind leitend verbunden. Nach der Reduktion wird das schwammige Silber anhaltend ausgewaschen und kann dann eingeschmolzen oder auch sofort auf Höllenstein verarbeitet werden.

Fast genau dasselbe Verfahren hat Priwoznik schon 1879<sup>2)</sup> beschrieben, der statt des Platinblechs (Pfeiffer) 2 Silberblechstreifen anwendet. Nach ihm bringt man in die 27 cm hohe und 8,5 cm weite Thonzelle *c* schwach schwefelsaures Wasser und stellt zwei massive Zinkstäbe (oder eine starke Zinkplatte) hinein, die durch Kupferdrähte mit zwei 12 cm breiten Silberblechstreifen *b* verbunden sind. Letztere tauchen in das die Thonzelle in dem Batterieglase (32 cm hoch, 22 cm weit) umgebende, mit verdünnter Schwefelsäure (etwa 1:10) übergossene Chlorsilber, welches ca. 1 kg Silber enthält. Die Zinkstücke werden öfter gereinigt.

Fig. 55.

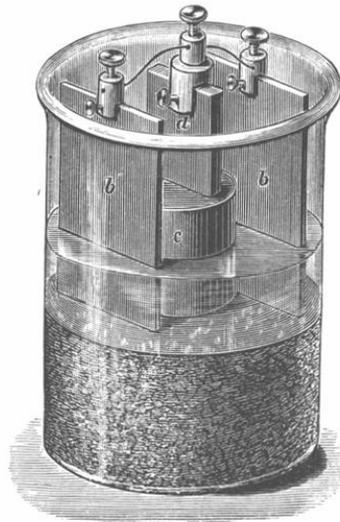


Fig. 55 zeigt den Apparat von Priwoznik.

Nach diesem galvanischen Verfahren stellt man sich in den Münzen zu Wien, Sidney, Melbourne u. a. aus den bei der Goldscheidung durch Quartation (siehe diese S. 157) in grossen Quantitäten sich ansammelnden Silbernitratlösungen wieder reines Silber, Probesilber, her.

Rhodansilber wird nach v. Jüptner durch Kochen mit dem 3—5fachen Volumen Salzsäure und tropfenweise zugesetzter Salpetersäure (bis die anfangs auftretende rothe Färbung verschwunden) in Chlor-

<sup>1)</sup> Chemiker-Ztg. 1898, S. 775.

<sup>2)</sup> Oesterr. Ztschr. f. Berg- und Hüttenwesen. 1879, S. 418.

Balling, Fortschritte im Probrirwesen. 1887, S. 18 u. 19.

silber übergeführt, dieses ausgewaschen, getrocknet und wie oben behandelt.

***Unterscheidung des Silbers von silberähnlichen Legirungen.***

Nach Rössler prüft man den Strich, das auf dem Probirsteine Abgeriebene, durch Behandlung mit 1 Tropfen Salpetersäure und Zusatz einer minimalen Menge Salzsäure zur entstandenen Lösung (Seite 131).

Silberähnliche Legirungen, verdächtige Münzen etc. werden durch Abseifen gereinigt und auf einer angefeuchteten Stelle mit einem Höllensteinstifte (in Hartgummifassung im Handel vorkommend) gerieben, wobei auf Legirungen unedler Metalle sofort ein tiefschwarzer Fleck entsteht. Dies Verfahren wird von Kassenbeamten vielfach angewendet.

Silberne und versilberte Gegenstände überziehen sich nach dem Betupfen mit einer kaltgesättigten Lösung von Kaliumbichromat in Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) sofort mit einem kirschrothen Fleck von Silberchromat, der sich nicht abspülen lässt. Hält man den Gegenstand für versilbert, so schabt man an irgend einer Stelle die oberste Schicht ab und prüft das blossgelegte Metall, welches gewöhnlich eine sehr abweichende Farbe besitzt, ebenfalls mit der Chromsäurelösung. Auf Neusilber, Messing, Tombak etc. entsteht der rothe Fleck nicht.

Selbst sehr schwache Versilberung erkennt man nach R. Finkener durch Betupfen einer mit Alkohol und Aether gereinigten (bezw. von einem Lacküberzuge befreiten) Stelle des Gegenstandes mit einer etwa  $1\frac{1}{2}$ procentigen Lösung von gelbem Schwefelnatrium, die man durch 10 Minuten langes Kochen einer Auflösung von 30 g krystallisirtem Schwefelnatrium in 10 ccm Wasser mit Zusatz von 4,2 g Schwefelblumen und Verdünnen zu einem Liter hergestellt hat. Nach 10 Minuten spült man die betupfte Stelle mit Wasser ab.

Silber giebt sich durch einen ganz gleichmässigen und stahlgrauen Fleck zu erkennen, silberähnliche Legirungen zeigen höchstens am Rande des Tropfens einen dunkelgefärbten Ring.

Da verquiktes Kupfer (selten vorkommend) sich bei dieser Prüfung nahezu wie Silber erhält, thut man gut, den betreffenden Gegenstand vorher mässig zu erhitzen und dadurch etwa vorhandenes Quecksilber zu verflüchtigen.

## Gold.

Gediegenes Gold, alle goldhaltigen Erze und Hüttenprodukte, die meisten Goldlegierungen und die Abfälle von der Verarbeitung derselben pflegen auch Silber in sehr schwankenden Verhältnissen zu enthalten. Gewöhnlich erhält man daher bei der Untersuchung dieser Substanzen beide Edelmetalle in einer Legierung vereinigt, welche der Scheidung zu unterwerfen ist.

Das Probiren der Erze etc. auf trockenem Wege ist mit wenigen Ausnahmen identisch mit dem Verfahren der trockenen Silberprobe: Ansieden oder Tiegelschmelzung und Kupellation des erhaltenen Werkbleikönigs (siehe Silberproben für Erze S. 115 u. f.). In manchen Fällen wird der nasse Weg mit dem trockenen kombinirt.

Legierungen werden nie auf trockenem Wege allein untersucht. Wegen des hohen Werthes des Goldes und des entsprechenden Einflusses der Probedifferenzen ist besondere Sorgfalt auf die Entnahme richtiger Durchschnittsproben zu verwenden. Dies wird vielfach dadurch erschwert, dass das Gold in den Erzen am häufigsten als gediegenes Metall und sehr ungleichmässig vertheilt vorkommt. Dasselbe trifft für die Abfälle von der Verarbeitung der Goldlegierungen (Krätzen) zu, welche häufig Gegenstand der Untersuchung sind. Auch Barren von Goldlegierungen sind nicht von besonders gleichmässiger Beschaffenheit.

Die wichtigsten **Golderze** sind:

Gediegenes Gold, mit 0,16—38 % Silber (Elektrum), gewöhnlich etwas Kupfer und Eisen enthaltend.

Goldamalgame und Goldsilberamalgame, bis 39,5 % Gold bzw. 36,6 % Gold und 5,0 % Silber enthaltend.

Palladiumgold, mit 86 % Gold, 4,1 % Silber und 9,8 % Palladium.

Rhodiumgold mit 57—66 % Gold und 43—34 % Rhodium.

Wismuthgold, mit 64,5 % Goldgehalt.

Am häufigsten ist das Gold durch Tellur vererzt; solche Erze finden sich namentlich in Siebenbürgen, Colorado und Westaustralien.

Hierher gehören:

Petzit ( $x \text{ Ag}_2 \text{ Te} + \text{Au}_2 \text{ Te}$ ) mit 3,3—25,6 % Gold und 59,6—40,8 % Silber.

Schrifterz (Sylvanit), Krennerit, Calavarit ( $x \text{ Au Te}_2 + \text{Ag Te}_2$ ) mit 26,5—40,6 % Gold und 11,3—2,24 % Silber.

Weisstellerz mit 24,9—29,6 % Gold, 2,7—14,6 % Silber und 2,5 bis 19,5 % Blei.

Blättererz (Nagyagit) mit 5,9—7,6 % Gold und 57,2—60,5 % Blei.

Tellursilber (Hessit)  $\text{Ag}_2\text{Te}$  führt häufig einen Goldgehalt.

Ein geringer Goldgehalt findet sich in vielen Schwefelkiesen, Kupferkiesen, Arsenkiesen und Arsenikalkiesen etc. So enthalten z. B. Kupfererze vom Rammelsberg 1 Zweimillionstel, Fahluner Kupferkies 1 Millionstel Gold.

## Proben für Erze.

### Trockene Proben.

Da der einzuschlagende Weg sehr abhängig von der Erzeschaffenheit ist, empfiehlt es sich, diese zunächst durch Vorproben auf mechanischem und chemischem Wege zu ermitteln.

Besonders bewährt haben sich einfache Schlämavorrichtungen: der hölzerne Sichertrog (Fig. 56 u. 57), die Batea (eiserne oder hölzerne Schüssel, Fig. 58) und auch flache Porzellanteller.

Fig. 56.

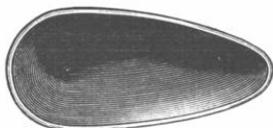


Fig. 57.



Fig. 58.



Das sehr fein zerkleinerte Material wird auf dem Sichertroge mit Wasser aufgerührt, die Trübe vorsichtig abgegossen, so dass der Rückstand einen dünnen Schlamm bildet. Dann giebt man dem horizontal gehaltenen Sichertroge schwache Stösse in der Längsrichtung und gleichzeitige seitliche Bewegungen, ähnlich denen, welche der Stossherd bei der Aufbereitung der Erze erleidet. Nach kurzer Zeit haben sich die einzelnen Erzbestandtheile nach dem spec. Gew. in Streifen neben einander gelagert. Nahezu in gleicher Weise arbeitet man mit dem Porzellanteller.

Durch Beseitigung des anscheinend metallfreien Waschproduktes, Aufgeben neuen Probematerials und Wiederholen der Procedur kann man eine Anreicherung der specifisch-schweren Partikel bewirken. Nicht immer ist unter diesen eine äusserste Zone von mehr oder weniger fein vertheiltem Gold mit Sicherheit zu erkennen, da manche Erze (z. B.

Transvaalkonglomerate) das meiste Gold in äusserst feiner Vertheilung (mikroskopisch kleinen Blättchen) enthalten, von dem beim „Sichern“ viel mit dem feinsten Gesteinsschlamm fortgeht.

Sehr deutlich erkennt man aber andere, begleitende Erze, wie Schwefelkies etc., von denen man kleine Mengen mit dem Löthrohre näher untersucht. Auf Tellurgold und ähnliche Telluride (siehe oben Golderze) ist hierbei mit besonderer Sorgfalt zu prüfen; sie können im zerkleinerten Zustande leicht für Arsenkies oder Arsenikalkies gehalten werden. Die Telluride geben beim schwachen Erwärmen mit 1 ccm konc. Schwefelsäure im Reagensglase eine kirschrothe Lösung; diese Färbung verschwindet beim stärkeren Erhitzen.

Hat man z. B. Tellur nachgewiesen, so ist dadurch der Weg für die Behandlung der Probe gegeben. Solche Erze müssen der Tiegelschmelzung unterworfen werden, weil bei der Ansiedeprobe hohe Goldverluste durch Verflüchtigung mit dem Tellur stattfinden.

Schwefelkiesreiche (pyritische) Erze werden auf Röstscherben oder Röstkästen ausgebreitet in der Muffel bei mässiger Hitze abgeröstet und dann entweder im Tiegel (mit Glätte etc.) verschmolzen oder auf dem Ansiedescherben mit Blei angesotten.

Bei der Benutzung der Batea (siehe Fig. 58 S. 146) entfernt man die specifisch leichten Bestandtheile aus dem zerkleinerten Erze durch Drehen und seitliches Neigen; das Schwere bildet einen Schweif im unteren Theile der Schüssel.

Von den Goldwäschern wird beim Arbeiten mit der Schüssel gewöhnlich etwas Quecksilber zur Ansammlung des Freigoldes und etwas Soda zugesetzt.

#### a) Ansiedeprobe.

Hierfür gilt im Allgemeinen das unter „Silber“ S. 115 u. f. über diese Probe Gesagte. Sie eignet sich besonders für goldreiche Erze ohne Tellurgehalt, goldführenden Zinnstein<sup>1)</sup>, alle bleihaltigen oder kupferreichen Erze und Hüttenprodukte und für Krätzen<sup>2)</sup> (Metallabgänge), die frei von kohligen Substanzen sind.

Ueber die anzuwendenden Mengen von Probirblei und Borax siehe S. 117; goldhaltiger Zinnstein z. B. erfordert sein 30faches Gewicht Probirblei und 25 % Borax.

Im Verlaufe der Ansiedeprobe ist man meistens genöthigt zu „konzentriren“, d. h. die Werkbleikönige von mehreren Proben ver-

<sup>1)</sup> Berg- u. Httm. Ztg. 1886, S. 173 (Gold in australischem Seifenzinn. Pufahl u. Baerwald).

<sup>2)</sup> Berg- u. Httm. Ztg. 1886, S. 441 (A. Görz, Ueber Probiren von Gerätzen u. s. w.).

einigt zu verschlacken u. s. w., um schliesslich bei der Kupellation ein wägbares Edelmetallkorn (wenn möglich nicht unter 0,05 g schwer) zu erhalten.

**b) Tiegelprobe** (siehe „Silber“ S. 119 u. f.).

Sie ist für sehr viele goldhaltige Substanzen geeignet, in den Vereinigten Staaten, Mexiko und Südamerika besonders beliebt, gestattet grössere Einwagen (bis zu mehreren hundert g) und verringert dadurch den Einfluss, welchen die unregelmässige Vertheilung des Goldes in der Probesubstanz auf das Resultat besitzt.

Das Schmelzen geschieht in glattwandigen Tiegeln oder Tuten im gewöhnlichen Windofen oder einem solchen, der mit Gas-, Ligroin- oder Petroleumdämpfen befeuert wird (Oefen von Perrot, Rössler, Hoskins u. A.). Näheres über die Beschickung (Fluss- und Reduktionsmittel, Glätte, Bleiweiss, Kornblei etc.) findet sich unter Silberproben S. 119 u. f.

Nach Weill<sup>1)</sup> wird die Tiegelprobe in den Vereinigten Staaten vielfach im Muffelofen, wegen der gleichmässigeren Erhitzung der Probirgefässe, ausgeführt. 6—8 Tiegel werden in die Muffel gestellt, Einwage 20—100 g.

Nach Mitchel beträgt die Einwage für reiche Erze mit 5—10 Unzen (155,5—311 g) Goldgehalt pro amerikanische Tonne (= 2000 pounds avoirdupois) 1 Probirtonne (29,166 g), für sehr arme Erze 2—4 Probirtonnen und sehr reiche eine halbe Probirtonne. Eine erprobte Beschickung ist: Zu 1 Probirtonne Erz 1 Probirtonne Soda, 5 Glätte, 1 Boraxglas und Kochsalzdecke.

Man schmilzt bei langsam gesteigerter Hitze (durch den Fuchsschieber regulirt) im Windofen ein; wenn die Schmelze ruhig fliesst, giebt man 2—3mal je 60 g Glätte, gemischt mit 2 g Kohlenstaub, in den Tiegel und feuert zuletzt stärker. Den aus dem Ofen genommenen Tiegel stösst man einmal auf und lässt ihn erkalten, oder man giesst den Inhalt in eine angewärmte eiserne Form oder einen „Einguss“ (Fig 46 und 47 S. 122), um den Tiegel noch 5—6mal für gleichartige Proben zu benutzen.

Schlacken vom Verschmelzen sehr reicher Erze durch die Tiegelprobe werden mit 20—30 g Glätte, 10—12 g Kohlenpulver und etwas Soda eingeschmolzen, der Werkbleikönig kupellirt.

Die vorerwähnte amerikanische Probireinheit, die „Probirtonne“ (29,166 g = 29 166 mg) steht in einer sehr einfachen Beziehung zur

<sup>1)</sup> L'Or, propriétés physiques et chimiques, gisements, extraction, applications, dosage par Leopold Weill, Ingénieur des Mines, Paris, J. B. Baillièrre et fils, 1896. (Ein höchst empfehlenswerthes Buch!)

amerikanischen Tonne. Die „Tonne avoirdupois“ enthält nämlich genau 29 166 Unzen. Wiegt daher ein bei der Probe erhaltenes Edelmetallkörnchen 1 mg, erhalten aus einer Einwage von 1 Probirtonne Erz, so enthält danach das untersuchte Erz eine Unze pro Tonne; bei einer Einwage von  $\frac{1}{5}$  Probirtonne entspricht 1 mg Korngewicht = einem Gehalte von 5 Unzen pro Tonne u. s. w.

Man wägt nach amerikanischem Verfahren das Erz nach Probirtonnen und Theilen davon ein, die Edelmetallkörnchen nach dem g-Gewichte aus und zwar bis 0,1 bzw. 0,1—0,05 mg genau.

Die in England und Kanada übliche Probirtonne (32,666 g) steht in demselben Verhältnisse (wie die amerikanische Probirtonne zur Tonne) zur englischen oder schweren Tonne, die 32 666 Unzen enthält. 1 mg Gold aus einer Probirtonne (von 32,666 g) entspricht also wieder einem Goldgehalte im Erz von 1 Unze in der Tonne (englisch).

Erze mit höherem Gehalte an Schwefel, Arsen oder Antimon werden vorher geröstet und die Röstung unter Einmischen von Holzkohlenpulver wiederholt. Man benutzt hierzu flache, thönerne Röstscherben oder Röstschalen (Frankfurter Scheideanstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M. — Kgl. sächsische Chamotte-Fabrik, Muldener Hütte bei Freiberg i. S.), oder aus Schwarzblech gefertigte flache Kästen, die mit Thon oder Röthel überzogen sind. Zur Vermeidung von Goldverlusten darf die Rösttemperatur nur sehr allmählich gesteigert werden. Der Vorsteher des Hamburgischen Staatshüttenlaboratoriums, Herr W. Witter<sup>1)</sup>, konstatierte durch sehr zahlreiche Versuche, dass so behandelte kiesige Erze keine Goldverluste beim Rösten erlitten. Nach demselben sind Erze mit geringen Gehalten von Tellur oder Quecksilber ebenso vorsichtig, zunächst längere Zeit bei ganz niedriger und dann erst bei gesteigerter Temperatur zu rösten.

Beim Verschmelzen des Röstrückstandes von Pyriten setzt man eine reichliche Menge Kohlenstaub zur Reduktion des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu  $\text{FeO}$  zu und verschlackt dieses durch reichlich zugesetzten Borax und pulverisirtes Glas. Hat man nur wenig Kohlenpulver in solchem Falle zugesetzt, so findet keine Reduktion von Blei aus der zugesetzten Glätte oder dem Bleiweiss statt. Man streut nach dem Eintritt des ruhigen Fliessens etwas mit Kohle und „Fluss“ gemischte Glätte in den Tiegel, um etwa noch in der Schlacke schwebende Metallpartikelchen niederzureissen. Nach den Erfahrungen des Herrn W. Witter empfiehlt es sich nicht, mehr als 200 g Probesubstanz auf einmal zu verschmelzen; man erhält sonst eine geringere Ausbeute, als wenn mehrfach je 100 g der Tiegelschmelzung unterworfen werden.

<sup>1)</sup> Freundliche Privatmittheilung des Herrn W. Witter, Hamburg.

**c) Das Abtreiben des güldischen Bleies** (siehe „Silber“ S. 123 u. f.).

Bleikönige von Tiegelproben mit fest anhaftender Schlacke werden zur Beseitigung derselben kurze Zeit auf Ansiedescherven oxydierend geschmolzen, entschlackt und abgebürstet. Spröde, unreine Werkbleikönige werden mit reichlichem Probebleizusatze (doppeltes Gewicht) verschlackt und dann erst abgetrieben.

Beim Abtreiben güldischen Bleies ist gegen Ende höhere Temperatur (1050—1100° C.) zu geben, als dies bei Silberproben nothwendig; Federglätte soll gegen Ende des Abtreibens wieder verschwinden. Goldreiche Körnchen spratzen nicht.

Nachweisbare Goldverluste entstehen beim Abtreiben goldreicher Werkbleie durch Kapellenzug. Zur Wiedergewinnung des Goldes aus der Kapellenmasse wird dieselbe, getrennt von der nicht mit Glätte durchtränkten Knochenasche, in folgender Weise behandelt: 100 Th. Kapellenpulver werden mit 75 Th. Flussspath, 75 Th. Sand, 100 Th. Soda, 50 Th. Borax, 50 Th. Glätte und 4 Th. Holzkohlenpulver im Tiegel geschmolzen und der erhaltene Bleikönig abgetrieben.

**d) Die Scheidung.**

Nach dem Auswägen auf der Kornwage werden die Körnchen der Scheidung mittelst Salpetersäure (oder concentrirter  $H_2SO_4$ ) unterworfen; diese ist stets vorzunehmen, da selbst eigentliche Golderze immer Silber enthalten. Eine vollkommene Scheidung wird nur erreicht, wenn Gold und Silber im Verhältnisse 1:2,5 oder 1:3 und darüber legirt sind.

Legirungen von 40 Th. Gold und 60 Th. Silber sind weiss, von Silber durch Ansehen nicht zu unterscheiden; eine Legirung von 70 Gold und 30 Silber ist blass-messinggelb.

Ein weisses Korn plattet man auf einer blanken Ambosplatte mit einem nur für diesen Zweck benutzten Hammer aus, übergiesst es in einem kleinen Porzellantiegel oder Schälchen (Meissener Glühschälchen) mit einigen cem reiner, chlorfreier Salpetersäure (1,2—1,3 spec. Gew.), bedeckt mit einem Uhrglase und kocht. Wenn das ausgeplattete Korn hierbei zerfällt und Gold sich als schwarzbraunes Pulver abscheidet, war für die Scheidung mehr als hinreichend Silber vorhanden. Man kocht bis zum Verschwinden der gelben Dämpfe von salpetriger Säure, giesst die saure Lösung vorsichtig in eine Porzellanschale ab, dekantirt mehrfach mit ausgekochtem, heissem Wasser, trocknet den Tiegel oder das Schälchen auf dem Wasserbade und erhitzt zuletzt über der Flamme allmählich bis zum Glühen. Hierbei wird das Pulver goldgelb, schwindet stark und bekommt etwas Zusammenhang. Nach dem Erkalten

bringt man es direkt auf die Waageschale oder wägt es auf einem tarirten Uhrglase.

Das im Körnchen enthalten gewesene Silber ergibt sich aus der Differenz. Ein weisses Korn, das sich bei der Behandlung mit Salpetersäure bräunt und nur oberflächlich angegriffen wird, enthält nicht die zur Scheidung hinreichende Menge Silber. Man spült es ab, trocknet es durch Erhitzen, wickelt es mit dem doppelten oder dreifachen Gewicht Probesilber (in kleinen Stücken anzuwenden) in etwas Bleifolie, setzt das möglichst kleine „Skarnitzel“ auf eine abgeäthmete Kapelle und treibt ab, was in wenigen Minuten beendet ist; ebenso verfährt man mit gelblichen oder gelben Körnchen, die jedoch garnicht erst mit Salpetersäure behandelt werden.

Noch einfacher ist direktes Zusammenschmelzen des Kornes mit dem „Quartationssilber“ in einer kleinen Vertiefung einer Holzkohle vor dem Löthrohre. Das darauf ausgeplattete Korn wird wie oben mit Salpetersäure gekocht u. s. w. Will man mit Schwefelsäure (konc.  $H_2SO_4$ ) scheiden, wobei dichteres, gelbes Gold erhalten wird, so ist wegen der Schwerlöslichkeit des Silbersulfats ein zweites Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure vorzunehmen; hierbei kann jedoch Platin und eine Spur Blei im Gold zurückbleiben, während kleine Mengen von Platin beim Auskochen der Legirung mit Salpetersäure sich mit dem Silber auflösen. Ueber die Löslichkeit von Silber-Platin-Legirungen siehe S. 162.

Von Silberproben (Erzproben) herrührende Körnchen werden gewöhnlich in grösserer Zahl gemeinschaftlich in einem auf dem Goldscheidestative stehenden Goldkochkolben (siehe Röllchenprobe S. 157 u. f.) mit Salpetersäure ausgekocht, das zurückbleibende Gold nach dem wiederholten Dekantiren mit heissem, destillirtem Wasser in einem kleinen, glattwandigen Thontiegel (Goldtiegel) gesammelt und wie bei der „Güldischprobe“ für goldhaltiges Silber (siehe S. 163) weiter behandelt.

Wenn Gold und Silber im Verhältnisse  $1:2\frac{1}{2}$ —3 im Korn bzw. dem ausgeplatteten Korn enthalten sind, findet durch zweimaliges Auskochen mit Salpetersäure eine vollkommene Scheidung statt und das Korn behält seine ursprüngliche Form bei. Natürlich besitzt das sehr poröse Gold nur geringen Zusammenhang, bietet aber den Vortheil, dass beim Auswaschen durch Dekantiren (oder Auskochen mit destillirtem Wasser) und beim Ansammeln im Goldtiegelchen weniger leicht Verluste entstehen, als bei staubförmig zurückgebliebenem Golde.

Für Erzsucher (prospectors) ist die quantitative Plattner'sche Löthrohrprobe<sup>1)</sup> (Goldprobe) von besonderer Wichtigkeit. Sie be-

<sup>1)</sup> Plattner's Probirkunst mit dem Löthrohre. VI. Auflage, bearb. von Prof. Dr. Kolbeck. Leipzig, J. A. Barth. 1897.

steht in einer Tiegelprobe oder Ansiedeprobe, Koncentriren und Abtreiben des Werkbleies. Da hierbei nur minimale Mengen Probesubstanz (je 100 mg) angewendet werden können, wird dieselbe durch Waschen mit der Batea oder auf dem Sichertroge (siehe S. 146) vorher möglichst angereichert. Die winzigen Goldkörnchen werden mit dem Plattner'schen Maassstabe (Plattner'sche Lehre) gemessen. Aus dem Plattner'schen Verfahren ist neuerdings das in grösserem Maassstabe auszuführende von Dr. Georg Koenig<sup>1)</sup> von der Michigan-Bergschule hervorgegangen, der in seinem „neuen Gold- und Silberprobirofen ohne Muffel“ mit gutem Erfolge Erze probirt. Der mit einem Hoskins (Gasolin-) Brenner geheizte kleine Ofen dient für Tiegelschmelzungen, Ansieden und Abtreiben. Nach den Angaben des Erfinders ist der Verlauf der Proben 4—6 mal rascher als in der Muffel, die Verluste durch Kapellenzug sind nicht grösser als beim gewöhnlichen Abtreiben.

### Kombinirte trockene und nasse Proben für Erze.

#### Plattner's Chlorationsverfahren.

Nach Plattner behandelt man goldarme Quarze und vollkommen abgeröstete (todtgeröstete) kiesige Erze in Quantitäten bis zu 500 g im schwach angefeuchteten Zustande etwa 1 Stunde hindurch mit salzsäurefreiem Chlor in einem hohen, unten seitlich tubulirten Glaszylinder, laugt das entstandene Goldchlorid mit heissem Wasser aus, kocht das freie Chlor fort, fällt das Gold durch Erwärmen mit Eisenvitriol und etwas Salzsäure, sammelt es auf einem Filter, das man nach dem Trocknen in einem Porzellantiegel verascht, tränkt Gold und Filterasche mit 5 g Probirblei auf einem Ansiedescherben ein und kupellirt das güldische Blei.

In dem betreffenden Glaszylinder ist unten eine Schicht von grobzerstossenem Quarz (oder Porzellanscherben etc.) anzubringen, darüber (als Filter dienend) etwas feineres Quarzpulver und obenauf das locker eingefüllte und schwach angefeuchtete Erz. Das gereinigte Chlor wird von unten, durch den Tubus, während 1 Stunde im langsamen Strome eingeleitet.

Im Erz enthaltenes Silber umhüllt als Chlorsilber Goldpartikelchen und schützt sie vor der Einwirkung des Chlors. Balling<sup>2)</sup> erhielt aus

<sup>1)</sup> Einen ausführlichen Bericht (mit 2 Abbildungen des Ofens) über den im Februar 1898 in Atlantic City gehaltenen Vortrag des Erfinders brachte die Berg- und Hüttenm. Ztg. 1898, S. 335 u. f.

<sup>2)</sup> Carl A. M. Balling, Probirkunde. Braunschweig. Vieweg & Sohn. 1879, S. 347.

solchen (siebenbürgischen) Erzen, trotz wiederholter abwechselnder Behandlung mit heisser Kochsalzlösung und Chlorgas, nur bis zu 92% des thatsächlichen Goldgehaltes.

Verfasser erhielt mit solchen Erzen bessere Resultate nach dem S. 127 beschriebenen, kombinierten nassen und trockenen Verfahren für Silbererze mit Goldgehalt. Im Uebrigen giebt das Plattner'sche Verfahren vorzügliche Resultate.

#### Sonstige Goldextraktionsmethoden.

Zur Ermittlung der für die Goldgewinnung im Grossen geeigneten Methode behandelt man nach Dr. Rob. Goering<sup>1)</sup> von oxydischen bezw. todtgerösteten Erzen 100—500 g mit Wasser durchfeuchtetes Probemehl in einer starken, gut verschliessbaren Flasche mit 7—35 g frischem Chlorkalk und 30—150 ccm gewöhnlicher Salzsäure oder mit gesättigtem Bromwasser, schüttelt die mit einem dicken Tuche umwickelte Flasche wiederholt, lässt sie über Nacht stehen, filtrirt und bestimmt das in Lösung gegangene und das im Rückstande verbliebene Gold nach bekannten Methoden.

Die Versuche werden gleichzeitig mit rohen und gerösteten Erzen von verschiedenen Korngrössen angestellt.

In ganz analoger Weise prüft man, ob das Erz durch wässrige Cyankaliumlösung extrahirt werden kann. Man lässt stärkere resp. schwache Cyankaliumlösungen kürzere resp. längere Zeit einwirken, filtrirt, bringt die Lösung mit Zusatz reiner Glätte auf dem Wasserbade zur Trockne, verschmilzt die Masse mit gewöhnlichem Fluss im Tiegel auf Werkblei und kupellirt dasselbe. Abdampfen der Cyangold-Cyankaliumlösung in einem Schälchen aus Probirbleiblech, Trocknen, Tiegelschmelzung u. s. w. ist weniger zu empfehlen. Die gelaugten Rückstände werden ebenfalls probirt.

**Nachweis geringer Goldmengen.** Nach Skey schüttelt man das todtgeröstete Erz mit alkoholischer Jodlösung, lässt die Lösung von einigen Streifen schwedischen Filtrirpapiers aufsaugen, trocknet und verascht das Papier. Ein Goldgehalt lässt sich an der Purpurfarbe der Asche erkennen.

Behandlung mit Bromwasser, Koncentriren der Lösung durch Eindampfen und Zusatz von etwas Zinnchlorür, wodurch Goldpurpur gefällt wird, ist ebenfalls ein scharfer Nachweis.

Die kolorimetrische Goldprobe von Carnot<sup>2)</sup> beruht auf

<sup>1)</sup> Freundliche Privatmittheilung des Herrn Dr. Rob. Goering (Homestake Assay Office, Dakotah) vom Januar 1890.

<sup>2)</sup> Weill, POr 1896, S. 378. — Berg- und Hüttenm. Ztg. 1896, S. 215.

dem Auftreten einer rosenrothen bis purpurrothen Färbung in einer schwach salzsauren, goldhaltigen Lösung, die ausserdem etwas Arsensäure und Eisenchlorür enthält, beim Hinzufügen von etwas Zinkstaub. Man benutzt Musterflüssigkeiten, deren Goldgehalt zwischen 1 mg in 100 und 1 mg in 1000 ccm liegt. Nähere Angaben über diese Methode und seine kolorimetrische Zinnchlorürmethode macht F. K. Rose<sup>1)</sup> in seinem ausgezeichneten Werke über die Metallurgie des Goldes.

Auch V. Schmelck<sup>2)</sup> (vom Chemiker-Verein zu Christiania) benutzt das Verhalten von Goldlösungen zu Zinnchlorür zur quantitativen kolorimetrischen Bestimmung minimalster Goldmengen.

Nach Mayençon<sup>3)</sup> ist der elektrolytische Nachweis, Abscheidung des Goldes auf einem Platindrahte, ausserordentlich scharf.

**Gold in Goldbädern für galvanische Vergoldung.** In Goldbädern, welche ausser Kalium-Goldcyanür viel Cyankalium enthalten, bestimmt man den Goldgehalt in folgender Weise: 50 ccm werden in einer geräumigen ( $\frac{1}{2}$  Liter haltenden), mit einem Uhrglase bedeckten Porzellanschale unter dem Digestorium (!) mit 30 ccm gewöhnlicher 25%iger Salzsäure versetzt, die Schale anfangs bedeckt auf dem Wasserbade erwärmt, nach 10 Minuten das Uhrglas abgenommen, eingedampft bis auf ca. 20 ccm, 5 g Zinnchlorür in salzsaurer Lösung zugesetzt, noch  $\frac{1}{4}$  Stunde erwärmt, mit 100 ccm Wasser aufgenommen, durch ein starkes (oder doppeltes) Filter filtrirt, mit kochendem Wasser ausgewaschen, das an der Schale Haftende mit etwas feuchtem Fliesspapier losgerieben und auf das Filter gebracht, das Filter getrocknet, im Porzellantiegel verascht, der Rückstand mit 5 g Kornblei eingetränkt, das güldische Blei kupellirt. Wenn das erhaltene Goldkorn nicht sattgelb gefärbt ist, etwas Silber enthält, ist es nach S. 150 zu scheiden.

Statt den schwarzen „Goldpurpur“ zu verbleien, kann man ihn auch nach dem starken Glühen im Porzellantiegel mit 5 ccm Salzsäure und 0,5 ccm Salpetersäure (anfangs mit einem Uhrglase bedeckt) auf dem Wasserbade erwärmen, die Lösung abdampfen, mit salzsaurem Wasser aufnehmen, abfiltriren und (wegen des meist vorhandenen Kupfers) das Gold mit Eisenvitriol, nicht mit Oxalsäure, ausfällen. Man filtrirt durch ein doppeltes aschenfreies Filter, wäscht aus, trocknet, verascht im Porzellantiegel und wägt das reine Gold.

Den Cyankaliumgehalt der Bäder bestimmt man nach Bd. I S. 485 durch Titration, oder man verdünnt 1 ccm mit 20 ccm Wasser, setzt

<sup>1)</sup> The Metallurgy of Gold by T. Kirke Rose. London, Ch. Griffin & Co. 1898, S. 27 und S. 458. Berg- und Hüttenm. Ztg. 1893, S. 110.

<sup>2)</sup> Chemiker-Ztg. 1898, S. 271.

<sup>3)</sup> Berg- und Hüttenm. Ztg. 1887, S. 403.

Silbernitratlösung im Ueberschusse zu (0,1—0,2 g Silber enthaltend), rührt um, versetzt mit 5 ccm  $\text{HNO}_3$  (1,2 spec. Gew.) und lässt einige Stunden stehen. Dann wird filtrirt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, das Filter mit Inhalt im Porzellantiegel erhitzt, die Filterkohle verascht, schliesslich stark geglüht und das goldhaltige Silber gewogen. Man bringt das in 1 ccm des Bades enthaltene Gold in Abzug.  $\text{Ag} \times 0,603 = \text{K Cy}$ .

Gewöhnlich enthalten die Goldbäder 1—3 g Gold und 5—20 g Cyankalium in 1 Liter. Wenn Goldchlorid statt des Cyandoppelsalzes zur Herstellung des Bades diene, fällt diese K Cy-Bestimmung etwas zu hoch aus, weil Chlorsilber in den Cyansilberniederschlag geht.

**Gold und Platin** lassen sich nach Silva<sup>1)</sup> aus Lösungen, welche ausserdem die Chloride von Zinn, Antimon und Arsen enthalten, durch Uebersättigen mit Natronlauge, Zusatz von Chloralhydrat und Erwärmen rein und metallisch ausfällen.

## Goldlegirungen.

Gegenstand der Untersuchung sind hauptsächlich hochhaltiges, „bankfähiges“ Gold mit wenig Silber, Kupfer, event. auch Platinmetallen, Legirungen von Gold und Kupfer (Münzlegirungen), Gold und Silber, Gold mit Silber und Kupfer. Ausserdem Amalgame, goldhaltiges Platin und Goldplatinlegirungen (siehe Platin S. 170), goldhaltiges Blei, Wis-muth und Antimon.

### Scheidung mittelst Salpetersäure. Quartation mit Silber.

Aus Erzproben erhaltene Edelmetallkörnchen werden nach dem S. 150 beschriebenen Verfahren geschieden. Auch Goldlegirungen (Gold mit Silber und Kupfer) scheidet man allgemein durch Salpetersäure.

Ist das Gold mit viel Silber legirt (güldisches Silber), oder enthält die Legirung ausserdem viel Kupfer oder sonstige unedle Metalle, so bleibt das Gold bei der Behandlung der Legirung mit heisser Salpetersäure als Pulver, Staubgold, zurück (siehe Güldischprobe S. 163).

In goldreichen Legirungen ermittelt man den annähernden Goldgehalt durch Vorproben, stellt sich dann eine Goldsilberlegirung her, in der Gold und Silber im Verhältnisse 1:2,5 oder 1:3 enthalten sind (daher die Bezeichnung „Quartation“ oder „Scheidung durch die Quart“),

<sup>1)</sup> Ztschr. f. analyt. Chemie 1889, S. 701.

walzt daraus einen Blechstreifen, den man zu einem Röllchen oder einer Locke lose zusammenrollt, kocht diese im Goldscheidekolben mit reiner Salpetersäure bis zur vollständigen Auflösung des Silbers, kocht das poröse Gold mit destillirtem Wasser aus, bringt es in einen kleinen und glattwandigen Thontiegel, trocknet, glüht und wägt das reine Gold.

Wenn der Goldgehalt in der (selbst hergestellten) Legirung bekannt ist und nur kontrolirt werden soll, wie in den Goldkupfermünzlegirungen, wird die Silbergoldlegirung für die Quartation durch direktes Abtreiben mit der berechneten Menge Silber und dem nöthigen Gewichte Probirblei auf der Münzkapelle im Muffelofen hergestellt.

### Vorproben.

#### a) Für kupferfreie Legirungen.

**Strichprobe.** Man vergleicht den Strich der Legirung auf dem Probirsteine mit dem von Streichnadeln von bekanntem Feingehalte.

Starke Salpetersäure darf den Strich nicht vollständig auflösen, es muss Gold zurückbleiben (Unterschied von goldähnlichen Legirungen).

Oder man vergleicht die Farbe des aus der ursprünglichen Gold-Silber-Kupferlegirung durch Abtreiben mit Probirblei erhaltenen Gold-Silberkornes (siehe b, kupferhaltige Legirungen) mit der von selbst hergestellten Musterkörnern aus Gold-Silberlegirungen von 600, 700, 800, 900 und 1000 Tausendstel Goldgehalt, die in weissem Karton eingebettet und von einem schwarzen Rande umzogen sind.

Zu solchem Vergleiche dienen auch nach Goldschmidt<sup>1)</sup> Plättchen von Gold-Silberlegirungen, welche in grösserer Zahl (mit allmählich steigendem Goldgehalte) auf einer Porzellanplatte aufgeklebt sind.

In einer Legirung mit 56 % Silber ist der Goldgehalt nicht mehr durch die Farbe zu erkennen, sie ist weiss; 2 % Silber ändern die tiefgelbe Goldfarbe schon in messinggelb um.

Tiefgelbe Legirungen erfordern das  $2\frac{1}{2}$ —3fache, hellgelbe das Doppelte und weisse das gleiche Gewicht Silberzusatz oder Quartationssilber. Schätzt man z. B. durch den Vergleich mit den Musterkörnern den Goldgehalt der Legirung als zwischen 7 und 800 Tausendstel liegend, so ergibt sich die für die gewöhnliche Einwage (250 mg) nöthige Menge Quartationssilber aus Folgendem: Zwischen 7 und 8 liegend wird als 7 gerechnet. Demnach sind in 250 mg der Legirung  $0,7 \times 250 = 175$  mg Gold und 75 mg Silber enthalten. 175 mg Gold erfordern  $3 \times 175 = 525$  mg Quartationssilber, 75 mg Silber sind schon in der

<sup>1)</sup> Ztschr. f. analyt. Chemie 17, 142 und Berg- u. Httm. Ztg. 1878, S. 208.

Legirung enthalten und werden in Abzug gebracht, sind also 450 mg Probesilber einzuwägen und mit der Legirung abzutreiben.

Sollte die Schätzung zu niedrig ausgefallen sein, die Legirung genau 800 Tausendtheile Gold enthalten, so würde selbst in diesem Falle die Einwage von 450 mg Quartationssilber noch zur vollkommenen Scheidung ausreichen, da Gold und Silber dann im Verhältnisse  $200 : (450 + 50) = 1 : 2,5$  stehen.

Man wendet jetzt allgemein das  $2\frac{1}{2}$ -fache Gewicht an Quartationssilber an.

Aus weissen Legirungen mit nicht erkennbarem Goldgehalte, die man mit dem gleichen Gewichte Silber legirt hat, erhält man nur dann zusammenhängendes Gold bei der Quartation, wenn der Goldgehalt der Legirung nicht erheblich unter 500 Tausendstel beträgt. Andernfalls bleibt pulveriges Gold zurück, das mehr Sorgfalt beim Dekantiren und Ansammeln verlangt.

#### b) Für kupferhaltige Legirungen.

Für silberfreie Legirungen ist die Strichprobe, der Vergleich mit Nadeln aus Gold-Kupferlegirungen mit bekanntem Feingehalte anwendbar. Schon geringe Gehalte von Silber, Zink etc. in der Gold-Kupferlegirung beeinflussen aber die Farbe der Legirung sehr erheblich.

Die gewöhnliche Vorprobe besteht in einem Abtreiben von 100 bis 250 mg der Legirung mit dem 16—32fachen Gewichte Probirblei (je nach der Höhe des Kupfergehaltes) auf der Münzkapelle wie bei der Silberfeinprobe S. 132, jedoch bei etwas höherer Temperatur, weil Kupfer bei Gegenwart von Gold schwerer vollkommen oxydirt wird. Aus dem Gewichtsverluste ergibt sich der Gehalt an Kupfer und sonstigen unedlen Metallen; durch Vergleichen des Kornes mit den Musterkörnern ermittelt man (wie oben) die Menge des Quartationssilbers, welches bei der Hauptprobe zusammen mit der Legirung abgetrieben wird.

### **Die Hauptprobe oder Röllchenprobe<sup>1)</sup>.**

(Nach dem Wiener Münzvertrage von 1857.)

Diese besonders von Kandelhardt ausgebildete Methode setzt die annähernde Bestimmung des Gold-, Silber-, Kupfergehaltes durch die Vorprobe voraus.

Von den ausgeplatteten Granalien oder Aushieben (Ober- und Unterprobe von Barren) wägt man auf der Münzwaage zweimal genau je 250 mg ab, dazu das Quartationssilber in der berechneten Menge,

<sup>1)</sup> Kerl, Metallurgische Probirkunst, II. Aufl., S. 367—382.

macht daraus mit Briefpapier oder Probirbleifolie 2 möglichst kleine Skarnitzel, legt diese und dazu die nöthigen Bleischweren (in Form von Kugeln oder Halbkugeln) auf ein kleines Probenblech und geht damit an den starkgeheizten Münzofen, in dem abgeäthmete Münzkapellen in grösserer Anzahl stehen.

Man stellt 2 Kapellen in der Mitte der Muffel neben einander, trägt das Blei ein, lässt dasselbe in der geschlossenen Muffel antreiben, setzt dann vorsichtig die Skarnitzel ein, schliesst, öffnet nach dem Antreiben und verfährt ganz wie bei der Silberfeinprobe. Federglätte soll nicht auftreten. Des höheren Schmelzpunktes des Goldes wegen muss stärkere Hitze als für Silberproben angewendet werden.

Das Innehalten der „richtigen“ Temperatur beim Abtreiben ist von grossem Einflusse auf den Ausfall der Proben.

James Prinsep, Oberwardein der Münze zu Benares, verwendete schon 1828 Legirungen aus Silbergold und Goldplatin zur Kontrolle der Ofentemperatur. Erst seit der in den letzten Jahren erfolgten Einführung des thermoelektrischen Pyrometers von Le Chatelier<sup>1)</sup> konnten durch exakte Versuche „Normaltemperaturen“ für das Probiren der Goldlegirungen von verschiedenen Feingehalten ermittelt werden.

T. Kirke Rose von der Königlichen Münze zu London, Verfasser der Metallurgy of Gold, hat hierüber zuerst umfassende Versuche ausgeführt und darüber<sup>2)</sup> im Journ. Chem. Soc. 1893, S. 707 berichtet. Nach ihm soll die mittlere Temperatur der Muffel beim Abtreiben 1060—1065° C. betragen; je 5° C. darüber bedingen einen Goldverlust von 0,01 pro mille.

Neuerdings hat sich W. Witter<sup>3)</sup>, Hamburg, eingehend mit Untersuchungen betreffend den Einfluss der Temperatur auf die Genauigkeit der Goldprobe beschäftigt. Er ermittelte als geeignetste Temperatur für das Abtreiben von Münzgold (900 Gold, 100 Kupfer) 930° C., reines Gold 950—960° und Gold mit geringem Platingehalte 1000—1010° C.

Die abgeblickten Proben werden nach vorn gezogen und nach dem Erstarren der Legirung, wobei ein schwaches Einsinken der Wölbung auftritt, herausgenommen. Man sticht die Körner mit der Kornzange aus, bürstet sie unten ab und wiederholt dies unter abwechselndem starken seitlichen Drücken der Körner mit der Kornzange, bis die Unterseite vollständig von Kapellenmasse befreit ist.

Hierauf folgt das Ausplatten auf dem Amboss mit dem polirten

<sup>1)</sup> Von der bekannten Platinfirma Heraeus in Hanau und von Keiser & Schmidt, Berlin, Johannisstr. für 300 Mk. zu beziehen; beschrieben Bd. I S. 173 ff.

<sup>2)</sup> Siehe auch Berg- u. Htm. Ztg. 1894, S. 16 und Rose, Metallurgy of Gold, London 1898, S. 472 u. f.

<sup>3)</sup> Chemiker-Zeitung 1899, No. 49.

Stahlhammer, Ausglühen des ausgeplatteten Korn auf einem flachen Thonscherben in der Muffel bis zur Rothgluth, Strecken durch Auswalzen, wobei keine Kantenrisse auftreten dürfen, Ausglühen der Lamelle, Stempeln mit Zahlen, Zusammenrollen über einen dicken Glasstab und Lockern des festaufgerollten Löckchens.

Bei einer Einwage von 250 mg Barrengold und 562,5 mg Quar-tationssilber, abgetrieben mit 4 g Blei (Berliner Münze) hat die Lamelle ca. 25 mm Länge, 12 mm Breite und 0,5 mm Dicke.

Fig. 59.

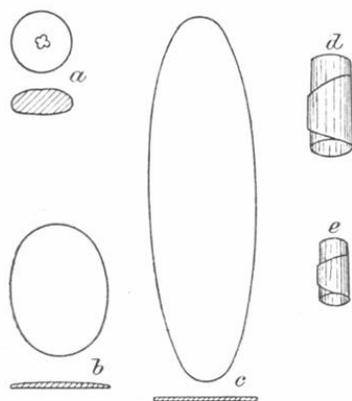
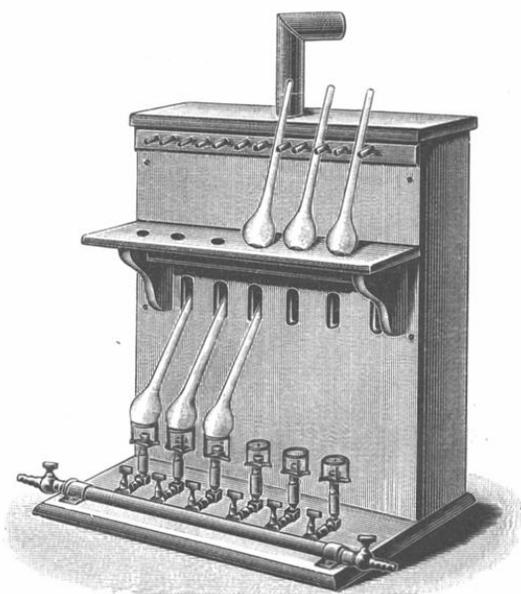


Fig. 60.



Die nebenstehenden Abbildungen 59a, b, c, d, e (aus Rose, Met. of Gold, III. Edit. S. 475) stellen Korn, Lamelle, Röllchen und geblühtes Goldröllchen in natürlicher Grösse dar, erhalten aus der in der Londoner Münze üblichen Einwage von 500 mg Gold u. s. w.

Die so vorbereiteten Röllchen werden nunmehr, jedes für sich oder auch 2 zusammen, im Goldkochkolben mit Salpetersäure ausgekocht.

Solche langgestreckten Kolben aus gut gekühltem Kaliglas (oder Jenenser Glas) sind etwa 200 mm lang, in der Bauchung 50 mm und am Ende des Halses 20 mm weit. Sie werden mit 20 ccm reiner Salpetersäure (1,2 spec. Gew.), die vollkommen frei von Chlor, salpetriger Säure und Selensäure ist, beschickt, auf einem Goldscheidestativ (Fig. 60) über einem Kranzbrenner nahezu bis zum Sieden der

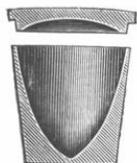
Salpetersäure erhitzt, die Röllchen eingetragen, dann wird gekocht und das Kochen noch 10 Minuten nach dem Verschwinden der Dämpfe von salpetriger Säure fortgesetzt.

Man nimmt dann die Kolben mit einer federnden, mit Kork gefütterten Holzklammer von dem Stativ, giesst die saure Silberlösung vorsichtig in ein Porzellangefäss ab, dekantirt einmal mit heissem, destillirtem Wasser, giesst ca. 20 ccm heisse, reine Salpetersäure (1,3 spec. Gew.) hinein und kocht damit 15—20 Minuten, um noch im Gold enthaltenes Silber möglichst vollständig in Lösung zu bringen; dies gelingt bis auf einen Rückhalt von 0,1—0,14 %. Zur Vermeidung des „Stossens“ der sich concentrirenden Salpetersäure giebt man beim zweiten Auskochen ein Stückchen Holzkohle, eine verkohlte Erbse oder ein verkohltes Pfefferkorn in den Kolben.

Es wird wieder dekantirt und dies zweimal mit heissem, destillirtem Wasser wiederholt, wobei man den schräg gehaltenen Kolben aus einer Glaskanne mit langem Halse jedesmal bis oben füllt.

Alsdann füllt man den Kolben nochmals mit heissem Wasser, stülpt einen kleinen, glattwandigen Goldglühtiegel (Fig. 61) darüber und kippt langsam um. Das sehr zerbrechliche dunkelbraune Goldröllchen sinkt in den Tiegel; man lüftet den Kolben allmählich, wobei Luftblasen für das ausfliessende Wasser in den Kolben treten, zieht ihn nach der Seite fort und lässt das Wasser in ein Becherglas fliessen. Aus dem Tiegel giesst man schnell möglichst viel Wasser ab, entfernt den Rest durch einen Streifen Fliesspapier, ohne dabei das Gold zu berühren, bedeckt den Tiegel, trocknet ihn 5 Minuten vorn an

Fig. 61.



der Muffel und erhitzt ihn dann in der Muffel selbst in 1—2 Minuten zur hellen Rothgluth. Hierdurch schrumpft das Gold etwa auf  $\frac{1}{3}$  des Volumens des ausgekochten Röllchens zusammen, wird goldgelb, metallischglänzend und bekommt Zusammenhang. Die aufgestempelte Zahl ist deutlich zu erkennen. Man schüttet die Röllchen in halbkugelförmige Porzellanschälchen und wägt sie bis auf 0,1 bzw. 0,5 mg genau aus. Von Ober- und Unterprobe wird der Durchschnittsgehalt als Gehalt des betreffenden Barrens angenommen.

Zum gleichzeitigen Auskochen einer grossen Anzahl (bis 100 Stück) von Proben dient in den englischen Münzen, der Berliner Münze u. a. m. der sehr praktische Platinapparat der Londoner Platinfirma Johnson, Mathey & Co. (siehe Kerl, Metallurgische Probirkunst, II. Aufl., S. 374).

Die Röllchenprobe giebt nach Rose bei sorgfältiger Ausführung ein so genaues Resultat, dass die unvermeidlichen Fehler  $\pm 0,02$  pro 1000 nicht übersteigen; dies wird auch durch die sehr sorgfältigen

Untersuchungen von W. Witter<sup>1)</sup> bestätigt. Es gleicht der ständige Silberrückhalt von 1,2–1,4 pro mille in den Röllchen die unvermeidlichen Goldverluste durch Kapellenzug und Verflüchtigung ziemlich genau aus.

Um grössere Goldverluste (entstanden durch zu heisses Abtreiben, Auflösung von Gold etc.) sofort zu erkennen, macht man nicht selten Gegenproben (Checkproben) mit ganz reinem Gold, das man mit ebenso viel Silber und Probirblei wie die Probe selbst und gleichzeitig mit derselben abtreibt u. s. w.

Solches „Probegold“ wurde in der Londoner Münze von Roberts-Austen<sup>2)</sup> nach folgendem Verfahren hergestellt: Von sehr hochhaltigem Golde herrührende Löckchen wurden in Königswasser gelöst, der Ueberschuss davon durch Abdampfen entfernt und Platin durch Zusatz von Chlorkalium und Alkohol zur concentrirten Lösung ausgefällt. Die abfiltrirte Goldlösung wurde nach starkem Verdünnen mit destillirtem Wasser (15 g Gold in 4,5 Liter Flüssigkeit) zur Abscheidung des Chlorsilbers 3 Wochen stehen gelassen, abgehebert, das Gold aus 45 Litern Lösung innerhalb 4 Tage durch vielfache kleine Zusätze reiner Oxalsäure und mässiges Erwärmen als schwammiges Metall abgeschieden, wiederholt mit Salzsäure, destillirtem Wasser und Ammoniak digerirt, mit destillirtem Wasser ausgewaschen, getrocknet, im Thontiegel mit Kaliumbisulfat und Borax geschmolzen und in eine Steinform gegossen.

Eine wesentliche Verbesserung der Münzprobe rührt vom Münzwardein Bock<sup>3)</sup> in Hamburg her. Er vermeidet die mit Goldverlusten verbundene Kupellation, indem er die Probe hochhaltigen „bankfähigen“ Goldes in einem kleinen Graphittiegel mit dem nöthigen Silber legirt, das Korn ausplattet, nochmals einschmilzt, das dann hergestellte Röllchen in gewöhnlicher Weise zweimal mit Salpetersäure auskocht und den geringen Silberrückhalt elektrolytisch, unter Benutzung sehr verdünnter Salpetersäure (1 Vol. HNO<sub>3</sub> von 1,2 spec. Gew.: 5 Vol. aqua) als Elektrolyten, durch 10 Minuten lange Einwirkung eines Stromes von höchstens 1 Ampère pro qcm, bezogen auf die negative Elektrode, eine Platinschale, in Lösung bringt.

Die Prüfung dieses Verfahrens im Hamburgischen Staatshüttenlaboratorium (durch Witter & Bock) gab vorzügliche Resultate. Leider eignet es sich nicht für sprödes Gold, das sich auch in der Legirung

<sup>1)</sup> W. Witter, Beiträge zur Untersuchung des Goldes. Chemiker-Ztg. 1899, 23, No. 49.

<sup>2)</sup> Vierter Jahresbericht der Londoner Münze, 1873, S. 46.

<sup>3)</sup> Chemiker-Ztg. 1897, S. 973 u. 1898 S. 358 (Bock); Chemiker-Ztg. 1899, No. 49 (Witter).

mit Silber gewöhnlich weder strecken noch walzen lässt, dagegen ist es sehr brauchbar für geschmeidiges Gold und geschmeidige Gold-Silber-Kupferlegirungen.

#### Einfluss der Platinmetalle auf die Münzprobe.

Platin und Platinmetalle sind im Münzgolde häufig enthalten und recht unerwünscht; Gold mit einem höheren Gehalte davon wird nicht von den „Münzen“ gekauft.

Geringe Mengen Platin im Golde geben sich beim Abtreiben ohne Zusatz von Silber an der rauhen, krystallinischen Oberfläche der Kornes, ein grösserer Platingehalt durch graue Farbe des Kornes zu erkennen. Man trennt das Platin vom Gold durch Kupelliren des aus der Probe erhaltenen Röllchens mit dem achtfachen Gewichte Silber und Blei, Auskochen mit  $\text{HNO}_3$ , Wägen des Staubgoldes, Wiederholen des Legirens mit Silber, Auskochens u. s. w., bis Gold von konstantem Gewicht erhalten wird<sup>1)</sup>.

Nach Priwoznik<sup>2)</sup> geht Platin bis zu 2% vom Goldgewicht mit dem Silber in die salpetersaure, farblose Lösung, die durch Spuren von Palladium weingelb, durch mehr davon bräunlich bis rothbraun gefärbt wird.

Beim direkten Abtreiben mit dem Zusatze von Quartationssilber geben sich nach Priwoznik selbst 20% Platin nicht an der Beschaffenheit des Kornes zu erkennen, wohl aber am Aussehen des aus einer solchen Legirung erhaltenen fertigen Goldröllchens.

Nach John Spiller<sup>3)</sup> ist heisse Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 das beste Lösungsmittel für Platinsilber; sie löst mit dem Silber 0,75 bis 1,25% Platin auf. Schwache Säure (1,2 spec. Gew.) löst nur 0,25% Platin; stärkste Säure ist ungeeignet, veranlasst Abscheidung von Platinschwarz.

Palladium kann nach Priwoznik keine Veranlassung zu groben Fehlern bei Goldproben geben, da sich selbst eine Legirung aus 102 Theilen Palladium und 1250 Theilen Silber in starker Salpetersäure vollkommen und mit rothbrauner Farbe auflöst.

Iridium im Gold giebt beim Abtreiben (mit Silber und Blei) rauhe, schwarzgefleckte Körner, aus welchen rauhe, blasige, dunkelgrau bis schwarz gefleckte Goldröllchen erfolgen, welche in den aufgeplatzten Blasen Iridium erkennen lassen.

<sup>1)</sup> Cl. Winkler, Löslichkeit von Platinsilber in Salpetersäure. Ztschr. f. analyt. Chemie 1874, S. 369.

<sup>2)</sup> Priwoznik, Einfluss einiger Platinmetalle auf die Richtigkeit der bei den Goldinquantationsproben erzielbaren Resultate. Berg- u. Httm. Ztg. 1895, S. 325.

<sup>3)</sup> J. Spiller, Chemical Society, Mai 1897. Chemiker-Ztg. 1897, S. 477.

Iridium und Osmiumiridium werden gewöhnlich in den Scheideanstalten vor dem Affiniren (mit Schwefelsäure) des mit dem doppelten bis dreifachen Gewichte Silber legirten Goldes dadurch aus der Legirung entfernt, dass man sie nach dem Umrühren  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunden im Tiegel stehen lässt. Iridium und Osmiumiridium gehen auf den Boden.

Rhodium lässt den Goldgehalt zu hoch finden. Iridium und Rhodium bleiben fast vollständig ungelöst, wenn man die betreffenden Goldröllchen mit Königswasser behandelt.

Ruthenium giebt dem abgetriebenen Korne grosse Neigung zum Spratzen. Nach dem Erkalten ist es an den nicht gespratzten Stellen grauschwarz angelaufen und blau und grün schillernd.

Osmium geht als Ueberosmiumsäure beim Abtreiben fort.

**Güldisch - Probe oder Staubprobe** für Gold-Silber-Kupferlegirungen und goldhaltiges Silber.

Man treibt  $2 \times 0,5$  g der Legirung mit dem 16—32fachen Gewichte Probirblei ab, ermittelt durch den Verlust den Gehalt der Legirung an unedlen Metallen, legirt das Korn wenn nöthig mit Silber, und scheidet durch Auskochen mit Salpetersäure u. s. w.

In kupferreichen Gold-Silberlegirungen bestimmt man nach C. Whitehead und Titus Ulke<sup>1)</sup> in den amerikanischen Münzen und in grossen New-Yorker Handelslaboratorien die Edelmetalle in folgender Weise: 10 g der Probe werden mit 100 ccm Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) durch Kochen gelöst, die Lösung zu 300 ccm verdünnt, das Gold auf einem Filter gesammelt, dieses getrocknet, 2,5 g Kornblei auf das Filter geschüttet, zusammengerollt, das kleine Packet in schon auf einem Ansiedescherben eingeschmolzenes Blei (5 g) eingetaucht, nach kurzem Ansieden ausgegossen, der König entschlackt und abgetrieben.

Das heisse Filtrat vom Gold wird mit einer hinreichenden Menge Kochsalz versetzt und dann durch Druckluft heftig aufgerührt. Bei mehr als 0,06% Silber in der Legirung ballt sich das Chlorsilber in 30 Minuten gut zusammen. Wegen der Goldspuren wird durch ein doppeltes Filter abfiltrirt und 2,5 g Kornblei in das Filter gegeben. Man trocknet es auf einem Ansiedescherben oberhalb der Muffel, lässt dann das Papier in der Muffel veraschen, giebt 15 g Blei und 0,5 g Borax hinzu und siedet bei niedriger Temperatur an. Der auf ein Gewicht von etwa 4 g verringerte Werkbleikönig wird abgetrieben, das gewogene Korn geschieden.

Von Blicksilber löst man nach Lindemann<sup>2)</sup> 10 g in einem langgestreckten Kolben in 80—100 ccm  $\text{HNO}_3$  (1,2 spec. Gew.), dekantirt die Silberlösung in einen Literkolben, kocht das Staubgold noch

<sup>1)</sup> Chemiker-Ztg. 1898, Rep. S. 69.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. analyt. Chemie 16, S. 361. — Berg- u. Httm. Ztg. 1876, S. 333.

mals mit Salpetersäure, dekantirt wieder, wäscht wiederholt mit heissem, destillirtem Wasser, vereinigt alle Waschwässer in dem Literkolben, sammelt das Gold im Thontiegelchen, trocknet, glüht und wägt.

Die Silberlösung kühlt man auf Zimmertemperatur ab, verdünnt genau auf 1 Liter, nimmt davon 100 ccm (entsprechend 1 g Einwage) und titirt das Silber darin mit Rhodanammium nach Volhard (siehe „Silber“ S. 138).

Zinn- und zinkhaltige Goldlegirungen werden nach Oehmichen<sup>1)</sup> mit der 20fachen Menge Probirblei und  $\frac{1}{4}$  der Einwage Borax 3 Minuten lang angesotten, das Werkblei abgetrieben u. s. w.

**Quartation mit Kadmium nach Balling<sup>2)</sup>.** Diese viel angewendete Methode lässt sich ohne Abtreiben in der Muffel ausführen und gestattet ausserdem eine genaue Bestimmung des Silbers an ein und derselben Probe.

Nach Kraus<sup>3)</sup> giebt sie in der folgenden Modifikation richtige Resultate: Man schmilzt in einem kleinen Porzellantiegel über der Gas- oder Spiritusflamme etwa 3 g Cyankalium ein, trägt 250 mg der Legirung (Münzgold) und das  $2\frac{1}{2}$ fache Gewicht Kadmium ein, schwenkt nach dem Einschmelzen desselben um, wobei eine silberweisse und wie Quecksilber bewegliche Legirung entsteht. Nach dem Erkalten spült man das Cyankalium mit Wasser fort, bringt das Korn (bei doppelter Einwage beide Körner) in einen Goldscheidekolben, übergiesst mit Salpetersäure (1,2 spec. Gew.), setzt eine verkohlte Erbse hinzu und erhitzt andauernd, bei Feingold-Einwage bis zu 1 Stunde. Alsdann wird dekantirt, einmal mit heissem Wasser gewaschen, 10 Minuten mit stärkerer Salpetersäure (1,3) ausgekocht, dekantirt, mit heissem Wasser gewaschen und 5 Minuten mit Wasser ausgekocht, abgegossen, der Kolben mit Wasser gefüllt, das Gold (beide Körner) in einem Goldglühtiegel (Thontiegelchen) gesammelt, getrocknet, geglüht und die Körner einzeln oder zusammen gewogen.

Hat man die abgegossenen Säuren und die Waschwässer gesammelt, so kann man daraus (nach dem Eindampfen) das Silber als Chlorsilber fällen oder den Silbergehalt durch Titration nach Volhard ermitteln. Die Kadmiumlegirung ist spröde, lässt sich nicht ausplatten; deshalb ist langes Auskochen des Kornes mit  $\text{HNO}_3$  nothwendig, ebenso zuletzt Auskochen mit Wasser zur Entfernung eines Rückhaltes von Kadmiumnitrat.

v. Jüptner's Methode<sup>4)</sup>, Legiren mit dem 3—4fachen Gewichte

<sup>1)</sup> Ztschr. f. angew. Chemie 1895, S. 133.

<sup>2)</sup> Oesterr. Ztschr. 1879, No. 50 und 1881, No. 3.

<sup>3)</sup> Dingler's Journ. 236, S. 323; B. u. Htt.-Ztg. 1880, S. 219.

<sup>4)</sup> Ztschr. f. anal. Ch. 18, S. 104 und B. u. Htt.-Ztg. 1879, S. 187.

Zink unter einer Decke von Kolophonium, Auskochen der Zinklegirung mit  $\text{HNO}_3$  u. s. w. ist durch die Balling'sche Methode verdrängt worden.

**Goldbestimmung in verschiedenen Legirungen.** Kupferreiche Legirungen probirt man am besten auf nassem Wege (siehe S. 163). Solche mit geringem Kupfergehalte treibt man nach Kerl mit Zusatz von Silber (etwa dem 3fachen des vermuthlichen Goldgehaltes) ab, weil sonst etwas Kupfer im Goldkorne bleibt.

Aus Goldamalgam destillirt man nach Kerl das Quecksilber ab (Kaliglasretorte) und siedet den Rückstand von schwammigem Gold bei ganz langsam steigender Temperatur mit dem 8fachen Gewichte Probirblei an.

Blei- und Wismuthgoldlegirungen werden direkt abgetrieben, arme vorher konzentriert.

Goldhaltiges Antimon wird nach Smith<sup>1)</sup> in folgender Weise probirt: 500 Grains (à 0,0648 g) gepulvertes Antimon werden im Tiegel mit 1000 Grains Glätte, 200 Grains Salpeter und 200 Grains Soda im Windofen  $\frac{1}{4}$  Stunde in dunkler Rothgluth geschmolzen, die Schmelze in einen Einguss entleert, der König abgetrieben. Die Schlacke von der Tiegelschmelzung wird mit 500 Grains Glätte und 20 Grains Holzkohlenpulver eingeschmolzen, der Bleikönig ebenfalls abgetrieben.

Legirungen von Gold mit Platin und Platinmetallen siehe unter „Platin“ S. 170.

*Elektrolytische Goldbestimmungen*<sup>2)</sup> werden selten ausgeführt.

**Goldähnliche Legirungen** geben nach R. Weber auf der mit Alkohol und Aether gereinigten Oberfläche beim Betupfen mit einer konzentrierten Lösung von Kupferchlorid einen schwarzen Fleck; Goldlegirungen und selbst sehr schwach vergoldete Metalle werden hierbei nicht verändert, Lösungen von Höllenstein und Goldchlorid wirken ebenso. Auf dem Probirsteine verschwindet das Abgeriebene, der Strich von goldähnlichen Legirungen beim Betupfen mit starker Salpetersäure.

Sehr schwache Vergoldung giebt sich noch zu erkennen, wenn man nach R. Finkener ein 0,1—1,5 g wägendes, mit Alkohol und Aether abgespritztes Stück der betreffenden Legirung in einem Becherglase mit 0,5—10 ccm reiner Salpetersäure (1,3 spec. Gew.) übergießt. Es zeigen sich dann sehr bald Goldfitterchen auf dem Boden und auf der Lösung schwimmend.

Behandelt man einen feuervergoldeten Gegenstand in derselben Weise, so erscheinen die mehr zusammenhängenden stärkeren Goldfitter auf der Unterseite rau und dunkler gefärbt.

<sup>1)</sup> Chemical News 1893, 67, 195.

<sup>2)</sup> Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, IV. Aufl., Berlin, Julius Springer, 1897.

## Platin.

Platinerze, das Metall selbst, die Platinmetalle und ihre Legirungen kommen sehr selten zur Untersuchung in chemisch-technischen Laboratorien.

Zum Zwecke der Gehalts- und Werthermittlung werden sie fast ausschliesslich in den Laboratorien der Platinfirmen (in Petersburg, Hanau, Frankfurt a. M., Paris, London, New-York) analysirt, zu denen ja auch die schadhaft gewordenen Platinapparate der Schwefelsäurefabriken, der Laboratorien u. s. w. zum Zwecke der Umarbeitung zurückgelangen.

Die exakte Trennung der einzelnen Platinmetalle von einander ist bekanntlich zur Zeit noch mit vielen Schwierigkeiten verknüpft.

Rohmaterialien für die Darstellung des Platins und der Platinmetalle sind:

1. das natürliche, gediegene Platin, welches durch Waschprocesse aus dem Seifengebirge gewonnen wird und gewöhnlich von Gold, Osmium-Iridium und vielen specifisch schweren Mineralien (Chrom-eisenstein, Titaneisen, Magnetit, Zirkon, Spinell etc.) begleitet ist;

2. der Sperryolith,  $PtAs_2$ , mit wenig Rhodium und Antimon, kommt nur in Canada zusammen mit Nickelerzen vor;

3. die bei der Affination von Gold-Silber-Legirungen und die bei der elektrolytischen Scheidung und Reinigung des Goldes erhaltenen Platinmetalle;

4. in den 50er Jahren geprägte und kurze Zeit im Verkehr gewesene russische Platin-Münzen in 3-Rubel- und 5-Rubel-Stücken.

Das Rohplatin (Waschplatin) enthält nach Kerl<sup>1)</sup> durchschnittlich 80—86 % Platin, 1—8 % Iridium, 1—8 % Osmium-Iridium, 0,25 bis 2,0 % Palladium, 0,4—3 % Rhodium und Ruthenium, 5—13 % Eisen und Kupfer und 1—4 % Sand. Im uralischen Platinerz beträgt der Gehalt an Iridium, Rhodium und Palladium zusammen meist 4—5 % und der hauptsächlich aus Osmium-Iridium bestehende Rückstand vom Lösen mit Königswasser ca. 8 %.

Gute Erze besitzen gewöhnlich das spec. Gewicht 16—17; grössere, von Chromeisenstein etc. durchwachsene Stücke sind erheblich leichter. Verf. ermittelte das spec. Gew. eines derartigen Stücks Eisenplatin von Nischne-Tagilsk zu 12,304.

**Probirmethoden für Erze.** (Ausführliches in Muspratt's Chemie IV. Aufl., Bd. VII.) Ursprünglich wurden die Erze nur auf nassem Wege

<sup>1)</sup> Muspratt's Chemie, 4. Aufl., Band 7 (1898), S. 260.

probirt und auch verarbeitet, jetzt bestehen beide Processe in einer Kombination trockener und nasser Methoden.

## Untersuchung von Platinsand auf trockenem Wege nach Deville und Debray.<sup>1)</sup>

### 1. Sandgehalt (Quarz, Chromit, Titaneisen etc.).

Man schmilzt mehrere Durchschnittsproben von je 2 g mit 7—10 g Feinsilber unter einer Decke von 10 g Borax in kleinen, glattwandigen Thontiegeln (Goldglühtiegeln) erheblich über Silberschmelzhitze ein, rührt den Borax mehrfach mit einem thönernen Pfeifenstiele um, lässt erkalten und trennt Borax und Tiegelmasse vollständig von dem Regulus, wenn nöthig durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und Flusssäure.

Die Differenz der Gewichte von Erz + Silber und dem Gewichte des Regulus giebt das Gewicht des Sandes.

### 2. Goldgehalt.

Eine Durchschnittsprobe von 10 g wird einige Stunden hindurch mit mehrfach erneuten kleinen Quecksilberzusätzen gekocht und mit heissem Quecksilber ausgewaschen. Man filtrirt die vereinigten Quecksilberportionen durch ein Papierfilter mit durchlochter Spitze, destillirt das Quecksilber aus einer kleinen Glasretorte ab, glüht den Rückstand von schwammigem Gold stark und wägt ihn. Man findet so den Goldgehalt ziemlich genau, meist unbedeutend zu niedrig.

[Nach Dr. W. Dupré<sup>2)</sup>, Stassfurt, löst sich in Platinschalen elektrolytisch gefälltes Gold leicht in einer mit Chromsäure gesättigten Kochsalzlösung auf, ohne dass Platin dabei angegriffen wird, was Classen bestätigt. Dies Lösungsmittel für Gold dürfte demnach für die Bestimmung des Goldgehaltes in Platinerzen geeignet sein.]

### 3. Platingehalt.

50 g Erz, gemischt mit 75 g Probirblei und 50 g reinem Bleiglanz, werden in einem hessischen Tiegel eingeschmolzen, eine Decke von 15 g Borax gegeben, mit einem thönernen Pfeifenrohre so lange umgerührt, bis alle Körner gelöst sind, allmählich auf Silberschmelzhitze gebracht, 50 g Glätte eingetragen und kurze Zeit noch stärker erhitzt. Die Platinmetalle (ausser Osmium-Iridium) legiren sich mit dem Blei, Osmirid

<sup>1)</sup> Ann. de Chimie et de Physique. Tome 56, p. 385. — Berg- und Hüttenm. Ztg. 1860, S. 256.

<sup>2)</sup> Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse, IV. Aufl., S. 189.

sammelt sich auf dem Boden an. Das durch die Einwirkung des geschmolzenen Schwefelbleis (Bleiglanz) entstandene Schwefelkupfer und Schwefeleisen wird durch die zuletzt zugegebene Glätte oxydirt und die Oxyde verschlackt. Wenn keine schwefelige Säure mehr entweicht, lässt man den Tiegel erkalten, entschlackt den ca. 200 g wiegenden König und sägt den untersten Theil (etwa  $\frac{1}{10}$  vom Ganzen) ab und wägt das Abgesägte. Die Hauptmenge der spröden Bleilegung nebst den Sägespähen wird gewogen, gepulvert und ein Neuntel davon auf der Kapelle abgetrieben.

Hierbei verbleibt ein sehr bedeutender Bleirückhalt von mindestens 6—7% beim Platin, den man nach Deville und Debray im kleinen Kalkofen durch oxydirendes Schmelzen mittelst der überschüssigen Sauerstoff enthaltenden Knallgasflamme vollständig entfernt.

Um dies zu umgehen, kann man das bleihaltige Platin mit dem 5—6fachen, genau gewogenen Gewichte Silber und Zusatz von Probirblei bei hoher Temperatur in der Muffel abtreiben. Die Gewichtszunahme des Silbers giebt den Platingehalt von einem Neuntel der Masse an, mit 9 multiplicirt den der ganzen oberen Partie der Bleiplatinlegirung.

(Die zu dünnem Blech ausgewalzte Silber-Platinlegirung kann durch längeres Kochen mit concentrirter Schwefelsäure geschieden werden.)

Der abgesägte untere Theil,  $\frac{1}{10}$  des grossen Blei-Platinregulus, wird zerstoßen, mit der zehnfachen Menge Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) und ebenso viel Wasser zur Auflösung des Bleies längere Zeit erwärmt, der aus Osmiridkörnchen und -blättchen und Platinschwarz bestehende Rückstand mit heissem salpetersauren Wasser und zuletzt mit reinem heissem Wasser durch Dekantiren vollständig ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Dann löst man das Platin daraus mit heissem Königswasser auf, wäscht, trocknet und wägt das unveränderte Osmium-Iridium.

Man findet so den Gesamtgehalt an Platin (nebst Platinmetallen) und an Osmium-Iridium.

Das im Erz enthaltene reine Platin beträgt 4—5% weniger als gefunden, da das Platin im russischen Platinerze sehr konstant mit 4—5% der übrigen Platinmetalle legirt ist, während der Gehalt an Osmium-Iridium erhebliche Schwankungen aufweist.

### Nasse Proben für Erze.

In der Petersburger Münze werden 5—10 g goldfreies Erz mit mehrfach erneuertem Königswasser (1 Vol.  $\text{HNO}_3$  (1,34 spec. Gew.) und 3 Vol. Salzsäure (1,18 spec. Gew.) 8—10 Stunden hindurch in einer Porzellanschale digerirt, bis keine gelbe Lösung mehr entsteht. Die durch

Eindampfen etwas concentrirte Lösung von Pt, Ir, Pd, Rho etc. wird mit concentrirter Salmiaklösung versetzt, der durch Iridium rothgefärbte Niederschlag auf ein Filter gebracht, mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und schwach geblüht. Durch Digeriren des Ir-haltigen Platinschwammes mit stark verdünntem Königswasser (1:4—5) geht nur Platin in Lösung. Aus der Differenz zwischen dem Gewichte des Ir-haltigen Platinschwammes und des Iridiums erfährt man das ausgebrachte reine Platin.

Nach dem sehr empfehlenswerthen Verfahren von Hess<sup>1)</sup> schmilzt man das Erz mit dem vierfachen Gewichte Zink, behandelt die sehr fein gepulverte Legirung anfangs mit schwacher, dann mit starker Schwefelsäure zur Lösung des Zinks, löst darauf Kupfer und Blei durch Salpetersäure und behandelt den ausgewaschenen Rückstand mit Königswasser. Die Ausfällung des Platins u. s. w. geschieht wie oben.

Miller's Verfahren (Muspratt, 4. Aufl. Bd. 7, S. 270 u. 271).

Miller<sup>2)</sup> siedet Platinerze mit Probirblei an, löst das Blei aus der Legirung durch fortgesetztes Erwärmen mit schwacher Salpetersäure von 1,05 spec. Gew., oxydirt den Rückstand durch Rösten und kocht ihn nochmals 10 Minuten mit Salpetersäure. Der ausgewaschene und getrocknete Rückstand wird als Platin (Rohplatin) gewogen. Enthält er Gold, so löst man dasselbe durch Erwärmen mit stark verdünntem Königswasser (1:5), filtrirt die Platin-Goldlösung ab, verdampft zur Trockne, nimmt mit stark verdünnter Salzsäure auf, fällt das Gold durch Oxalsäure, filtrirt, wäscht es aus, trocknet es und treibt es mit wenig Blei ab. Die Differenz der Gewichte des Rohplatins und des Rückstandes von der Behandlung mit Königswasser + dem Goldgewicht giebt das Gewicht des in Lösung gegangenen Platins.

Aus dem bereits mit schwachem Königswasser behandelten Rückstande löst man darauf das Iridium durch Erhitzen mit starkem Königswasser auf, wobei nur Osmium-Iridium zurückbleibt.

Aus goldhaltigen Erzen erhaltene Lösungen dampft man mit Salmiakzusatz auf dem Wasserbade zur Trockne, extrahirt das Chlorammoniumgoldchlorid mit absolutem Alkohol und fällt aus der vom Alkohol befreiten und mit Salzsäure angesäuerten Lösung das Gold durch Eisenvitriol.

Der Rückstand von der Behandlung mit Alkohol wird getrocknet, geblüht, das Platin daraus mit verdünntem Königswasser gelöst u. s. w.

Ueber elektrolytische Abscheidung des Platins siehe Classen, A. d. E., IV. Aufl. S. 193.

<sup>1)</sup> Dingler's Journal 133, 270.

<sup>2)</sup> School of Mines Quart. (Columbia University, New-York) 17, 26—38; Berg- und Hüttenm. Ztg. 1896, S. 235.

## Platinlegirungen.

### 1. Platin, Gold und Kupfer.

Man treibt die Legirung zur Entfernung des Kupfers mit dem 8—30fachen Gewichte Blei bei hoher Temperatur ab, löst das ausgeplattete Korn in Königswasser, scheidet das Platin durch Eindampfen mit Salmiak als Platinsalmiak ab und fällt das Gold aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrate mit Eisenvitriol.

### 2. Platin, Silber und Kupfer.

Abtreiben mit dem 8—30fachen Gewichte Blei unter Zusatz von so viel Silber, dass auf 1 Theil Platin 5 Theile Silber<sup>1)</sup> in der Legirung enthalten sind. Hierzu muss der annähernde Platingehalt durch eine Vorprobe ermittelt worden sein. Das ausgeplattete Korn wird  $\frac{1}{4}$  Stunde mit concentrirter Schwefelsäure, das pulverige Platin darauf mit verdünnter Schwefelsäure und zuletzt mit Wasser ausgekocht. Man sammelt es im Tiegelchen wie das Staubgold bei der „Güldischprobe“ S. 163. Einen Silberrückhalt bestimmt man durch Lösen in Königswasser, Abdampfen, Abfiltriren des platinhaltigen Chlorsilbers, Lösen des letzteren in verdünntem Ammoniak und Ausfällung durch Uebersättigen der Lösung mit Salpetersäure.

### 3. Platin, Silber und Gold (auch Kupfer und Osmium-Iridium).

200 mg der Legirung werden mit dem 8—30fachen Gewichte Blei unter Zusatz von so viel Silber abgetrieben, dass auf 1 Th. Gold 3 Th. Silber in der neuen Legirung enthalten sind; das Kupfer ergibt sich aus der Differenz. Die Legirung wird ausgeplattet und unter wiederholtem Ausglühen gestreckt, ein Röllchen geformt, dies nacheinander mit concentrirter Schwefelsäure, verdünnter Schwefelsäure und Wasser ausgekocht und der Rückstand (Röllchen) nach dem Trocknen und Glühen gewogen. Das in der angewendeten Legirung (200 mg) enthaltene Silber ist gleich dem Verluste abzüglich des zugesetzten Silbers. Das Röllchen wird darauf mit viel Silber (mindestens dem 12fachen Gewichte vom vermutheten oder durch Vorproben ermittelten Platingehalte) und Probirblei abgetrieben, ein neues Röllchen hergestellt dasselbe zuerst mit Salpetersäure von 1,16 spec. Gew., dann mit etwas stärkerer (1,26 spec. Gew.) ausgekocht, wobei das Platin mit dem Silber in Lösung geht. (Ueber die Löslichkeit von Platin-Silberlegirungen in Salpetersäure siehe auch „Goldquartation“ S. 162).

<sup>1)</sup> Riemsdijk, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1886, S. 213.

Bei der Behandlung des aus Gold und Osmium-Iridium bestehenden Rückstandes mit Königswasser geht nur Gold in Lösung, das in bekannter Weise ausgefällt wird.

Das Verhalten des Platins und der Platinmetalle bei der Goldprobe (Röllchenprobe) ist S. 162 erörtert worden.

*Wiedergewinnung des Platins aus Platinrückständen* von der Kaliumbestimmung siehe Bd. I S. 460.

## Quecksilber.

Das wichtigste **Quecksilbererz** ist der Zinnober, der im reinsten Zustande 86,21 % Quecksilber enthält. Nicht selten findet sich in ihm metallisches Quecksilber in Tröpfchen eingebettet.

Eine eigenthümliche Zinnobervarietät ist der Idrialit (Quecksilberbranderz) von Idria, ein Gemenge von Zinnober mit Idrialin (einem Kohlenwasserstoffe von der Formel  $C_6H_4$ , bis zu 75 % im Idrialit enthalten), Schwefelkies, Thon und Gips. Auch das Quecksilberlebererz und das Stahlerz von Idria enthalten ausser Zinnober Idrialin, Bitumen und kohlige Substanzen in sehr schwankenden Mengen.

Die meisten sonstigen Quecksilbermineralien (Quecksilberhornerz oder Kalomel, Selenquecksilber, die Silberamalgame mit sehr abweichenden Quecksilbergehalten) kommen nicht in grösseren Mengen vor und sind nicht Gegenstand chemisch-technischer Untersuchungen. Besonders zu erwähnen ist, dass in manchen ungarischen und tyroler Fahlerzen bis zu 17 % Quecksilber vorkommt.

Am häufigsten wendet man bei der Untersuchung von Quecksilbererzen die schnell auszuführende Eschka'sche Goldamalgamprobe an, die sehr befriedigende Resultate giebt. Destillationsproben, bei denen das Quecksilber als solches aufgefangen wird, sind fast nur als Betriebsproben in Anwendung, rein analytische Proben auf nassem Wege garnicht, doch wird der Quecksilbergehalt der Erze vereinzelt auf elektrolytischem Wege bestimmt.

### Destillationsproben auf Quecksilber.

Durchschnittsproben im Gewichte bis zu 2 kg werden, mit dem halben bis dem ganzen Gewichte schwarzem Fluss gemischt, in Steinzeugretorten oder eisernen Retorten oder Röhren bis zur hellen Rothgluth erhitzt und die Quecksilberdämpfe durch Wasserkühlung verdichtet.

Recht gute Resultate giebt die im kleineren Maassstabe auszuführende Quecksilberbestimmung durch Destillation nach dem Verfahren von Heinrich Rose<sup>1)</sup>. Die Quecksilberverbindungen (Zinnober, Kalomel, Sublimat, Sulfate etc.) werden in einer schwerschmelzbaren Verbrennungsröhre durch mässiges Glühen mit reinem Aetzkalk zerlegt, die Quecksilberdämpfe durch Kohlensäure aus dem Rohre getrieben und durch Abkühlung verdichtet.

In das an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhr (30 bis 45 cm lang, 10—15 mm weit) bringt man zunächst eine 25—50 mm starke Schicht von grob gepulvertem Magnesit (besser als Kreide oder  $\text{NaHCO}_3$ ), darauf die Mischung von Erz mit gebranntem Kalk, eine Schicht Aetzkalk und einen losen Asbestpfropfen. Das Ende des Rohres zieht man vor der Glasbläserlampe dünn aus und biegt es im stumpfen Winkel nach unten. Durch vorsichtiges Aufstossen der horizontal gehaltenen Röhre wird die lose eingefüllte Beschickung verdichtet und Raum für die später entwickelte Kohlensäure geschaffen. Man legt das Rohr in den etwas geneigten Verbrennungsofen, erhitzt zuerst den vor der Mischung von Kalk und Erz liegenden Aetzkalk allmählich bis zum Glühen, darauf die Mischung selbst und den Magnesit. Das ausgezogene Röhrende taucht in ein Kölbchen unter Wasser, hier sammelt sich das meiste Quecksilber an; durch Abschneiden des Röhrendes und Herunterspülen der darin sitzenden Tröpfchen vereinigt man letztere mit der Hauptmenge des Quecksilbers. Dasselbe wird in einen tarirten Porzellantiegel geschüttet, das Wasser abgossen, der Rest mit Fliesspapier entfernt, der Tiegel kurze Zeit im Luftbade (besser einige Stunden im Exsikkator neben Schwefelsäure) getrocknet und mit dem Quecksilber gewogen.

Diese Methode muss angewendet werden, wenn die Probesubstanz erhebliche Mengen von Quecksilbersalzen (Cl-Verbindungen, Sulfate) enthält, weil diese sich bei der Ausführung der allgemein üblichen Eschka'schen Methode zum Theil unzersetzt verflüchtigen. Quecksilberhaltige Fehlerze destillirt man mit dem gleichen Gewichte von Eisenbohrspähnen aus Glasretorten ab u. s. w. Gerösteten Erzen setzt man ausserdem die gleiche Menge Glätte zu.

### Eschka'sche Golddeckel- oder Goldamalgamprobe.

Diese vorzügliche Methode ist besonders in Idria ausgebildet worden. Als Apparat benutzt man einen Porzellantiegel von der Meissener Form (etwa 45 mm hoch, oben 48 mm, unten 22 mm weit, 50 ccm In-

<sup>1)</sup> Rose-Finkener, Handbuch der analyt. Chemie. Leipzig 1871. Bd. II, S. 187 u. f.

halt) mit plangeschliffenem Rande und einen dazu passenden ca. 10 g schweren Deckel aus Feingold von der Form der Platintiegeldeckel, jedoch mit einer Vertiefung von 6—8 mm (Fig. 62).

Nach Cl. Winkler sind Deckel aus Feinsilber ebenso brauchbar, doch lässt sich ein minimaler Quecksilberbeschlag auf solchen nicht mit Sicherheit erkennen.

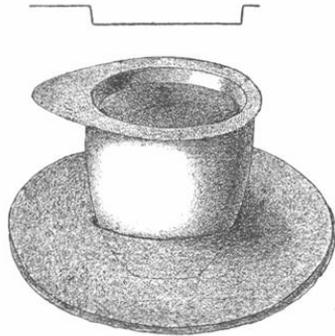
Von Erzen mit einem Quecksilbergehalte bis zu 1% wendet man 10 g an, von solchen mit 1,5—10% 5 g, von sehr reichen 0,5—2 g. Durch eine Vorprobe mit 1 g Substanz bestimmt man den annähernden Gehalt. Man mischt das Erz im Tiegel mit dem halben Gewichte fettfreier Eisenfeile (besser ist das Ferrum limatum der Apotheker), giebt eine 5—10 mm hohe Decke von Eisenfeile, legt den gewogenen Gold- oder Silberdeckel auf, drückt ihn durch vorsichtiges Auflegen einer ebenen Metallplatte fest an den Tiegelrand an, füllt die Vertiefung des Deckels mit destillirtem Wasser und erhitzt den Tiegelboden 10 bis 15 Minuten lang durch eine Gas- oder Spiritusflamme. Verf. stellt den Tiegel in einen Ring aus Asbestpappe, wodurch der obere Theil des Tiegels und der Deckel gegen unnöthiges Erhitzen geschützt wird. Nach dem Erkalten nimmt man den Deckel ab, giesst das Wasser aus, spült den Deckel oben und unten mit Alkohol ab, trocknet ihn auf einem Uhrglase 2—3 Minuten über einem kochenden Wasserbade und wägt ihn nach  $\frac{1}{4}$  Stunde auf einem tarirten Tiegel oder Uhrglase. Durch allmähliches Erhitzen über der kleinen Bunsenflamme (unter dem Digestorium vorzunehmen) wird dann das Quecksilber verflüchtigt.

Bei zu grosser Einwage haftet entsprechend viel Quecksilber am Deckel, der dann vorsichtig abzuspülen ist. Da in diesem Falle auch der Deckel leidet, er ist nach dem Verdampfen des Quecksilbers sehr rauh und liegt später nicht mehr fest auf dem Tiegelrande auf, so führt man mit Erzen von unbekanntem Gehalte zweckmässig eine Vorprobe aus.

Geringe Quecksilberverluste sind bei dieser Probe unvermeidlich. In Idria werden nach Balling folgende Ausgleichsdifferenzen hinzugerechnet:

Erzgehalt:	Ausgleichsdifferenz:
0,0— 0,4 %	0,04 %
0,4— 0,7 %	0,06 %
0,7— 1,0 %	0,08 %

Fig. 62.



Erzgehalt:	Ausgleichsdifferenz:
1,0— 3,0 ‰	0,15 ‰
3,0— 5,0 ‰	0,20 ‰
5,0—10,0 ‰	0,25 ‰
10,0—20,0 ‰	0,35 ‰
20,0—30,0 ‰	0,45 ‰
30,0 und darüber	0,50 ‰

Bitumenhaltige Erze geben, wenn sie nur durch Eisen zerlegt werden, theerartige Destillationsprodukte, welche sich auf und in dem Quecksilber ansammeln und nicht durch blosses Abspülen des Deckels entfernt werden können. Setzt man der Erz-Eisenmischung Mennige hinzu (Eschka), so erfolgt zwar eine vollständige Verbrennung des Bitumens, zugleich aber eine geringe Bleiverflüchtigung und oberflächliche Oxydation des Quecksilbers.

Zur Vermeidung der hieraus entstehenden Fehler führt man nach Kroupa<sup>1)</sup> in Idria die Eschka'sche Probe in folgender Modifikation aus: Man mischt reichere und reiche Erze mit feingesiebttem und gut ausgeglühtem Hammerschlag, giebt eine Decke von solchem und obenauf Zinkoxyd. Aermere und arme Erze werden mit geglühtem Baryumkarbonat gemischt, die Mischung mit Hammerschlag und Zinkweiss bedeckt.

Die Einwage beträgt für arme Erze 10 g, reichere 2 g, Stupp 0,5 g; den Hammerschlag (10 g) mischt man mit einem Glasstabe ein, bedeckt dann die Mischung mit 10 g Hammerschlag und giebt obenauf etwa 3 g Zinkweiss.

In Amalgamen (Gold-A., Silber-A.) bestimmt man den Quecksilbergehalt gewöhnlich durch Abdestilliren aus Glasretorten oder Eisenretorten und Wägen des zurückbleibenden Edelmetalls nach dem Abtreiben auf der Kapelle aus der Differenz.

Die in der Zahnheilkunde benutzten Amalgame (Kupfer-A. etc.) werden (ca. 1 g Substanz) in einem Porzellanschiffchen in einer Verbrennungsröhre im Wasserstoffstrom ganz allmählich bis zum Glühen erhitzt und der Quecksilbergehalt aus dem Glühverluste ermittelt.

Bei der Untersuchung quecksilberhaltiger Weissmetalle (Antifriktionsmetalle) verfährt man ebenso.

**Elektrolytische Bestimmungsmethoden** haben Eingang in die Praxis gefunden.

de Escosura<sup>2)</sup> in Almadén (Spanien) erhitzt 0,5 g feingeriebenes

<sup>1)</sup> Berg u. Hüttenm. Ztg. 1890, S. 150.

<sup>2)</sup> Berg u. Hüttenm. Ztg. 1886, S. 329.

Erz in einer Porzellanschale mit 10—15 ccm Salzsäure und 20 ccm Wasser, setzt in kleinen Portionen 0,5—1 g Kaliumchlorat hinzu, erhitzt bis zu vollständiger Lösung des Zinnobers, verdünnt mit 50 ccm Wasser und kocht das freie Chlor fort. Darauf werden zur Abscheidung von Selen und Tellur 20 ccm einer gesättigten Ammoniumsulfidlösung zugesetzt und einige Minuten gekocht; nach  $\frac{1}{2}$  Stunde wird filtrirt, ausgewaschen, bis das Filtrat ca. 200 ccm Vol. besitzt und mit Benutzung zweier Bunsen-Elemente, Kathode aus Goldblech und Anode aus Platinblech, 20—30 Stunden elektrolysiert. Die Gewichtszunahme der mit Alkohol abgespülten und getrockneten Goldblechkathode giebt den Quecksilbergehalt.

Beim Vorhandensein der nöthigen Einrichtungen lassen sich natürlich viele Proben gleichzeitig ausführen.

Nach einem neueren Verfahren von de Escosura wird das Erz ohne vorhergehende Auflösung elektrolysiert: 0,2 g von 10%-igem Erz werden in einer Platinschale mit 10 ccm Salzsäure, 90 ccm Wasser und 20 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Ammonsulfid übergossen, die Schale mit dem Kohlepol, eine in die Flüssigkeit tauchende Goldscheibe mit dem Zinkpole verbunden.

Dies Verfahren ist eine Abänderung des von Classen<sup>1)</sup> herrührenden, der das Erz mit schwach salzsaurem Wasser oder einer 10%-igen Kochsalzlösung übergießt, Ammoniumoxalat hinzusetzt und das Quecksilber auf einer eingetauchten, mattirten Platinschale niederschlägt.

Nach Classen lassen sich ca. 0,3 g Quecksilber aus der mit Ammoniumoxalat versetzten Chloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Strom von 4—4,75 Volt Spannung und einer Dichte von 0,93—1,02 Ampère (für 100 qcm Kathodenfläche) in 2—3 Stunden vollkommen ausfällen.

Edgar F. Smith fällt aus der Lösung in Cyankalium. Die etwa 0,2 g Hg enthaltende Oxydsalzlösung wird mit 0,25—2 g Cyankalium versetzt, zu 175 ccm mit Wasser verdünnt und elektrolysiert. Nach Classen arbeitet man hierbei mit einem Strome von  $ND_{100} = 0,03$  bis 0,08 Amp. und 1,65—1,75 Elektrodenspannung.

Brand<sup>2)</sup> versetzt die Oxydsalzlösung mit einem geringen Ueberschusse von Natriumpyrophosphat, löst den entstandenen Niederschlag in wässrigem Ammoniak oder Ammoniumkarbonat und elektrolysiert mit einem Strome, der in der Minute 2 ccm Knallgas im Voltmeter giebt. In 5—6 Stunden kann 1 g Quecksilber abgeschieden werden.

Rising und Lenker<sup>3)</sup> lösen das Zinnobererz in konzentrierter

<sup>1)</sup> Quant. Analyse durch Elektrolyse. 4. Aufl. S. 188.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. ang. Chem. 1891, S. 202.

<sup>3)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 18, 96—98.

wässriger Bromwasserstoffsäure, neutralisiren mit Natron, setzen Cyankalium zur verdünnten Lösung (Verf. von Edg. F. Smith) und fällen das Quecksilber durch einen sehr schwachen Strom auf einer Platin-Kathode.

**Prüfung des Quecksilbers auf Verunreinigungen.** Wenn mit heisser Lauge von Fett und Staub befreites Quecksilber keine blanke, konvexe Oberfläche zeigt, am Glase „schmiert“ und beim Umschwenken (1 cm) in einer grösseren Porzellanschale Fäden von Metall und dunkelgefärbte Striche entstehen, ist es durch andere Metalle (? Sn, Pb, Zn, Cu, Bi, Cd) verunreinigt.

Man destillirt etwa 20 g aus einer Glasretorte bis auf etwa 1 g ab und untersucht den Rückstand. Beim Auflösen in heisser  $\text{HNO}_3$  (1,2 spec. Gew.) etwa sich abscheidende Zinnsäure wird nach dem Kochen mit Wasserzusatz abfiltrirt, das Filtrat zur Abscheidung des Bleis mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgedampft und aus dem Filtrate davon Quecksilber, Kupfer und Wismuth durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt. Heisse Salpetersäure löst Cu und Bi aus dem Niederschlage auf; Kupfer erkennt man an der Blaufärbung der Lösung beim Uebersättigen mit Ammoniak, Wismuth an der weissen Fällung von basischem Nitrat, wenn man die im Reagensglase stark eingekochte Lösung mit viel Wasser verdünnt.

Im Filtrate von dem Hg-, Cu-, Bi-Niederschlage kann Zink, event. Kadmium und Eisen nachgewiesen werden.

Die **quantitative Analyse des Quecksilbers** ist ziemlich langwierig, sie geschieht am besten nach dem Verfahren von Fresenius<sup>1)</sup>.

Man löst 100 g Substanz in reiner, mässig starker, überschüssiger Salpetersäure in einem Kolben auf und erhält die Lösung einige Zeit im Sieden, um anfangs entstandenes Oxydulnitrat vollkommen in das Oxydsalz überzuführen. Ein hierbei etwa bleibender Rückstand (Zinnsäure, Antimonoxyde, Bleiantimoniat, ? Gold) wird abfiltrirt, zur Abscheidung des Bleis mit Schwefelleber geschmolzen, aus dem Filtrate vom Schwefelblei Sn und Sb als Schwefelmetalle ausgefällt, in einer Asbestfilterröhre gesammelt, getrocknet und im Chlorstrome erhitzt. In dem mit etwas Salzsäure und Weinsäure versetzten Wasser der Vorlage sammeln sich hierbei die Chloride von Sn und Sb an, werden aus der Lösung durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt und der Niederschlag zunächst aufbewahrt. Auf dem Asbest des Filterröhrchens kann Gold zurückgeblieben sein; man behandelt mit Königswasser und prüft die eingedampfte Lösung mit Eisenvitriol.

Die saure Lösung des Quecksilbernitrats wird in eine Porzellan-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chemie 2, 343 u. Fresenius, Quant. Analyse, Bd. II S. 488.

schale gebracht, mit 56 g (30 ccm) reiner  $H_2SO_4$ , die vorher mit 120 ccm Wasser verdünnt worden, versetzt, die Mischung zur Trockne gebracht und schliesslich bis zur vollständigen Austreibung der Salpetersäure erhitzt. Nach dem Erkalten weicht man den Rückstand mit Wasser auf (wobei viel Sulfat in Lösung geht, aber auch reichlich basisches Sulfat ungelöst bleibt) und spült alles in eine 3–4 Liter fassende Stöpselflasche. Die Sulfate der verunreinigenden Metalle sind theils in der Lösung, theils im Niederschlage enthalten.

Zu dem Flascheninhalte setzt man Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, dann einen reichlichen Ueberschuss von Schwefelammonium, schüttelt und digerirt 24 Stunden hindurch in mässiger Wärme und unter häufigem Umschütteln. Wenn dann die über dem dichten schwarzen Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht gelbgefärbt erscheint, fehlt es an Schwefelammonium; man setzt in diesem Falle gelbes Schwefelammonium hinzu und digerirt noch einige Stunden.

Den massigen, schwarzen Niederschlag bringt man auf ein grosses Filter und wäscht ihn mit  $(NH_4)_2S$ -haltigem Wasser aus.

Aus dem Filtrate fällt man durch Ansäuern mit Salzsäure und Digeriren Sn, Sb und As, lässt 2 Tage stehen, hebert die geklärte Flüssigkeit ab und bringt den hauptsächlich aus Schwefel bestehenden Niederschlag, vereinigt mit den anfangs (aus dem in Salpetersäure Unlöslichen) erhaltenen Schwefelmetallen auf ein Filter, wäscht zuerst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol aus, extrahirt den Schwefel mit reinem Schwefelkohlenstoff und behandelt den Rückstand auf dem Filter mit heissem, gelben Schwefelammonium (wobei Spuren von Hg und Cu auf dem Filter bleiben), fällt Sn, Sb und As durch Ansäuern als S-Metalle aus und trennt sie von einander (Fres., Quant. Analyse, Bd. I S. 165).

Zur Extraktion von Cu, Ag, Bi, Pb, Zn, Cd aus dem Schwefelquecksilberniederschlage spritzt man denselben mit möglichst wenig Wasser vom Filter in einen Kolben von 0,5 Liter Inhalt, setzt 50 ccm reine Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) und 1 g Ammoniumnitrat hinzu und erhält eine Stunde hindurch im gelinden Kochen. Durch Filtriren und Auswaschen des nicht angegriffenen Schwefelquecksilbers erhält man sämtliche oben aufgeführte Metalle als Nitrate in Lösung. Diese wird fast vollständig eingedampft, der Rückstand etwas verdünnt und vorhandenes Silber durch einige Tropfen Salzsäure gefällt. Das Filtrat vom Chlorsilber wird mit überschüssiger, reiner  $H_2SO_4$  abgedampft, mit wenig Wasser aufgenommen und das Bleisulfat abfiltrirt. Aus dem Filtrate hiervon fällt man nach Zusatz von wenig Salzsäure Kupfer, Wismuth und Kadmium durch Schwefelwasserstoff und trennt sie nach Fresen., Quant. An. II S. 478,7; in Lösung bleiben Zink und Eisen, die

man in einem fast ganz mit der Lösung angefüllten Kolben durch Zusatz von Ammoniak, Chlorammonium und Schwefelammonium und längeres Stehenlassen als Schwefelmetalle abscheidet.

Eine genaue Bestimmung des etwaigen Gehaltes an Eisen im Quecksilber setzt voraus, dass man mit vollkommen eisenfreien Reagentien und eisenfreiem Filtrirpapier gearbeitet hat. Das extrahirte Schwefelquecksilber wird dadurch auf seine Reinheit geprüft, dass man eine Probe davon nach dem Trocknen durch Erhitzen in einem Porzellantiegel (unter dem Abzuge) verflüchtigt; es darf kein Glührückstand im Tiegel bleiben.

Sauerstoffhaltiges Quecksilber giebt das gelöste Oxyd ab, wenn man es in einer Flasche häufig mit stark verdünnter Salzsäure schüttelt. Aus dem in Lösung gegangenen Quecksilber ergibt sich die Menge des im Quecksilber gelöst gewesenen Quecksilberoxyds.

### Reinigung des Quecksilbers.

Durch Staub, Fett etc. mechanisch verunreinigtes Quecksilber reinigt man, indem man es im dünnen Strahl in einen hohen Glaszylinder fließen lässt, der mit heisser verdünnter Natronlange angefüllt ist. Nach dem Abspülen mit Wasser trocknet man es mit einem Handtuche in einer geräumigen Porzellanschale, giesst es zuletzt durch ein Filter mit durchlocheter Spitze und hält den Rest von etwa 1 cm auf dem Filter zurück.

Bestehen die Verunreinigungen des Quecksilbers in gelösten Metallen (Blei, Zink, Kupfer, Zinn etc.), dann reinigt man am besten auf chemischem Wege, durch Behandlung mit Säuren etc.

Häufiges Schütteln derart verunreinigten Quecksilbers mit einer salpetersauren Lösung von Mercuronitrat bringt die verunreinigenden Metalle in Lösung, auch Chromsäure — Schwefelsäure (mit Wasser verdünnt) ist von guter Wirkung.

Besonders bewährt hat sich das Verfahren von R. Finkener, eine Abänderung desjenigen von Ulex, bestehend in einer Reinigung durch Eisenchlorid.

Man übergiesst ca. 5 kg verunreinigtes Quecksilber in einer sehr starkwandigen Zweiliterstößelflasche mit 250 ccm gewöhnlicher Salzsäure und 75 ccm einer concentrirten Lösung von Eisenchlorid, Liquor ferri sesquichlorati der Apotheken. Durch kräftiges Schütteln (das während 3—6 Tagen häufig wiederholt wird), findet eine Zertheilung des Quecksilbers in zahllose Tröpfchen statt, welche mit einer Schicht von Chlorür (Kalomel) überzogen sind und sich deshalb nicht vereinigen. Die gelbe Eisenchloridlösung geht in eine blassgrüne Chlorürlösung über.

Nach mehreren Tagen spült man den Inhalt der Flasche in eine grosse und starke Porzellanschale von ca. 5 Liter Inhalt, wäscht 4 mal mit je 2 Litern heissem und salzsaurem Wasser durch Aufrühren und Dekantiren aus (zur Entfernung von  $\text{Pb Cl}_2$  etc), stellt dann die Schale auf ein kochendes Wasserbad, giesst die konzentrirte salzsaure Lösung von 200 g frischem Zinnchlorür zu dem Quecksilber, erwärmt unter Umrühren mit einem Porzellanspatel, bis alles Quecksilber zusammen-gelaufen ist, wäscht das Quecksilber in der Schale durch fliessendes Wasser, trocknet es mit sauberen Handtüchern und giesst es durch ein durchstossenes Papierfilter in die starkwandige Porzellan-Vorrathsflasche.

War das Quecksilber sehr stark verunreinigt, dann wird ein entsprechend grösserer Eisenchloridzusatz angewendet.

### Kupfer.

Für die Untersuchung kupferhaltiger Substanzen (Erze, Rohprodukte, das Metall und seine Legirungen) stehen fast ausschliesslich nasse Proben in Anwendung. Die trockenen Proben<sup>1)</sup> sind umständlich, zeitraubend und zumeist ungenau. Nur beim Probiren von Erzen mit gediegenem Kupfer, wie es auf den Hüttenwerken am Oberen See üblich, erhält man genaue Resultate. Im englischen und amerikanischen Erzhandel werden die auf trockenem Wege ermittelten Gehalte vielfach zu Grunde gelegt, in Deutschland sind nur nasse Probirmethoden üblich.

Die Untersuchungsmethoden für den nassen Weg sind sehr zahlreich; man unterscheidet gewichtsanalytische, maassanalytische und kolorimetrische. Natürlich ist die Beschaffenheit der Substanz, die anzuwendende Zeit und die geforderte Genauigkeit auch hier entscheidend für die Auswahl der Methode. Erze, Zwischen- und Rohprodukte werden nach sehr verschiedenen Methoden der drei erwähnten Gruppen untersucht, das Metall des Handels und seine Legirungen dagegen fast nur auf gewichtsanalytischem Wege.

Gegenstand der Untersuchung sind:

#### Kupfererze:

Gediegen Kupfer, meist sehr rein, in grossen Massen am Lake Superior, Neu-Mexiko (Baja California) und Chile vorkommend.

Oxydische Kupfererze: Rothkupfererz (Cuprit) mit 88,8 %,

---

<sup>1)</sup> Siehe Kerl, Metallurg. Probirkunst, II. Auflage und Kerl, Probirbuch II. Auflage.

Kupfer, Malachit,  $\text{CuCO}_3 + \text{CuH}_2\text{O}_2$ , mit 57,4 % Kupfer. Lasur,  $2 \text{CuCO}_3 + \text{CuH}_2\text{O}_2$ , mit 55,2 % Kupfer. Kieselkupfer, wasserhaltige Silikate mit 35—40 % Kupfergehalt. Atacamit,  $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{CuO}_2\text{H}_2$ , mit 59,4 % Kupfer. Ausserdem zahlreiche Phosphate, Arsenate und Sulfate.

Geschwefelte Erze: Kupferkies,  $\text{CuFeS}_2$ , 34,6 % Kupfer enthaltend. Buntkupferkies, annähernd  $\text{Cu}_3\text{FeS}_3$ , mit 42—70 % Kupfer. Kupferglanz,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , 79,9 % Kupfer; Kupferindig,  $\text{CuS}$ , mit 66,5 % Kupfer. Enargit ( $4 \text{CuS} + \text{Cu}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_3$ ) mit 48,4 % Kupfer.

Fahlerze, Sulfosalze mit  $\text{As}_2\text{S}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  als Sulfosäuren,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{HgS}$  als Sulfobasen. Reich an Kupfer und arm an Silber sind die Arsenfahlerze, während die Antimonfahlerze oft einen hohen Silbergehalt besitzen; Kupfergehalt: 15—43 %, Silber: 0—35 %, Quecksilber: 0—18 %.

Das meiste Kupfer wird aus Kupferkies gewonnen. Für Deutschland besitzt der im Mansfeldschen vorkommende Kupferschiefer besondere Bedeutung, von dem ca. 500000 Tonnen jährlich verhüttet werden. Es ist ein bituminöser Schiefer der Zechsteinformation, der Kupferkies, Buntkupferkies, Schwefelkies, Kupferglanz, Silberglanz und Rothnickelkies in sehr feiner Vertheilung eingesprengt enthält und einen durchschnittlichen Gehalt von 2,75 % Kupfer und 0,015 % Silber besitzt.

Die vorerwähnten Kupfererze kommen häufig zusammen mit Bleierzen, Zinkerzen, Schwefelkies, Antimonglanz, Arsenkiesen etc. vor. Im Hüttenbetriebe wie auch im Handel sind ärmere und reichere

**Kupfersteine** vielfach Gegenstand der Untersuchung. Kupfersteine sind komplexe Gemische von Schwefelmetallen, die ausser Kupfer, Silber, Eisen, Blei, Zink häufig auch kleinere Mengen von Nickel, Kobalt, Zinn, Arsen, Antimon etc. etc. enthalten und in den technischen Laboratorien gewöhnlich nur auf ihren Gehalt an Kupfer, Blei und Silber untersucht werden. Im reinsten Zustande entspricht die Zusammensetzung des Kupfersteins nahezu der Formel  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Die **Kupferspeisen** enthalten Kupfer, Silber, Eisen, Nickel etc., hauptsächlich an Antimon gebunden.

**Kupferschlacken** sind mit Ausnahme der Raffinierschlacken arm an Kupfer.

**Schwarzkupfer** ist das im Hüttenbetriebe erhaltene unreine Kupfer, das bis zu 95 % Kupfer, häufig Silber und wenig Gold enthält, stets durch Eisen und Schwefel, gewöhnlich aber auch durch Blei, Zink, Wis-muth, Nickel, Arsen, Antimon etc. mehr oder weniger verunreinigt ist.

**Cementkupfer**, unreines, aus Laugen durch Eisen gefälltes Kupfer.

**Garkupfer**, Raffinadkupfer des Handels, enthält gewöhnlich über 99 % Kupfer, stets etwas Sauerstoff (als Kupferoxydul), häufig etwas Silber (bis 0,03 %) und als Verunreinigungen geringe Mengen der im

Schwarzkupfer vorkommenden Metalle, sowie Spuren von Schwefel, manchmal Selen und Tellur.

**Elektrolytisches Kupfer** des Handels ist fast chemisch rein und manchmal durch Spuren von Wismuth, Antimon und Arsen verunreinigt.

Die sehr zahlreichen **Kupferlegirungen** enthalten sehr schwankende Mengen von Kupfer, Zinn, Zink, Nickel, Blei etc. etc.

**Kupferkrätzen**, Kupferaschen, Glühspan, Fegsel etc.

**Vitriollaugen** und Verkupferungsbäder.

**Kupferhaltige Kiesabbrände.**

## Gewichtsanalytische Methoden.

Sie bezwecken die Abscheidung des Kupfers als Metall (schwedische Probe, elektrolytische Bestimmung) oder seine Ueberführung in Sulfür oder Rhodanür. Am häufigsten wird die elektrolytische Bestimmung ausgeführt.

## Auflösung der Probesubstanzen.

Malachit, Lasur, Kupferschwärze, Phosphate und Arsenate lösen sich leicht in verdünnter, heisser Schwefelsäure oder Salzsäure auf, Rothkupfererz wird in schwacher Salpetersäure gelöst; geschwefelte Erze, wie Kupferkies, Buntkupferkies, Kupferglanz, Kupferindig, Enargit, Fahl-erze etc. und Kupfersteine behandelt man im sehr fein gepulverten Zustande im bauchigen Glaskolben (schräg auf das geheizte Sandbad gelegt) mit starker Salpetersäure, ev. unter Zusatz von Weinsäure (Fahl-erze), oder mit Königswasser, aus 1 Vol. Salpetersäure und 3 Vol. Salz-säure gemischt. Nach der Einwirkung desselben setzt man häufig einen Ueberschuss von konzentrierter Schwefelsäure zu und kocht dann bis zum Auftreten der weissen Dämpfe von  $H_2SO_4$  auf dem Sandbade ein.

Die Kupfersilikate und Schlacken werden durch fortgesetztes Kochen mit 50%iger Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpeter-säure zerlegt, schneller durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und Fluorkalium in der Platinschale und darauf folgendes stärkeres Erhitzen zur Zersetzung der Fluormetalle.

Schwarzkupfer und Garkupfer löst man in Salpetersäure; Kupfer-aschen, Fegsel etc. behandelt man nach der Zerstörung der organischen Verunreinigungen durch Brennen ebenfalls mit Salpetersäure oder Königs-wasser. Die Kupferlegirungen löst bezw. zerlegt man durch Salpeter-säure.

### 1. Die von Kerl modificirte schwedische Probe.

Man fällt das Kupfer aus der mässigen konzentrirten schwefelsauren oder salzsauren Lösung durch metallisches Eisen oder Zink (auch Kadmium) in der Wärme aus, reinigt, sammelt und trocknet das schwammige Metall, wägt es als solches oder nach dem Glühen bei Luftzutritt als Kupferoxyd.

Die schnell auszuführende Methode wird vielfach auf Erze, Kupfersteine und Vitriollaugen angewendet und giebt gute Resultate, wenn sonstige, durch Eisen oder Zink fällbare Metalle (Blei, Wismuth, Antimon, Arsen etc.) nicht zugegen sind.

Als Beispiel sei die Bestimmung des Kupfergehaltes in einem mit Schwefelkies, Zinkblende und Bleiglanz gemischten Kupferkiese mit quarziger Gangart beschrieben.

5 g des sehr fein gepulverten Erzes werden mit Hilfe eines polirten Trichters aus Neusilber, sogen. Kupferoxydtrichter der organischen Laboratorien, in einen etwa 250 ccm fassenden „Erlenmeyer-Kolben“<sup>1)</sup> gebracht, darin mit 50 ccm Königswasser<sup>2)</sup> übergossen, der Kolben umgeschwenkt und schräg auf das geheizte Sandbad gelegt. Wenn nach etwa einer halben Stunde keine Einwirkung des Königswassers mehr wahrnehmbar ist, nimmt man vom Feuer, setzt 10 ccm konzentrirte Schwefelsäure hinzu, legt wieder auf das Sandbad und lässt so lange einkochen, bis aus der Salzmasse dicke, weisse Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Der erkaltete Kolbeninhalt muss breiig sein, freie Schwefelsäure enthalten; ist er durch zu langes Erhitzen trocken geworden, so giebt man 10 ccm 50 %ige Schwefelsäure in den Kolben, durchfeuchtet damit die feste Masse und erhitzt 5—10 Minuten auf dem Sandbade. Man setzt darauf 50 ccm Wasser hinzu, schwenkt um, legt auf das Sandbad und lässt schliesslich 5 Minuten kochen.

Die gelblich-grüne Lösung enthält alles Kupfer als Sulfat, ferner Ferrisulfat und Zinksulfat, ungelöst ist Bleisulfat, die Gangart und etwas Schwefel. Letzterer muss von reingelber Farbe sein, anderenfalls enthält er unzersetzte Erzpartikel eingeschlossen, was besonders dann eintritt, wenn das Erzpulver nicht genügend fein gerieben war.

Man kühlt den Kolben durch Eintauchen in kaltes Wasser ab und filtrirt die Lösung nach  $\frac{1}{4}$  Stunde in einen ebensolchen Kolben. Will man den Bleigehalt im Erz bestimmen, so spült man das Ungelöste möglichst mit der Spritzflasche aus dem schräg nach unten ge-

<sup>1)</sup> B. Kerl hat derartige Kolben lange vor Erlenmeyer benutzt.

<sup>2)</sup> Zum annähernd genauen Abmessen von Säuren, Laugen, Ammoniak, Wasser etc. benutzt man graduirte Messkelche.

haltenen Kolben auf das Filter, reibt das an der Wandung Haftende mit dem Gummiwischer los, bringt es auf das Filter und wäscht 3 bis 4 mal mit schwach schwefelsaurem Wasser aus. Den Rückstand (unreines Bleisulfat) extrahirt man entweder mit einer kochenden, concentrirten Lösung von neutralem Ammoniumacetat, verdünnt die Lösung und fällt daraus reines Bleisulfat durch Uebersättigen mit Schwefelsäure, oder man trocknet ihn, verascht das Filter und verschmilzt Substanz und Filterasche mit Pottasche und Mehl und Eisen im Bleischerben auf metallisches Blei (siehe trockene Bleiprobe S. 250).

Zur Ausfällung des Kupfers setzt man zu der grünen Lösung zunächst 5 ccm conc. Schwefelsäure, schwenkt um und lässt in den schräg gehaltenen Kolben 2 Stücke Eisendraht (2—2,5 mm stark, 30 mm lang) gleiten, bedeckt den Kolben mit einem vor der Glasbläserlampe hergestellten Trichterchen mit weitem und abgeschrägtem Rohr und stellt ihn auf das geheizte Sandbad. Das Eisen überzieht sich sofort mit Kupfer, es entwickelt sich Wasserstoff, und nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde hat die Flüssigkeit eine blassgrünliche Färbung angenommen, die sich nicht mehr ändert; das abgeschiedene rothe und schwammige Kupfer umhüllt die Reste der Drahtstücke. Wenn ein 1 Minute lang in die Flüssigkeit getauchter dünner, blanker Eisendraht sich nicht mehr kupferroth überzieht, ist die Ausfällung des Kupfers beendet. Man nimmt den Kolben vom Sandbade, füllt ihn mit kaltem Wasser an, dekantirt nach 2 Minuten, wiederholt dies mit kaltem und 2 mal mit ausgekochtem heissen Wasser, füllt wieder mit kaltem Wasser, stülpt eine Schale oder besser einen Porzellanuntersatz über den Kolben, kippt um, stellt auf die Tischplatte und lässt durch Hinundherbewegen des etwas schräg gehaltenen Kolbens etwa 30—50 ccm Wasser, zusammen mit dem schwammigen Kupfer und den Eisenresten nach aussen gelangen. Damit kein Kupfer an der Kolbenwandung haften bleibt, versetzt man das darin befindliche Wasser in Rotation, schiebt dann den Kolben vorsichtig zur Seite, entfernt das noch am Eisen haftende Kupfer unter Wasser mit den Fingern, nimmt die Eisenreste heraus, hebt dann Untersatz und Kolben in die Höhe, zieht den Kolben, mit der Wandung unter Wasser, nach der Seite ab und lässt das Wasser in ein geräumiges Becherglas stürzen. Alsdann giesst man das den Kupferschwamm bedeckende Wasser vorsichtig ab, giesst kochendes Wasser darauf, dekantirt, giesst etwa 10 ccm absoluten Alkohol auf das Kupfer, schwenkt um, dekantirt nach 2 Minuten und stellt dann die Schale oder den Untersatz mit dem von wässrigem Alkohol durchfeuchteten Kupfer zum Trocknen in ein etwa 120° warmes Luftbad oder auf ein mässig geheiztes Sandbad. Wenn staubig trocken, wird das Kupfer mit Hilfe eines Pinsels oder einer Federfahne auf Glanzpapier gebracht, von da in das tarirte Wage-

schälchen, gewogen, nochmals  $\frac{1}{4}$  Stunde getrocknet u. s. w. bis zum konstanten Gewicht.

Hat sich auf dem Boden des Becherglases, welches die Waschwasser aufgenommen hatte, ein rother Absatz von Kupfer gebildet, so hebert man die Flüssigkeit ab, sammelt die kleine Menge Kupfer auf einem Filter, trocknet dies, verascht, glüht, wägt das schwarze Kupferoxyd und rechnet das darin enthaltene Kupfer ( $\text{CuO} \times 0,798 = \text{Cu}$ ) dem Proberesultate hinzu.

Beim Trocknen auf dem Sandbade zu heiss gewordenes und dadurch zum Theil in Kupferoxyd übergegangenes Fällkupfer führt man durch mässiges Glühen<sup>1)</sup> (auf einem Röstscherben, Meissener Glüh-schälchen oder im Porzellantiegel) in der offenen Muffel resp. über dem Bunsen-Brenner in Kupferoxyd über. Hierbei verbrennen auch die Spuren von Kohlenstoff, welche aus dem Eisen in das Fällkupfer gerathen sind. Das gewogene Kupferoxyd löst man in Salzsäure, verdünnt die Lösung, übersättigt mit Ammoniak und erwärmt. Eine erhebliche Verunreinigung des Fällkupfers giebt sich hierbei durch eine entsprechende Abscheidung von Eisenhydroxyd zu erkennen; man sammelt dasselbe auf einem Filter, trocknet, glüht und wägt und bringt das Gewicht des Eisenoxyds von dem schon ermittelten des unreinen Kupferoxyds in Abzug.  $\text{CuO} \times 0,7988 = \text{Cu}$ .

Man kann auch nach beendeter Ausfällung des Kupfers bis zur vollständigen Auflösung des Eisens weiter erhitzen, dann sofort filtriren, anfangs mit kaltem, hinterher mit heissem Wasser auswaschen, trocknen, im Porzellantiegel in der Muffel glühen und das Kupfer als  $\text{CuO}$  wägen. Prüfung auf Eisen wie vorher. Durch das Dekantiren bez. Auswaschen mit kaltem Wasser sucht man die Abscheidung von basischem Ferrisulfat zu vermeiden.

**Zink und Kadmium** in Form von Stäbchen, Blechstreifen oder Granalien eignen sich ebenfalls zur Ausfällung des Kupfers. Das Zink muss frei von Blei sein. Da es sich unter stürmischer Wasserstoffentwicklung löst und dadurch die Bildung sehr fein vertheilten, sich sehr langsam absetzenden Kupfers veranlasst, ist seine Anwendung nicht zu empfehlen. In der Lösung vorhandenes Nickel wird durch Zink theilweise gefällt. Man löst den Ueberschuss von Zink oder Kadmium vollständig auf, dekantirt oder filtrirt u. s. w. In amerikanischen Laboratorien wird vielfach kupferfreies Aluminium in Form eines dicken, an den Enden umgebogenen Blechstreifens zur Ausfällung des Kupfers verwendet, nach dem Dekantiren mit Wasser das schwammige und das

<sup>1)</sup> Kupferoxyd geht in hoher Temperatur (Gelbgluth) z. Th. in Kupferoxydul über.

am Aluminium haftende Kupfer in wenig Salpetersäure gelöst, die Lösung ammoniakalisch gemacht und ihr Kupfergehalt durch Titration mit Cyankaliumlösung ermittelt (siehe S. 204 Parkes' Cyankaliummethode).

***Einfluss anderer Metalle.*** Das Proberesultat wird durch die Anwesenheit derjenigen Metalle beeinträchtigt, welche ebenfalls aus der schwefelsauren oder salzsauren Lösung durch Eisen, Zink oder Kadmium gefällt werden und in das Fällkupfer gehen.

Zur Abscheidung des oft vorhandenen Bleis verfährt man wie oben, dampft nach der Einwirkung des Königswassers mit überschüssiger Schwefelsäure ein u. s. w. Beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser bleibt auch Silber und ein Theil des etwa vorhandenen Antimons ungelöst. Die so gewonnene Lösung enthält an Verunreinigungen sehr häufig Arsen und Antimon, seltener Zinn, Wismuth und Quecksilber und giebt ein Fällkupfer, das nicht rein kupferroth, sondern dunkler gefärbt bis schwarz ist.

Durch Glühen des derart verunreinigten Kupfers im Glühschälchen oder auf dem Röstscherben geht Quecksilber fort, auch Arsen und Antimon werden hierbei zum grössten Theil verflüchtigt. Auflösen des noch verunreinigten Kupferoxyds in Salpetersäure, Verdünnen mit Wasser, Aufkochen, Uebersättigen mit Ammoniak und Filtriren liefert eine Kupferlösung, die sich zur Titration mit Cyankaliumlösung (s. S. 204) eignet.

## 2. Die elektrolytische Kupferbestimmung<sup>1)</sup>.

Auf Grund eines Preisausschreibens der Mansfeldschen Ober-Berg- und Hüttendirektion vom Jahre 1867, welches eine schnelle und genaue Methode zur Bestimmung des Kupfergehaltes in Erzen (Kupferschiefern) und Hüttenprodukten forderte, hatte C. Luckow<sup>2)</sup> sein später prämiirtes elektrolytisches Verfahren eingereicht, das noch heute als das beste zu bezeichnen ist und seinerzeit den Anstoss zur Aufsuchung sonstiger, für

<sup>1)</sup> Zahlreiche Abhandlungen in der „Zeitschrift für analytische Chemie“, der „Berg- und Hüttenmännischen Zeitung“, „Dingler's Journal“, der „Chemiker-Zeitung“ u. a.

Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. 2, S. 495 f.

Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, IV. Aufl., Berlin, Julius Springer, 1897.

Dr. Bernhard Neumann giebt in seiner 1896 im Verlage von W. Knapp, Halle a. S., erschienenen Schrift „Die Elektrolyse als Hilfsmittel der analytischen Chemie“ eine vollständige Litteraturzusammenstellung und sehr dankenswerthe Mittheilungen über die in der Praxis erprobten elektrolytischen Methoden.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chemie VIII, S. 23.

die analytische Praxis brauchbarer Bestimmungsmethoden auf elektrolytischem Wege gab.

Das Verfahren von Luckow und alle später vorgeschlagenen Methoden bezwecken die quantitative Abscheidung des Kupfers aus Lösungen als festhaftende und metallisch reinen Ueberzug auf einem gewogenen Platinapparate in Form eines Blechcylinders, Conus, einer Schale oder eines Tiegels.

Nur die Methoden der galvanischen Ausfällung des Metalls aus saurer, salpetersaurer und aus schwefelsaurer Lösung besitzen praktische Bedeutung und sind allgemein eingeführt.

Fig. 63.

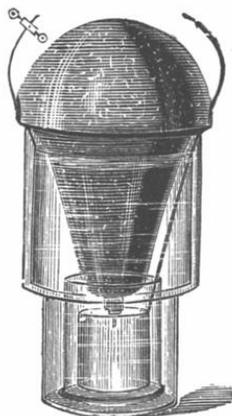
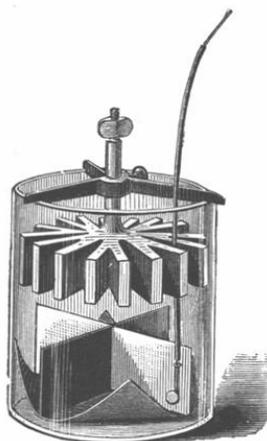


Fig. 64.



Als Stromquelle benutzt man galvanische Elemente, Thermo- säulen und Akkumulatoren, letztere überall, wo täglich zahlreiche elektrolytische Bestimmungen auszuführen sind.

Für vereinzelt vorkommende Bestimmungen von Kupfer, Nickel und Kobalt, Zink u. s. w. genügt eine Batterie von 4—8 grossen, hinter- einander geschalteten Meidinger-Elementen<sup>1)</sup>, sogen. Ballonelementen (Fig. 63) oder von der amerikanischen Form (Fig. 64); ausnahmsweise werden auch einige Bunsen- oder Grove-Elemente gebraucht.

[In das grosse Glas des Ballonelementes (Fig. 63) giebt man eine wässrige Auflösung von 15—30 g Bittersalz und so viel Wasser, dass der auf der Einschnürung des Glases ruhende Zinkeylinder nach dem Einsetzen des Ballons vollständig von der Lösung bedeckt ist.

<sup>1)</sup> Von Keiser & Schmidt, Berlin N., Johannisstr. 20, zu beziehen.

Man füllt den Ballon ganz mit grobzerstossenen Krystallen von Kupfer-  
vitriol und Wasser und setzt den mit einer kurzen Glasröhre von  
2—3 mm lichter Weite versehenen Kork fest auf. Zuerst wird das kleine  
Glas eingesetzt, da hinein der Kupferblechcylinder, dann der Zink-  
cylinder und schliesslich der Ballon. Der an den Kupfercylinder ange-  
nietete Draht ist mit Guttapercha isolirt. In einem Raume mit wenig  
schwankender Temperatur aufbewahrt, sind die Ballonelemente 5—6 Mo-  
nate hindurch brauchbar.

Das amerikanische Meidinger-Element (Fig. 64) wird ganz  
mit Bittersalzlösung gefüllt, ca. 100 g Kupfervitriol in Stücken einge-  
tragen und von Zeit zu Zeit neue Zusätze davon gemacht.]

Wegen der geringen Stromstärke der Meidinger-Elemente  
(6 geben ca. 0,15 Ampère) erfordern die damit auszuführenden Elektro-  
lysen viel Zeit; die vollständige Abscheidung von 0,5—1 g Kupfer z. B.  
dauert 12—18 Stunden. Mit 2 Bunsen-Elementen von 20 cm Höhe  
lassen sich gleichzeitig 4 solcher Kupferbestimmungen in 6—8 Stunden  
ausführen, wenn die betreffenden Lösungen annähernd gleiche Gehalte  
an Kupfer und freier Säure besitzen.

Die Stromstärke der Batterie wird gewöhnlich durch die Knallgas-  
entwicklung in einem mit verdünnter Schwefelsäure (1:10) gefüllten  
Voltmeter kontrollirt, das zusammen mit der zu elektrolysirenden Probe  
in den Stromkreis eingeschaltet wird. Zu hohe Stromstärke reducirt  
man durch Ausschalten einiger Elemente oder indem man Widerstände  
(aus Drähten oder Blechstreifen von Nickellegirungen) einschaltet. Im  
Allgemeinen sind Elemente nur zur Ausfällung von Metallen aus reinen  
Lösungen geeignet, nicht zu elektrolytischen Trennungen.

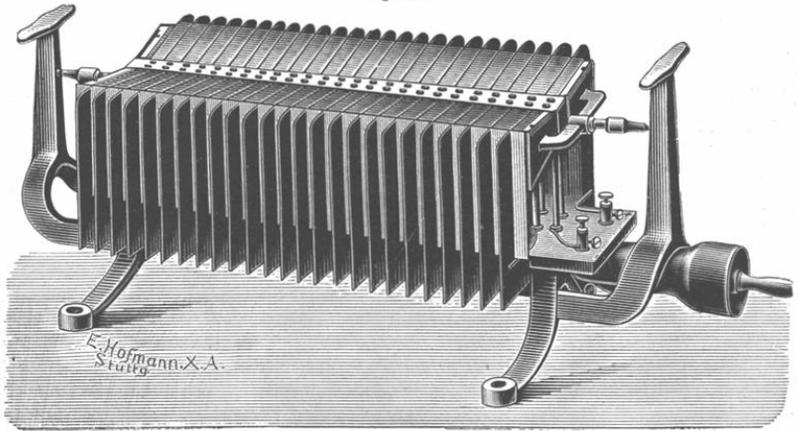
Weit brauchbarer als galvanische Elemente ist die mit Leuchtgas  
zu heizende Thermosäule von Gülcher<sup>1)</sup> (Fig. 65), welche die  
älteren Konstruktionen von Noë und Clamond erheblich übertrifft.  
Sie enthält 50 hintereinander geschaltete Thermolemente, die aus je  
einem Nickelröhrchen bestehen, welches an seinem oberen Ende durch  
Umgiessen mit einer Platte aus einer Art Kupferstein verbunden ist.  
Die Verbindungsstelle wird durch Gas erhitzt, welches mit angesaugter  
Luft von einem horizontal liegenden Hauptrohre aus durch die Nickel-  
röhrchen jedem einzelnen Elemente zugeführt wird. Bei konstantem,  
event. regulirtem Gasdrucke giebt diese Säule mit einem stündlichen  
Gasverbrauche von 200 Litern einen ganz konstanten Strom von 4,5 Am-  
père bei 3,6 Volt Spannung und kommt somit der Leistung zweier  
grosser und frisch gefüllter Bunsenelemente gleich. Mit einer solchen  
Thermosäule lassen sich alle elektrolytischen Fällungen und Trennungen

<sup>1)</sup> Von Julius Pintsch, Berlin O., Andreasstr. 72—73, für Mk. 150  
zu beziehen.

ausführen; sie ist ausserdem auch bei gasanalytischen Arbeiten (Erglühen des Platindrahtes für die Methanverbrennung, Treiben des Induktionsapparates) recht gut zu brauchen.

Man benutzt sie zweckmässig in Verbindung mit Akkumulatoren, die man mit der ununterbrochen geheizten Thermosäule nebenher ladet. Wiederholtes Ausserbetriebsetzen und Wiederanzünden schädigt die Thermosäule in ihrer Leistung allmählich dadurch, dass an der erhitzten Verbindungsstelle von Nickelröhrchen und Kupferstein im letzteren Risse entstehen und der Kontakt leidet.

Fig. 65.



Akkumulatoren bilden zweifellos die beste Stromquelle für analytisch-elektrolytische Arbeiten in grösserem Umfange.

Nach A. Classen's Vorgange in der technischen Hochschule zu Aachen haben sich zahlreiche grössere Laboratorien, besonders auch solche der Blei- und Kupferhüttenwerke, Akkumulatoren in Verbindung mit einer zum Laden bestimmten Dynamomaschine beschafft und bewältigen damit eine erstaunliche Anzahl täglicher Analysen.

H. Nissenson und Rüst<sup>1)</sup> machten sehr werthvolle Mittheilungen über eine derartige Einrichtung in ihrer „Beschreibung des elektrolytischen Laboratoriums der Aktiengesellschaft zu Stolberg und in Westfalen“. Als Stromquelle dienen dort einige grössere Akkumulatoren, die mit einem zweipferdigen Lahmeyer-Dampfdynamo geladen werden. Nach den Methoden von Classen u. A. können dort täglich von zwei Chemikern und drei Gehülfen ausgeführt werden: 32 Blei- oder 32 Antimon- oder 16 Kupfer-, oder auch je 24 Nickel- oder Kobaltbestimmungen.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. analyt. Chemie 1893, S. 429 f.

Im Laboratorium der Mansfeldschen Kupferschieferbauenden Gewerkschaft zu Eisleben werden täglich sehr zahlreiche Kupferbestimmungen mit einer von Dr. G. Langbein & Co., Leipzig, gelieferten Einrichtung (Dynamo und Akkumulatoren) gemacht.

Verf. ist im Probirlaboratorium der Kgl. Bergakademie mit den Akkumulatoren der „Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke Akt.-Ges. vorm. W. A. Boese & Co., Berlin SO., Köpenickerstr. 154“ sehr zufrieden. Die genannte Firma besorgt auch das Laden für eine geringe Entschädigung.

Ueber die Benutzung der Akkumulatoren, die Messung und Regulierung der Stromstärke u. s. w. siehe Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, IV. Aufl.

#### Platinapparate und Stative.

a) Die zuerst im gewerkschaftlichen Laboratorium zu Eisleben benutzten Apparate sind: der für kleinere Kupfermengen bestimmte Platinblechcylinder (—Elektrode) und die dazu gehörige aus Platin-

Fig. 66.

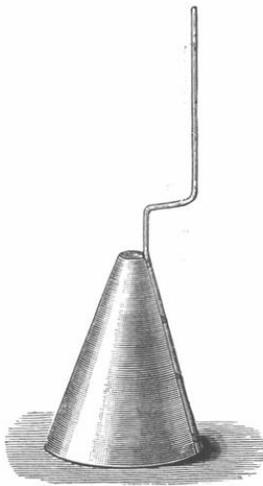
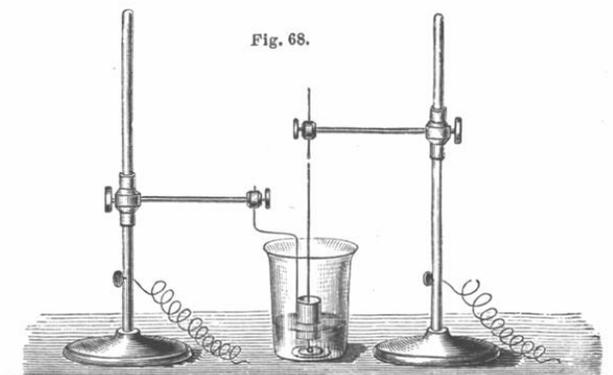


Fig. 67.

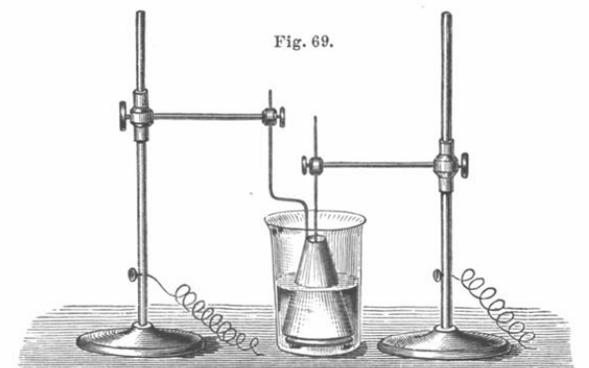


draht gefertigte + Elektrode (Fig. 68 S. 190); ferner der für kupferreiche Lösungen angewendete grössere geschlitzte Konus nebst + Elektrode (Fig. 66 und 67). Aus den Figuren 68 und 69 ist die Zusammenstellung des Apparates ersichtlich.

Nach Dr. A. Hase (ehemals Chemiker der Kgl. Geschützgiesserei Spandau) befestigt man beide Elektroden an einem Querarme, der in der Mitte durch Hartgummi oder ein dickes Stück Glasstab isolierend getheilt ist (von Paul Altmann, Berlin NW., zu beziehen).



Cylinder und Konus gestatten die Elektrolyse in Gegenwart ungelöster, auf dem Boden des Glases liegender Substanzen wie Gangart etc. und eignen sich deshalb besonders für die Kupferfällung aus der un-



trierten Lösung, die man durch Einkochen der Proben von gebranntem Kupferschiefer (oder anderen Erzen) mit Salpetersäure und Schwefelsäure und Behandeln des Rückstandes mit Wasser erhält.

b) Die aus dünnem Platinblech (mit ca. 10% Iridiumgehalt) geschlagene oder gedrückte Schale nach Classen (Fig. 70 und 71, Schale und + Elektrode in halber nat. Grösse), etwa 35 g schwer, Durchmesser

9 cm, 4,2 cm tief, 250 ccm Inhalt und die als + Elektrode dienende, an einem starken Platindrahte befestigte, vielfach durchlochte Platinscheibe von 4,5 cm Durchmesser. (Für die Ausfällung des Bleis als Superoxyd wird eine innen durch das Sandstrahlgebläse „mattirte“ Schale angewendet, an deren Oberfläche das  $PbO_2$  besser haftet als an der glatten der gewöhnlichen Schale.)

Die Schale wird auf den mit 3 Platinkontaktstiften versehenen Metallring des Stativs (Fig. 72) gestellt und die + Elektrode bei *e* festgeschraubt. Ring und Querarm sind an dem massiven Glasstabe *G* des Stativs befestigt; *n* und *p* sind die beiden Polschrauben.

Fig. 70.

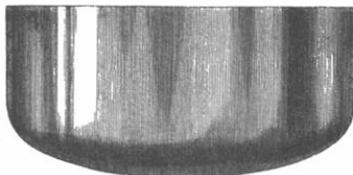
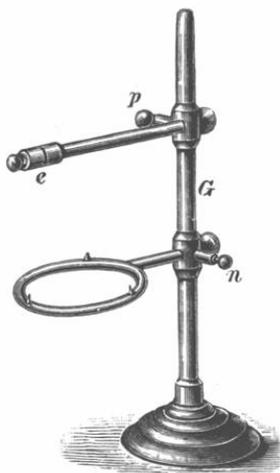


Fig. 71.



Fig. 72.

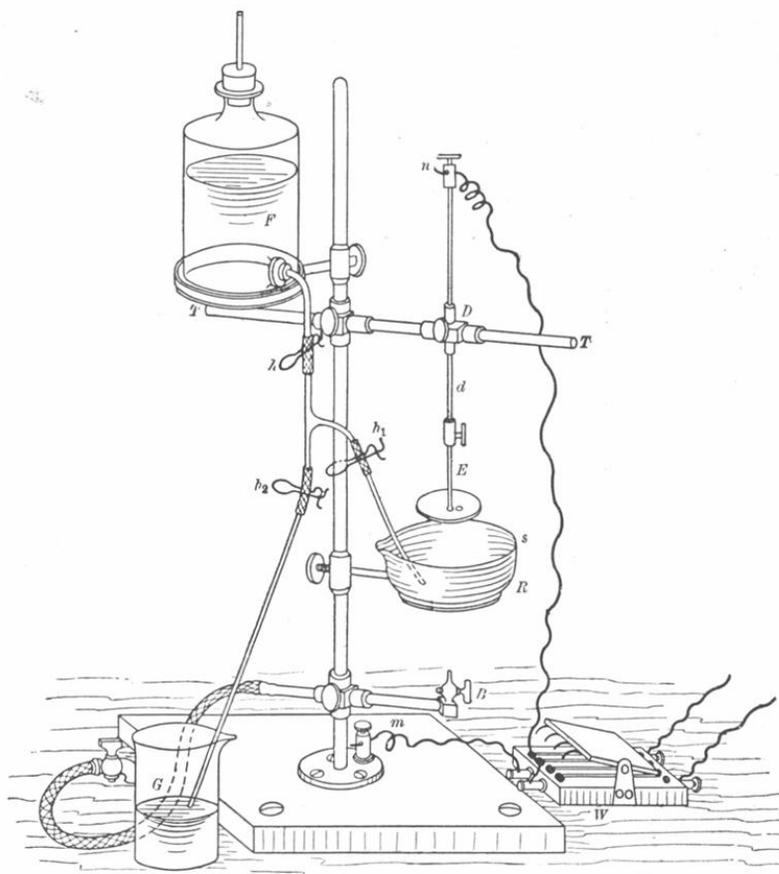


Diese Anordnung gestattet ein Erwärmen des Inhaltes der Schale durch einen darunter gestellten Bunsenbrenner mit kleiner Flamme; ein etwa 1 cm unter der Platinschale durch einen Dreifuss gehaltenes Schälchen aus dünner Asbestpappe bewirkt dabei eine gleichmässige Vertheilung der Wärmezufuhr.

Verluste durch Verspritzen von Flüssigkeit durch die aufsteigenden Gasbläschen werden bei Anwendung des Cylinders, des Konus und der

Classen'schen Schale durch Bedecken der betreffenden Gefässe mit den beiden Hälften eines durchgeschnittenen Uhrglases vermieden, deren Kanten man wegen der Drähte an den entsprechenden Stellen eingefleht hat (kleine Rundfeile und Terpentinöl).

Fig. 73.

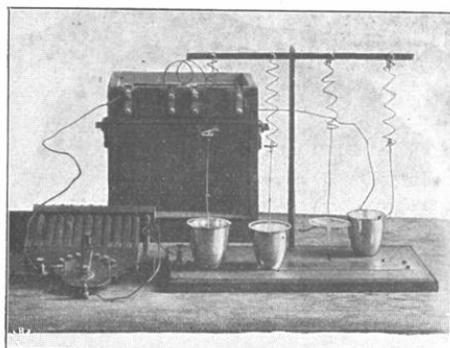


Recht praktisch ist das von v. Klobukow konstruierte Universalstativ (Fig. 73) für das Arbeiten mit der Classen'schen Schale.

c) Der Apparat von R. Finkener, bestehend aus einem 60—70 g schweren Platintiegel von 150 ccm Inhalt, 65 cm Höhe und 60 mm oberer Weite, der aus gewundenem Platindraht resp. Draht mit angeschmolzenem Blechstück hergestellten + Elektrode, die ein durchbohrtes

Uhrglas trägt und dem dazu gehörigen Stativ. Die Fig. 74 zeigt einen Akkumulator (2 Zellen in Celluloid), einen aus Neusilberdrähten bestehenden „Widerstand“ bis zu 5 Ohm und ein vom Verf. mit Vorliebe benutztes Stativ mit Schieferplatte und vergoldetem Kupferstreifen zur gleichzeitigen Ausführung von 4 Elektrolysen.

Fig. 74.



Die Apparate von Herpin und Riche (siehe Classen, Elektrolyse) sind durchaus brauchbar, werden aber weniger häufig angewendet; Riche benutzte schon das von Classen adoptirte Stativ mit starker Glasstange für seinen Apparat.

### Ausführung der Elektrolyse.

Die salpetersaure Lösung soll höchstens 10% Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 enthalten, wenn andere Metalle ausser Kupfer zugegen sind; für reine Kupferlösungen genügen 3%. Schwefelsaure Lösungen enthalten zweckmässig 3–5%  $H_2SO_4$  und 0,5% Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. Ohne Zusatz von etwas Salpetersäure fällt das Kupfer leicht schwammig aus, es haftet dann nicht fest an der Wandung des Konus, der Schale oder des Tiegels, wodurch beim Abspülen bez. Abspülen Verluste entstehen.

Bei der Analyse der meisten Kupferlegierungen erhält man nach der Abscheidung des Zinns und dem Eindampfen der salpetersauren Lösung mit Zusatz von Schwefelsäure zur Abscheidung des Bleis eine Sulfatlösung, die sich sowohl zur elektrolytischen Abscheidung des Kupfers, als auch zur späteren Ausfällung des Zinks oder Nickels eignet. Man vermeidet in diesen Fällen einen grösseren Zusatz von Salpetersäure, weil diese durch die Elektrolyse zum grössten Theil in

Ammoniumnitrat umgewandelt wird. Letzteres stört die elektrolytische Ausfällung des Nickels (aus der mit Ammoniak übersättigten Lösung) und verzögert auch die quantitative Ausfällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff aus der neutralisirten und stark verdünnten Lösung.

Mässiges Erwärmen der Kupferlösungen (auf ca. 30°) beschleunigt die Ausfällung sehr erheblich.

Der Abstand der Elektroden von einander betrage bei schwächeren Lösungen 5 mm, bei stärkeren 10 mm.

Bei Anwendung eines Stromes von 1—1,5 Ampère (für 100 qcm Kathodenfläche) und 2,2—2,7 Volt Spannung ist die quantitative Abscheidung von 1 g Kupfer in 6—7 Stunden beendet, bei geringerer Stromstärke verlangsamt sich die Abscheidung entsprechend. Man darf nie verabsäumen zu prüfen, ob die Ausfällung eine vollständige ist. Zu dem Zwecke verdünnt man die Lösung im Glase, der Schale oder dem Tiegel durch Zusatz von 10—20 ccm Wasser, mischt und lässt den Strom noch  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde einwirken. Hat sich nach dieser Zeit kein Hauch von Kupfer auf der vorher nicht benetzten Platinfläche abgeschieden, so ist die Ausfällung beendet; Spuren von Kupfer können trotzdem noch in der Lösung sein. Andernfalls wird diese Operation wiederholt, zuletzt werden auch wohl einige ccm mit der Pipette entnommen und im Reagensglase mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, wobei keine Braunfärbung eintreten darf.

Nach beendeter Abscheidung des Kupfers wird die saure Lösung aus dem Becherglase oder der Schale durch Einsetzen eines Hebers entfernt und durch reines Wasser ersetzt, bis Lackmuspapier nur noch schwach geröthet wird. Dann erst unterbricht man den Strom und nimmt den Apparat auseinander. Konus oder Cylinder werden schnell in ein grösseres Glas mit Wasser getaucht, herausgenommen, ein zweites Mal mit Wasser ab gespült, eine Minute auf Fliesspapier gestellt, in ein cylindrisches Gefäss mit absolutem Alkohol getaucht, wieder auf Fliesspapier gestellt und zuletzt 1—2 Minuten einige cm über einem erhitzten Blech oder einer Schale durch die aufsteigende, erhitzte Luft getrocknet. Nach 20—30 Minuten wird die Gewichtszunahme (Kupfer) auf der Wage ermittelt, der Konus in ein mit starker Salpetersäure gefülltes Glas gestellt, nach der Auflösung des Kupfers ab gespült und für eine neue Elektrolyse benutzt. Sein Gewicht wird von Zeit zu Zeit, etwa alle 14 Tage, kontrollirt.

Die Schale spült man nach dem Abnehmen vom Stativ schnell 3 mal mit je 10—20 ccm Wasser und dann 1 mal mit 10 ccm absolutem Alkohol aus und trocknet sie im Luftbade bei 90° oder auf einem kochenden Wasserbade. Wenn man das Auseinandernehmen sehr schnell, etwa in einer  $\frac{1}{4}$  Minute, bewirkt, kann man das Abhebern der Flüssig-

keit und die damit verbundene starke Verdünnung vermeiden, ohne dass sich mehr als einige Zehntel mg Kupfer wieder auflösen. Dies gilt besonders auch für die Benutzung des Tiegels. Man hat dann den Vortheil, z. B. die elektrolytische Abscheidung des Nickels aus der entkupferten Lösung ohne zeitraubendes Eindampfen ausführen zu können. Der Tiegel wird wie die Schale ausgespült, getrocknet und nach  $\frac{1}{2}$  Stunde gewogen; die an der + Elektrode haftende Flüssigkeit wird mit der Spritzflasche abgespült und der Hauptmenge hinzugefügt. Vor der Elektrolyse dürfen Cylinder und Konus nur am Draht, Schale und Tiegel nur an der Aussenfläche angefasst werden, weil sonst die von der Haut übertragene minimale Fettmenge die Abscheidung des Kupfers auf den berührten Platinflächen verzögert.

***Einfluss anderer Metalle und Metalloide*** auf die Kupferfällung.

In der Kupferlösung enthaltenes Zink, Nickel und Kobalt und kleinere Mengen von Eisen stören die Kupferausfällung nicht; viel Eisen wirkt durch auflösende Einwirkung des vorhandenen oder erst bei der Elektrolyse entstehenden Ferrisalzes auf bereits abgeschiedenes Kupfer nachtheilig. In diesem Falle verdünnt man die Lösung stark und elektrolysiert mit erhöhter Stromstärke; noch besser ist die Ausfällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff oder Natriumhyposulfit aus der schwefelsauren Lösung, Behandlung des Cu S mit Salpetersäure, bis der abgeschiedene Schwefel reingelb geworden, Filtriren und Elektrolysiren der reinen Kupferlösung.

Blei wird gewöhnlich vorher als Sulfat abgeschieden. Ist es in der salpetersauren Lösung enthalten, so scheidet es sich durch die Elektrolyse als dunkelbraunes, wasserhaltiges Bleisuperoxyd an der Anode ab. Beim Vorhandensein grösserer Bleimengen benutzt man die mattirte Platinschale als Anode und schlägt das Kupfer auf der Platinscheibe nieder. In Gegenwart von Schwefelsäure geht solche zum Theil in das Bleisuperoxyd.

Mangan giebt in Lösungen, die über 3%  $\text{HNO}_3$  enthalten, keine Fällung, sondern nur Violettfärbung durch Uebermangansäure; aus schwefelsauren Lösungen fällt es als dunkelbraunes, wasserhaltiges Dioxyd, das nur zum Theil an der Anode haftet und in grösserer Menge in Flocken in der Flüssigkeit schwebt.

Quecksilber geht in den Kupferniederschlag und wird zweckmässig durch Glühen oder Rösten der betreffenden Erzprobe etc. vor der Auflösung entfernt.

Silber und Wismuth scheiden sich mit dem Kupfer aus, ersteres zum Theil auch als Superoxyd an der Anode. Man fällt das Silber aus der Lösung durch eine nach der vorangegangenen Silberbestimmung genau berechnete Menge verdünnter Kochsalzlösung, filtrirt das Chlor-

silber ab und elektrolysiert. Das Silber bleibt als AgCl bei dem Ungelösten auf dem Filter, wenn das betreffende Erz zuerst mit Königswasser und dann mit Schwefelsäure behandelt worden war. Wismuth wird in dem Kupferniederschlage nachträglich nach dem S. 220 beschriebenen Verfahren bestimmt und in Abzug gebracht.

Zinn und nahezu alles vorhandene Antimon scheiden sich vorher ab, wenn die Probesubstanz zuerst mit Salpetersäure behandelt wurde. In Lösung befindliches Zinn bildet nach der Kupferausfällung einen grauen Ueberzug. Antimon und Arsen fallen zum kleineren Theil schon mit dem Kupfer, der grössere Theil scheidet sich erst nach Beendigung der Kupferfällung als schwarzer Ueberzug auf dem Fällkupfer aus. Spuren von As und Sb bilden eigenthümliche, schwarze, kommaähnliche Vertikalstriche auf dem Kupfer, bei viel As oder Sb schwimmen schliesslich auch schwarze Flocken davon in der Flüssigkeit.

Durch Arsen, Antimon oder beide verunreinigtes Fällkupfer wird häufig in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Beseitigung des grossen Ueberschusses von Salpetersäure eingedampft, mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak übersättigt und dann nach Parkes mit Cyankaliumlösung titriert (s. S. 204). Da jedoch grössere As- oder Sb-Mengen hierbei den Kupfergehalt zu hoch finden lassen, ist es besser, diese Verunreinigungen schon vorher zu beseitigen. Dies kann auf verschiedene Weise bewirkt werden: Ist nur Arsen zugegen, so werden nach A. H. Low 2 ccm einer Lösung von 2 g Schwefel in 10 ccm Brom zur salzsauren Lösung gesetzt, gekocht, starke Schwefelsäure hinzugefügt und zur Trockne eingedampft. Bei Gegenwart von Antimon wird die sehr concentrirte salzsaure Lösung nach Heath<sup>1)</sup> mit der Lösung von Schwefel in Brom zur Syrupskonsistenz eingedampft und nach einem weiteren Zusatze von 20 ccm reinem Brom so lange (bis fast auf 300° C.) weiter erhitzt, bis keine Dämpfe von Antimonbromür mehr entweichen. Dies Verfahren eignet sich besonders für sehr unreine Schwarzkupfersorten.

Arsen- und antimonhaltige Erze, Kupferspeisen etc. schmilzt man im sehr fein gepulverten Zustande, innig gemischt mit dem 6fachen Gewicht einer Mischung von gleichen Theilen Schwefel und wasserfreier Soda oder der 6fachen Menge entwässerten Natriumthiosulfats in einem bedeckten Porzellantiegel über einer kleinen Bunsenflamme, bis kein Schwefel mehr entweicht, extrahirt die erkaltete Schmelze mit kochendem Wasser, wäscht den Rückstand mit ausgekochtem, heissem und mit etwas Schwefelammonium versetztem Wasser aus, erwärmt ihn mit Salpetersäure, dampft mit Schwefelsäure ein u. s. w.

Antimon, Arsen und Zinn lassen sich auch durch Digeriren mit

---

<sup>1)</sup> Chemiker-Ztg. 1898, Rep. S. 3.

einer gelben Schwefelnatriumlösung aus dem unreinen  $\text{Cu S}$ -Niederschlage entfernen.

Die Behandlung der Erze, Kupfersteine etc. mit reinem und trockenem Chlor in der Kugelhöhre<sup>1)</sup> wobei S, As, Sb, Sn, Se, Te, Bi, auch etwas Zink und Eisen als Chloride in die Vorlage entweichen, wird in der Praxis nur selten vorgenommen, da es sich gewöhnlich nur um Einzelbestimmungen, nicht um ganze Analysen der Erze handelt.

Aus den vorstehenden Erörterungen ergibt sich die Nothwendigkeit, das Kupfer vor seiner Abscheidung durch die Elektrolyse von einer Anzahl dasselbe häufig begleitender Metalle u. s. w. auf rein chemischem Wege zu trennen.

### 3. Die Bestimmung des Kupfers als Sulfür ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) nach Heinrich Rose<sup>2)</sup>.

Diese sehr genaue Methode beruht in der Ausfällung des Kupfers als  $\text{Cu S}$  aus stark schwefelsaurer oder salzsaurer, eventl. erwärmter Lösung durch fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoff, Abfiltriren des sehr voluminösen, grünlichschwarzen Niederschlages, Auswaschen mit stark verdünntem und mit einem Tropfen Schwefelsäure angesäuertem Schwefelwasserstoff-Wasser, Trocknen, Veraschen des Filters im Rose'schen Tiegel, Hinzufügen des  $\text{Cu S}$  und einiger deg Schwefel, gelindes, dann sehr starkes Erhitzen (20—30 Minuten) in einem Strome von reinem und trockenem Wasserstoff, Erkaltenlassen im Wasserstoffstrome und Wägen des grauschwarzen, krystallinischen  $\text{Cu}_2\text{S}$  mit 79,849 % Kupfer.

Nach Hampe soll das Gewicht des  $\text{Cu}_2\text{S}$  nicht über 0,2—0,3 g betragen, da grössere Mengen von  $\text{Cu S}$  sich nicht in die konstante Verbindung  $\text{Cu}_2\text{S}$  überführen lassen. Nach den Erfahrungen des Verf. lässt sich 1 g Kupfer in reines  $\text{Cu}_2\text{S}$  überführen, wenn nur stark genug (z. B. mit einem Muencke-Brenner) im Wasserstoffstrome geglüht wird.

Die Methode ist besonders brauchbar für die Abscheidung des Kupfers aus Lösungen, welche keine ebenfalls aus starksaurer Lösung fällbaren Metalle (Pb, Bi, Cd, Ag, Sn, Sb) enthalten und ermöglicht eine Trennung des Kupfers von Zink, Nickel und Kobalt, Mangan und Eisen.

In den Niederschlag gegangenes Quecksilber und Arsen verflüchtigen sich beim Glühen im Wasserstoffstrome. Viel Arsen erfordert wiederholtes Glühen mit Schwefelzusatz.

<sup>1)</sup> Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. 2, S. 493 und 494.

<sup>2)</sup> H. Rose, Handbuch d. analyt. Chemie, VI. Aufl. von R. Finkener, S. 173; Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. I, S. 186 und 187.

Ausführung. Die verdünnte Lösung muss stark sauer sein, um Mitfallen von Zink zu verhindern, 500 ccm Flüssigkeit enthalten zweckmässig 75—100 ccm der gewöhnlichen 25 %-igen Salzsäure oder 10 ccm  $H_2SO_4$ . Man erwärmt das mit einem Uhrglase bedeckte Becherglas im Wasserbade, bis die Lösung ca.  $70^0$  angenommen hat, und leitet  $H_2S$  im flotten Strome ein bis zur vollständigen Fällung. Zum Auswaschen auf dem Filter dient mit  $H_2SO_4$  angesäuertes, sehr verdünntes Schwefelwasserstoffwasser; ein Rückhalt von Salzsäure in dem Niederschlage kann bei dem späteren Erhitzen einen Verlust durch Verflüchtigung von Chlorkupfer verursachen.

Da das Verfahren zeitraubend und umständlich ist, wird es selten bei technischen Untersuchungen angewendet; die Fällung des Kupfers durch Natriumthiosulfat (siehe 4) und Ueberführung des  $CuS$  in  $CuO$  gelingt schneller und ist hinreichend genau.

#### 4. Die Fällung des Kupfers durch Natriumthiosulfat.

Eine wässrige Lösung von Natriumthiosulfat (unterschwefligsaurem Natron,  $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ ) wurde zuerst von G. Vortmann<sup>1)</sup> und A. Orłowski<sup>2)</sup> als Ersatz für Schwefelwasserstoff bei qualitativen Analysen, späterhin auch zur quantitativen Abscheidung des Kupfers empfohlen, das nach Vortmann und Orłowski schliesslich als  $Cu_2S$  zu wägen war. Vortmann empfahl dies Verfahren auch zur Trennung des Kupfers vom Cadmium, das aus saurer Lösung nicht durch  $Na_2S_2O_3$  gefällt wird. H. Nissenson und B. Neumann<sup>3)</sup> haben diese Methode abgeändert und erheblich vereinfacht, indem sie das  $CuS$  durch Rösten im Porzellantiegel in reines, wägbares Kupferoxyd überführen. Dies modificirte Verfahren ist durchaus empfehlenswerth und in vielen technischen Laboratorien eingeführt.

Nissenson und Neumann analysiren Kupfersteine und Kupferbleisteine, die ausser Kupfer, Blei und Schwefel viel Eisen, häufig auch Zink und Arsen enthalten, in folgender Weise: 1 g der feingepulverten Probe wird im Erlenmeyerkolben auf dem Sandbade in 7—10 ccm  $HNO_3$  (1,4 spec. Gew.) gelöst, die Lösung nach Zusatz von 10 ccm destillirter  $H_2SO_4$  bis zum Auftreten weisser Dämpfe von  $H_2SO_4$  eingekocht, der erkaltete Rückstand mit Wasser aufgenommen, Silber durch einige Tropfen Salzsäure gefällt, abgekühlt, Bleisulfat, Kieselsäure und Chlorsilber auf einem Filter gesammelt und mit Wasser,

<sup>1)</sup> Ztschr. f. analyt. Chemie 1881, S. 416.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. analyt. Chemie 1882, S. 215.

<sup>3)</sup> Chemiker-Ztg. 1895, S. 1591 und 1592.

dem 1%  $H_2SO_4$  zugesetzt worden ist, zuletzt einmal mit reinem Wasser ausgewaschen. Die Weiterbehandlung des unreinen Bleisulfats siehe unter „Blei“ S. 252. Das Filtrat wird in einer geräumigen, halbkugelförmigen Porzellanschale mit ca. 5 g Natriumthiosulfat versetzt, gekocht, bis das Schwefelkupfer sich zusammengeballt hat, sofort filtrirt und mit kochendem Wasser schnell ausgewaschen, Filter mit Niederschlag in einen geräumigen Porzellantiegel gebracht, auf dem Sandbade getrocknet und dann in die glühende Muffel gestellt. Hier verascht das Filter,  $CuS$  geht allmählich in  $CuO$  über, vorübergehend entstandenes Kupfersulfat verliert beim stärkeren Glühen seine Schwefelsäure vollständig. Der Tiegel wird nach der ersten Wägung nochmals stark bei reichlichem Luftzutritte geglüht u. s. f. bis zum konstanten Gewicht. Mit dem Schwefelkupfer gefällte kleine Mengen von Zinn, Arsen und Antimon verflüchtigen sich vollständig beim Rösten des  $CuS$  in der Muffel. Die von Nissenson und Neumann nach ihrem modificirten Verfahren erhaltenen Resultate stimmen mit den durch Elektrolyse erhaltenen vorzüglich überein.

In der Probesubstanz enthaltenes Zinn und Antimon scheiden sich zum grössten Theil schon bei dem Kochen mit Salpetersäure ab und finden sich hinterher beim Bleisulfat; was davon in Lösung gegangen, wird nur zum kleinen Theil mit dem durch kurzes Kochen gefällten  $CuS$  abgeschieden und verflüchtigt sich (mit  $As$ ) beim Glühen in der Muffel.

##### 5. Die Fällung des Kupfers als Rhodanür ( $Cu_2(CNS)_2$ ) nach Rivot.

Neutrale oder annähernd neutrale Lösungen von Cuprosalzen geben beim Zusatze von in Wasser gelöstem Kalium- oder Ammoniumrhodanid in hinreichender Menge einen weissen Niederschlag (mit einem Stich ins Violette) von Kupferrhodanür, der sich nach einigen Stunden quantitativ abscheidet. In Lösung befindliches Zink, Kadmium, Eisen, Nickel, Kobalt, Wismuth, Zinn, Arsen und Antimon werden nicht gefällt, ein Umstand, der Hampe<sup>1)</sup> zur Ausarbeitung einer hierauf beruhenden Methode der Garkupferanalyse von grosser praktischer Bedeutung Veranlassung gab. Das Kupferrhodanür ist in einem Ueberschusse des Fällungsmittels in erheblicher Menge löslich, reines Wasser löst nur wenig davon.

Ausführung. Die concentrirte salpetersaure oder schwefelsaure Auflösung eines Erzes, Hüttenproduktes oder einer Legirung (Messing, Tombak, Neusilber, Legirung der Nickelscheidemünzen, Kupfernicket u. s. w.), aus der Blei und Silber bereits abgeschieden ist, wird mit Natronlauge

<sup>1)</sup> Chemiker-Ztg. 1893, S. 1691 u. f.

bis zur schwachen, bleibenden Trübung neutralisirt, mit einer gesättigten wässrigen Lösung von schwefliger Säure (30—50 ccm für 0,5 g Cu ausreichend) versetzt, auf ca. 40° C. erwärmt und mittels einer allmählich zugesetzten Lösung von Rhodankalium von bekanntem Gehalte gefällt. 1 ccm einer solchen Lösung, die 76,5 g KCNS in 1 Liter enthält, kann 0,05 g Kupfer fällen. Wegen der Löslichkeit des Kupferrhodanürs im Fällungsmittel wird ein möglichst geringer Ueberschuss davon angewendet. Nach etwa 4 Stunden wird der Niederschlag auf einem sehr dichten Filter<sup>1)</sup> gesammelt und mit der eben nöthigen Menge Wasser ausgewaschen. Hatte man das Filter (nach dem Trocknen bei 100—105° C.) gewogen, so kann das Gewicht des Rhodanürs durch vierstündiges Trocknen im Luftbade (bei 100—105°) ermittelt werden. Schneller ist die Umwandlung des Rhodanürs in Sulfür ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) auszuführen. Zu diesem Zwecke wird Filter mit Inhalt schnell getrocknet, das Filter im Rose'schen Tiegel verascht, das Rhodanür zugefügt, geglüht, nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen Schwefel versetzt und im Wasserstoffstrome allmählich zum Glühen erhitzt, 15 Minuten im starken Glühen erhalten und im Wasserstoffstrome abgekühlt.

Bei Gegenwart von viel Eisen (z. B. in einer Auflösung von Kupferkies) entsteht beim Zusatze von Kaliumrhodanid zunächst eine dunkelblutrothe Färbung von Eisenrhodanid, die durch die Einwirkung der schwefligen Säure allmählich verschwindet.

Die vorher erwähnten Metalle können aus dem Filtrate bestimmt werden, indem man zunächst eindampft, den kleinen Ueberschuss von Rhodankalium durch Erhitzen mit Salpetersäure zerstört und sie dann nach bekannten analytischen Methoden abscheidet. Zink z. B. fällt man durch Uebersättigen der verdünnten Lösung mit Natriumkarbonat und Kochen als basisches Karbonat aus (Messinganalyse).

Nickel und Kobalt fällt man durch Natronlauge, Kochen mit Zusatz von Bromwasser als Sesquioxyde, wäscht kurze Zeit aus, löst die Oxyde in heisser, verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von wässriger schwefliger Säure, dampft ein, übersättigt mit Ammoniak und fällt beide Metalle elektrolytisch in der Schale, dem Tiegel oder auf dem Konus (Analyse der Reichsnickelmünzen, die 75% Cu und 25% Ni enthalten sollen).

Handelt es sich um Neusilber (Cu, Zn, Ni), so wird nach dem Eindampfen mit überschüssiger Schwefelsäure das Zink aus der sehr verdünnten

---

<sup>1)</sup> Gute Filtrirpapiere liefern Schleicher und Schüll in Düren und Max Dreverhoff in Dresden. Diese Firmen bringen auch seit Jahren nach dem Verfahren von R. Finkener mit verdünnter Salzsäure und Flusssäure behandelte, aschenfreie Filter von sehr guter Beschaffenheit in den Handel.

(ca. 500 ccm), ganz schwach mineralsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, nach 12 Stunden das Zn S abfiltrirt, mit verdünntem H<sub>2</sub>S-Wasser, dem etwas (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt worden, ausgewaschen, getrocknet und nach dem Glühen mit Schwefelzusatz im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome als Zn S gewogen. Aus dem eingedampften Filtrate vom Zn S-Niederschlage bestimmt man Ni + Co elektrolytisch.

Wegen der langsamen, quantitativen Abscheidung des Rhodanürs und seiner nicht unerheblichen Löslichkeit in Wasser bez. der Lösung des Fällungsmittels wird die Rhodanürmethode weniger häufig als die vorgeschriebenen gewichtsanalytischen Methoden angewendet.

## Maassanalytische Methoden.

Von den sehr zahlreichen Methoden sollen hier nur diejenigen besprochen werden, welche vielfach in der Praxis eingebürgert sind.

### 1. Titration mit Zinnchlorür nach F. Weyl<sup>1)</sup>.

Das Verfahren beruht auf der Reduktion des Kupferchlorids zu Chlorür durch Zinnchlorür in der Siedehitze. Man versetzt die heisse, salzsaure, von oxydirenden und reducirenden Agentien vollkommen freie, intensiv grüne Kupferchloridlösung so lange mit einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür, bis die Grünfärbung vollständig verschwunden ist. Ein Tropfen concentrirter Sublimatlösung soll in der fertigtitrirten Lösung eine ganz schwache Trübung von Kalomel (Quecksilberchlorür) hervorrufen.

Die Endreaktion fällt also mit der vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit zusammen und ist natürlich nur bei gutem Lichte scharf zu erkennen. Balling<sup>2)</sup> hat sich sehr eingehend mit dieser Methode beschäftigt und keine grösseren Differenzen als 0,1–0,2 % gegenüber der besten gewichtsanalytischen Methoden erhalten.

Ausführung. Die Zinnchlorürlösung wird durch Auflösen von 6 g reinem Zinn oder der entsprechenden Menge von frisch hergestelltem, käuflichem Zinnchlorür in 200 ccm reiner 25%-iger Salzsäure und Verdünnen der erkalteten Lösung mit ausgekochtem Wasser zu 1 Liter

<sup>1)</sup> Ztschr. f. analyt. Chemie, Bd. 9, S. 297.

<sup>2)</sup> Die Probirkunde von Carl M. A. Balling, Braunschweig 1879, S. 265 u. f. — Dasselbst (S. 270 u. f.) finden sich auch Tabellen zur Berechnung der Kupfergehalte.

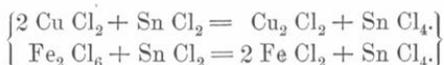
bereitet und (in Quantitäten von 3 Litern oder mehr) in einer Standflasche aufbewahrt, in welche für die ausfliessende Lösung Kohlensäure eintritt, die sich in einem kleinen, direkt mit der Flasche verbundenen Kohlensäureentwickler erzeugt (Abbildg. siehe Fresenius, quant. Analyse, VI. Aufl. Bd. 1, S. 290). Man benutzt diese Zinnchlorürlösung auch vielfach zur Titration des Eisens in Chloridlösungen.

Zur Herstellung der Kupferlösung von bekanntem Gehalt wägt man genau 7,867 g frisch hergestellten Kupfervitriol (kleine, zwischen Fliesspapier abgepresste Krystalle) ab und löst sie in Wasser zu 0,5 Liter. Hierin sind dann genau 2 g Kupfer enthalten. Statt dessen kann man auch 2 g elektrolytisches Kupfer in 8 ccm  $\text{HNO}_3$  von 1,4 spec. Gew. lösen, mit 2 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur vollständigen Austreibung der  $\text{HNO}_3$  eindampfen und den Rückstand mit Wasser zum halben Liter lösen.

Man bringt zur Titerstellung der Zinnchlorürlösung 25 ccm der Kupferlösung (enthaltend 0,1 g Kupfer) in einen 200 ccm haltenden Kolben, versetzt mit 5 ccm reiner, rauchender Salzsäure, erhitzt zum Sieden und lässt so lange Zinnlösung aus der kurz vorher aus der Standflasche gefüllten Bürette einfließen, bis die Grünfärbung der im Sieden erhaltenen Flüssigkeit vollständig verschwunden ist. Bei einem neuen Zusatze von 5 ccm starker Salzsäure etwa eintretende grünliche Färbung wird durch einen oder einige Tropfen der Zinnchlorürlösung beseitigt. Der Titer der Zinnchlorürlösung ist häufig, etwa alle 8 Tage, mittelst der zu diesem Zwecke in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrten Kupferlösung zu kontrolliren.

Den Kupfergehalt in Erzen bestimmt man, indem man (je nach dem Gehalt) 2—5 g des sehr feinen Pulvers im Kolben mit Königswasser kocht und mit Schwefelsäure bis nahezu zur Trockne eindampft. Beim Aufnehmen mit Wasser und Filtriren bleiben Kieselsäure resp. unzersetzte Gangart, Bleisulfat und Chlorsilber auf dem Filter; das Filtrat wird zu 250 ccm verdünnt, 25 ccm davon in einer Kochflache mit 5 ccm reiner und rauchender Salzsäure versetzt und genau wie bei der Titerstellung verfahren.

Bei Anwesenheit von Eisen, das fast immer zugegen, ist die mit Salzsäure versetzte Lösung gelbgrün gefärbt und der Verbrauch an Zinnchlorür dem Kupfer- und Eisengehalte entsprechend. Zur Ermittlung des Eisengehaltes wird eine besondere Portion von 25 ccm der Sulfatlösung mit Zinkgranalien erwärmt, vom abgeschiedenen Kupfer in ein Becherglas abgegossen, das Kupfer durch Dekantiren mit Wasser gewaschen und die vereinigten, eisenhaltigen Lösungen nach dem Abkühlen mit Kaliumpermanganat titirt. 56 Thl. Eisen verbrauchen ebensoviel Zinnchlorür wie 63,4 Th. Kupfer.



Besser ist es, das abgeschiedene Kupfer mit dem Reste der (bleifreien) Zinkgranalien bis zur völligen Auflösung der letzteren mit verdünnter Schwefelsäure zu erwärmen, zu dekantiren, eine hinreichende Menge Salpetersäure dem Kupfer zuzufügen, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abzdampfen und den von Salpetersäure befreiten Rückstand nach dem Lösen in wenig Wasser und Zusatz von Salzsäure wie oben zu titiren. In der Lösung befindliche Antimonsäure (Chlorid) wird durch Zinnchlorür zu Antimonchlorür reducirt und dadurch der Kupfergehalt zu hoch gefunden. Dieser Fehler lässt sich dadurch beseitigen, dass man die titrirte Lösung 12—24 Stunden in einer offenen Schale stehen lässt (wobei das Kupferchlorür vollständig in Chlorid übergeht, das Antimonchlorür aber unverändert bleibt) und dann nochmals titirt. Aus der zweiten Titration ergibt sich dann der richtige Kupfergehalt.

Arsen beeinträchtigt die Probe nicht. Nickel und Kobalt müssen vorher beseitigt werden, am einfachsten, indem man das Kupfer durch Natriumthiosulfat (S. 204) fällt, das Sulfid mit Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt und die mit Salzsäure versetzte, schwefelsaure Lösung titirt.

Die Methode wird häufig angewendet, namentlich dort, wo die Zinnchlorürlösung auch zur Titration von Eisenlösungen benutzt wird.

#### Abänderung des Weyl'schen Verfahrens von Etard und Lebeau<sup>1)</sup>.

Eine mit concentrirter, wässriger Bromwasserstoffsäure<sup>2)</sup> versetzte Lösung von Kupferchlorid ist in der Siedehitze tief-dunkelviolet, ähnlich einer concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat gefärbt, diese Färbung bleibt beim Zusatze von Zinnchlorürlösung nahezu unverändert intensiv bis zum Reaktionsende, bei dessen Eintritt die Lösung plötzlich entfärbt wird.

Etard und Lebeau empfehlen, die Kupferchloridlösung mit concentrirter  $\text{H Br}$ -Lösung zu versetzen und mit einer Lösung von  $\text{Sn Cl}_2$  in wässriger  $\text{H Br}$ -Säure zu titiren.

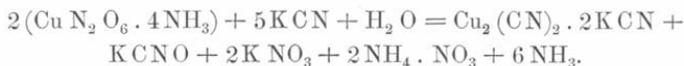
Mit der ziemlich kostspieligen concentrirten Bromwasserstoffsäure ist sehr vorsichtig umzugehen, sie ätzt sehr stark.

<sup>1)</sup> Chemiker Ztg. 1890 Rep., S. 85. — Berg- und Hüttenm. Ztg. 1890, S. 171, 259; 1891, S. 28.

<sup>2)</sup> Von E. Merck, Darmstadt, oder C. A. F. Kahlbaum, Berlin SO. Schlesische Str., zu beziehen.

## 2. Parkes' Cyankaliummethode<sup>1)</sup>.

Diese Reduktionsmethode beruht auf der Entfärbung blauer, ammoniakalischer Kupferoxydlösungen durch Cyankalium unter Bildung des farblos löslichen Kaliumkupfercyanürs:



Die Cyankaliumlösung wird durch Auflösen von 20 g möglichst reinem, käuflichem Cyankalium (98%<sub>0</sub>-ig) zu 1 Liter hergestellt, ihr Titer mit 100 ccm einer mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak versetzten Kupferoxydlösung ermittelt, die zweckmässig 0,1 g Kupfer enthält. Durch Auflösen von 1 g elektrolytischem Kupfer in 10 ccm HNO<sub>3</sub> von 1,2 spec. Gew., Einbringen in einen Literkolben, Versetzen mit Ammoniak und einer wässrigen Lösung des käuflichen Ammoniumkarbonats (1:10) und Auffüllen zur Marke erhält man eine geeignete Kupferlösung. Man lässt in die in einer Porzellanschale befindliche Kupferlösung von Zimmertemperatur unter flottem Umrühren so lange Cyankaliumlösung aus der Bürette einfließen, bis die Flüssigkeit nur noch einen schwachen violetten Schein besitzt; nach 1—2 Minuten tritt dann vollkommene Entfärbung ein.

Brauchbare Resultate erhält man nur, wenn bei allen Titrationen unter gleichen Verhältnissen in Bezug auf den Gehalt an Kupfer, Ammoniak und Ammoniumsalzen bei Zimmertemperatur gearbeitet wird!

Nickel und Kobalt dürfen wegen der Färbung ihrer ammoniakalischen Lösungen nicht zugegen sein, Mangan ist vorher (durch Erwärmen der ammoniakalischen Lösung nach Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd) abzuscheiden, Zink in grösserer Menge erhöht den Cyankaliumverbrauch bedeutend und macht die Probe unbrauchbar, Arsen und Antimon dürfen nur in geringer Menge (etwa bis 0,5%<sub>0</sub>) vorhanden sein, Blei und Silber sind vorher abzuscheiden.

Ausführung. Man benutzt die Methode hauptsächlich zur Bestimmung des Kupfergehaltes in Erzen, Kupfersteinen und unreinem Fällkupfer.

Von einer Kupferkieslösung z. B., welche hauptsächlich die Sulfate von Kupfer und Eisen enthält (hergestellt nach 1., Schwedische Probe S. 182) entnimmt man eine 1 g Substanz entsprechende Menge, verdünnt sie in einem bauchigen Kolben auf 200 ccm, versetzt mit 30 ccm starken Ammoniaks, schwenkt den Kolben um und erhitzt ihn auf dem Sand-

<sup>1)</sup> Balling, Probirkunde, 1879, S. 274; dort auch Tabellen zur Gehaltsberechnung.

bade bis zum Zusammenballen des voluminösen Niederschlags von Eisenhydroxyd. Dann filtrirt man in einen  $\frac{1}{2}$  Literkolben, wäscht kurze Zeit mit kaltem Wasser aus, löst den Filterinhalt in möglichst wenig heisser, verdünnter Schwefelsäure, verdünnt die Lösung in einem Becherglase, fällt wieder mit ca. 30 ccm Ammoniak und bringt das deutlich blau gefärbte Filtrat ebenfalls in den Messkolben. Selbst nach dieser zweiten Fällung mit Ammoniak hält das Eisenhydroxyd noch Kupferoxyd zurück. Der Messkolben wird durch Eintauchen in kaltes Wasser gekühlt, bis der Inhalt Zimmertemperatur angenommen hat, nach dem Zusatze von Ammoniumkarbonatlösung (30 ccm der Lösung 1:10) zur Marke aufgefüllt und die Lösung gut durchgemischt. (Man benutze wegen des schnelleren Durchmischens der Flüssigkeit beim wiederholten Umkippen des verschlossenen Messkolbens nur solche, deren Marke unten am Halse, dicht über der Bauchung angebracht ist). Zur Titration werden 100 ccm mit der Pipette entnommen, in eine Porzellanschale gebracht und wie bei der Titerstellung (siehe oben) verfahren.

Vergleicht man das Resultat dieser Bestimmung mit dem aus der schwedischen Probe oder der elektrolytischen Bestimmung erhaltenen, so ergibt sich (wenn das Erz keinen hohen Zinkgehalt besitzt) stets ein zu niedriges Resultat, weil eben das zweimal gefällte Eisenhydroxyd noch Kupferoxyd zurückhält. Aus diesem Grunde fällt man besser aus eisenreichen Lösungen (von Kupferkies, kupferarmem und eisenreichem Kupferstein etc.) zunächst das Kupfer als Metall durch Eisen oder Zink (siehe schwedische Probe) oder als Schwefelkupfer (siehe Sulfurprobe) aus, löst in Salpetersäure, verdünnt, übersättigt mit Ammoniak, filtrirt, wenn nöthig, und titirt dann erst die alles Kupfer enthaltende Lösung. Hatte man mit  $H_2S$  oder mit  $Na_2S_2O_3$  gefällt, so wird man es vorziehen, das Sulfid durch Rösten (S. 199) in wägbares Kupferoxyd überzuführen. Eisenarme Kupfererze (Malachit, Lasur, Phosphate) und Kupfersteine, auch durch wenig Arsen oder Antimon verunreinigte Fällkupfer geben, nach dieser Methode probirt, gute Resultate.

#### Steinbeck's modificirte Parkes-Methode<sup>1)</sup>.

Dies seinerzeit von der Mansfeldschen Gewerkschaft in erster Linie prämiirte Verfahren ist speciell für die Gehaltsbestimmungen der Kupferschiefer und ähnlicher, bleifreier Erze bestimmt.

5 g feingepulverter Kupferschiefer (bituminöse Erze werden vorher im Porzellantiegel geröstet) werden im Kolben mit 40—50 ccm Salzsäure (1,16 spec. Gew.) übergossen und erwärmt, wobei sich der vorhandene kohlen saure Kalk auflöst und wenig Schwefelwasserstoff entweicht. Dann

<sup>1)</sup> Ztschr. f. analyt. Chemie, Bd. 8, S. 9.

werden 6 ccm verdünnte Salpetersäure (gleiche Theile Säure von 1,2 spec. Gew. und Wasser) zugesetzt, der Kolben  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Sandbade erwärmt und schliesslich 15 Minuten gekocht. Die heisse, verdünnte Lösung wird (zur Ausfällung des Kupfers nach dem Verfahren von Mohr) in ein ca. 400 ccm fassendes Becherglas filtrirt, in dem ein Stäbchen von bleifreiem Zink auf einem Streifen Platinblech steht. Nach  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunde ist die Ausfällung beendet (Prüfung einer herausgenommenen Probe mit  $H_2S$ ) und das Zink aufgelöst. Durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser und Dekantiren wird das Fällkupfer gereinigt, aus dem Waschwasser abgesetzte kleine Kupfermengen hinzugethan, je nach der Menge in 8—16 ccm der oben erwähnten, verdünnten Salpetersäure in der Wärme gelöst, die Lösung abgekühlt, mit 40 ccm verdünntem Ammoniak (aus 2 Vol. Wasser und 1 Vol. Ammoniak von 0,93 spec. Gew.) übersättigt und die blaue Lösung mit einer Cyankaliumlösung titrirt, von der 1 ccm = 0,005 g Kupfer entspricht.

Ueber den Werth der Cyankaliummethode sind die Urtheile der Praktiker sehr verschieden; als Betriebsprobe ist sie durchaus geeignet, im Erzhandel ist sie durch die elektrolytische Kupferbestimmung und die Sulfürprobe fast gänzlich verdrängt worden.

### 3. Titration mit Rhodanammonium nach Volhard<sup>1)</sup>.

Die sehr brauchbare Methode besteht in der Ausfällung des Kupfers aus einer nahezu neutralen, heissen und mit  $SO_2$  gesättigten Lösung als Rhodanür (siehe auch S. 199) durch einen geringen Ueberschuss einer (abgemessenen) Rhodanammoniumlösung von bekanntem Gehalte und dem Zurücktitriren des Ueberschusses des Fällungsmittels in der Kälte und nach Zusatz von Ferrisulfat und Salpetersäure mit einer Silbernitratlösung.

Silber, Quecksilber, Chlor, Brom, Jod und Cyan dürfen nicht vorhanden sein und werden vorher abgeschieden bzw. ausgetrieben.

Ausführung. Die betreffende salpetersaure oder schwefelsaure Lösung wird annähernd mit chlorfreiem Natriumcarbonat oder Aetznatron neutralisirt, für etwa 0,5 g Cu ca. 50 ccm gesättigte, wässrige schweflige Säure zugesetzt, zum Sieden erhitzt und mit einem Ueberschusse einer auf Silber gestellten Rhodanammoniumlösung gefällt. (Da 108 Theile Silber ebenso viel  $NH_4 CNS$  zur Fällung brauchen wie 63,4 Thl. Kupfer, ist der Silbertiter mit  $\frac{63,4}{108} = 0,587$  zu multipliciren.)

<sup>1)</sup> Cl. Winkler, Praktische Uebungen in der Maassanalyse, Freiberg 1888, S. 119 und 120.

Bei diesen Operationen wurde zweckmässig ein  $\frac{1}{2}$  Literkolben benutzt, andernfalls spült man die gesammte Flüssigkeit nach der Abkühlung auf Zimmertemperatur in einen solchen, verdünnt bis zur Marke, mischt, lässt kurze Zeit stehen und filtrirt einige hundert ccm durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Becherglas ab.

100 ccm des Filtrats werden darauf mit 5 ccm kaltgesättigter Eisenalaunlösung und einigen Tropfen reiner Salpetersäure versetzt und bis zum Verschwinden der Eisenrhodanidfärbung mit auf Rhodan ammoniumlösung gestellter Silbernitratlösung titrirt. Hieraus ergibt sich die zur Fällung des Kupfers gebrauchte Menge  $\text{NH}_4 \text{CNS}$  und der Kupfergehalt der Probesubstanz.

In Schwarzkupfer, Legirungen, Kupfersteinen und Erzen von annähernd bekanntem Kupfergehalt lässt sich dieser in kurzer Zeit und einer für technische Zwecke hinreichenden Genauigkeit bestimmen. Der durch die Vernachlässigung des Volumens des festen Kupferrhodanürs entstehende Fehler ist ohne Einfluss auf das Resultat; das feste Rhodanür hat nach Hampe das spec. Gew. 2,999.

#### 4. Die von Low (Denver) abgeänderte de Haen'sche Jodidmethode<sup>1)</sup>.

Die in Deutschland wenig übliche Methode von de Haen<sup>2)</sup> wird in der von Low, einem in den Vereinigten Staaten sehr angesehenen Handelschemiker, empfohlenen Modifikation, dort namentlich im Erzhandel viel angewendet; Low stellt diese Methode in Bezug auf Genauigkeit und Schnelligkeit der Ausführung über die elektrolytische!

Ausführung. Zur Titerstellung der durch Auflösen von 38 g reinem Natriumthiosulfat zu 1 Liter bereiteten Lösung werden 0,2 g chemisch reines Kupfer in einem 250 ccm fassenden Kolben in 4 ccm konzentrierter Salpetersäure gelöst, die Lösung unter Vermeidung von Ueberhitzen auf 1—2 ccm eingeengt, 5 ccm Wasser zugesetzt, mit 5 ccm starkem Ammoniak übersättigt und 1 Minute gekocht. Das Kochen ist unerlässlich, weil sich die Flüssigkeit sonst späterhin gegen Jodkalium so verhält, als ob sie freie Salpetersäure enthielte!

Man setzt dann 6 ccm Eisessigsäure und darauf 40 ccm kaltes Wasser zu, kühlt vollständig ab, trägt 3 g Jodkalium ein und schwenkt den Kolben bis zur Auflösung des KJ um.

<sup>1)</sup> Engin. and Mining Journal, 9. Februar 1895. — Berg- und Hüttenm. Ztg. 1895, S. 174.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. und Pharm. 91. S. 237. — Fresenius, quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. 1, S. 335 und 336.

Die Umsetzung (Ausfällung von Kupferjodür und Abscheidung von Jod) geht nach folgender Gleichung vor sich:



Zu der durch freies Jod braun gefärbten Flüssigkeit lässt man so lange von der Thiosulfatlösung aus der Bürette hinzufließen, bis die Färbung weingelb geworden, dann wird Stärkelösung bis zur deutlichen Blaufärbung zugesetzt und unter Umschwenken bis zum Verschwinden der Jodamylfärbung titriert. Jod und Natriumthiosulfat geben Natriumtetrathionat und Jodnatrium:



Die Stärkelösung wird alle zwei Tage frisch hergestellt, indem man 0,5 g Stärke mit  $\frac{1}{4}$  Liter kaltem Wasser verrührt und bis zum Sieden erhitzt; die aus ganz reinem Thiosulfat durch Auflösen in reinem und luftfreiem Wasser bereitete Lösung hält sich einen Monat unverändert (vgl. Bd. I S. 113).

Erze werden nach Low in folgender Weise behandelt: 1 g des sehr fein geriebenen Pulvers wird in einem 250 ccm fassenden Kolben mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure übergossen und damit fast bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Zusatz von 10 ccm konzentrierter Salzsäure 2—3 Minuten gekocht, 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und über freier Flamme bis zur reichlichen Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen eingekocht. Zu dem erkalteten Rückstande setzt man 10 ccm Wasser, kocht auf und filtriert von dem Bleisulfat und dem Ungelösten (Gangart, Schwefel etc.) ab in ein Becherglas von 3 Zoll (8 cm) Durchmesser und niedriger, amerikanischer Form. Auf dem Boden des Becherglases befindet sich ein ca. 4 cm breiter und 7 cm langer Streifen von dickem Aluminiumblech, dessen Enden umgebogen sind, um festes Aufliegen auf dem Boden des Glases zu vermeiden. Das Aluminium muss frei von Kupfer sein, der Streifen kann mehrmals benutzt werden. Man sorgt dafür, dass Filtrat und Waschwasser zusammen nicht über 75 ccm betragen, bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglase und kocht 6—7 Minuten stark. Die Kupferfällung ist dann beendet, verdünntere Lösungen müssen entsprechend länger kochen. Nunmehr bringt man die entkupferte Lösung und möglichst viel von dem Fällkupfer (durch Abspülen des Aluminiums mit der Spritzflasche) in den zuerst gebrauchten Stehkolben, stellt das Becherglas vorläufig bei Seite, dekantiert die entkupferte Lauge aus dem Kolben ab durch ein kleines Filter und wiederholt dies 3 mal mit wenig heissem Wasser. Der Trichter wird dann über das Becherglas gestellt, das Filter mit 3—4 ccm starker Salpetersäure betropft, mit wenig heissem Wasser

ausgewaschen; die saure Lösung, welche auch das am Aluminium haftende Kupfer aufgenommen hat, spült man in den Kolben zu der Hauptmenge des Fällkupfers, löst dieses durch Erhitzen des Kolbens über freier Flamme, setzt 0,5 g Kaliumchlorat hinzu, um etwa vorhandenes Arsen zu Arsensäure zu oxydiren, kocht bis auf 1—2 ccm ein, wobei sich keine basischen Kupfersalze abscheiden dürfen, und verfährt dann genau wie bei der Titerstellung.

Da 1 g reines Kupfer 5,24 g Jodkalium erfordert, genügen, bei einer Einwage von 1 g Erz, 3 g Jodkalium für alle Erze mit weniger als 50 % Kupfergehalt. Für sehr reiche Erze nimmt man 5 g KJ.

Arsen als Arsensäure stört die Probe nicht, dagegen ist ein (nicht häufig vorkommender) Wismuthgehalt wegen der intensiv gelben Farbe der Lösung des Kalium-Wismuthjodids beim Titriren hinderlich und kann zu spätes Zusetzen der Stärkelösung veranlassen. Mit einer Jodlösung von bekanntem Titer (gestellt auf die Thiosulfatlösung) lässt sich schnell Abhilfe schaffen.

Die von Low erreichte Genauigkeit ist erstaunlich; jedenfalls verdient seine Methode Beachtung.

### Kolorimetrische Proben.

Sie bezwecken die Ermittlung des Kupfergehaltes blauer, ammoniakalischer Kupferoxydlösungen von bestimmtem Volumen durch Vergleichung mit der Färbung von Normallösungen mit bekanntem Kupfergehalte in gleich dicker Schicht und von gleichem Volumen. Wie bei allen kolorimetrischen Proben liegt auch hier die Voraussetzung zu Grunde, dass die Intensität der Färbung bei der Vergleichung gleich dicker Schichten des Normalvolumens direkt proportional dem Gehalte der Flüssigkeit an färbender Substanz ist.

Ursprünglich (von Jacquelin, von Hubert u. A.) mit Benutzung graduirter Röhren, wie sie bei der Eggertz'schen kolorimetrischen Kohlenstoffbestimmung (siehe „Eisen“ S. 68 ff.) angewendet werden, auch für die Gehaltsbestimmung reicherer Erze etc. empfohlen, dient die Methode jetzt fast ausschliesslich in der Abänderung von Heine zum Probiren armer Erze, Hüttenprodukte und Schlacken, deren Kupfergehalt bis 1 % oder wenig darüber beträgt.

Intensiv gefärbte Lösungen lassen sich schlecht vergleichen; verdünnt man die zu stark gefärbte Lösung zum Vielfachen des Normalvolumens und taxirt dann den Gehalt der verdünnten Lösung durch Vergleich mit den Musterflüssigkeiten, so ist das Resultat z. B. bei

vierfacher Verdünnung der ursprünglichen Lösung mit 4 zu multipliciren, wodurch sich der bei der Schätzung kaum zu vermeidende Fehler entsprechend erhöht.

Aus einer Lösung von Erz etc. in Salpetersäure erhaltene ammoniakalische Kupferlösung ist mit aus Kupfernitrat hergestellten Musterflüssigkeiten zu vergleichen, aus schwefelsaurer Lösung erhaltene mit solchen aus Kupfersulfat, weil die Färbungen der ammoniakalischen Lösungen dieser beiden Salze etwas von einander abweichen.

Die zu vergleichenden Lösungen müssen gleiche Temperatur und möglichst gleiche Gehalte an Ammoniak besitzen, auch mit ganz reinem, von organischen Substanzen ganz freiem, destillirtem Wasser und ebensolchem Ammoniak bereitet sein, weil sonst grünliche Färbungen auftreten. In Ermangelung reiner Reagentien muss man sich entweder dieselben selbst darstellen oder die Musterflüssigkeiten von Zeit zu Zeit erneuern. Bituminöse Erze werden vor der Behandlung mit Säuren zur Zerstörung der organischen Substanz geröstet.

Nickel, Kobalt und das in Ammoniak mit brauner Farbe lösliche Eisenarseniat stören die Probe; geringe Mengen Nickel geben der Lösung einen violetten Schein, so dass sie mit den reinblauen, reinen Kupferlösungen schlecht zu vergleichen ist. Durch vorhergehende Fällung des Kupfers als Sulfid, Lösen desselben in Salpetersäure lassen sich diese Verunreinigungen beseitigen; auch aus viel Eisen und Aluminium enthaltenden Lösungen fällt man zweckmässig zunächst das Kupfer als Sulfid, weil die voluminösen Niederschläge der betr. Hydroxyde entsprechende Mengen von Kupfer hartnäckig zurückhalten.

### Heine's Probe für arme Erze und Schlacken.

Man stellt sich (durch Auflösen von elektrolytischem Kupfer) eine salpetersaure bezw. schwefelsaure Lösung her, die in 100 ccm genau 100 mg Kupfer enthält; mit der Pipette entnommene Mengen von 10, 7,5, 5, 4, 3, 2 und 1 ccm werden in Messkelchen oder Messcylindern nach Zusatz von je 10 ccm reinem Ammoniak mit destillirtem Wasser zu je 120 ccm verdünnt, die Lösungen in die ganz gleichen, mit Glasstöpsel versehenen Musterflaschen von rechteckigem Querschnitte und ca. 150 ccm Fassungsvermögen gebracht, die Flaschen mit 1%, 0,75%, 0,5%, 0,4%, 0,3%, 0,2% und 0,1% signirt und die Stöpsel mit Pergamentpapier überbunden.

Ausführung. Von Mansfelder Kupferschiefer z. B. werden nach Kerl<sup>1)</sup> 2 g im Porzellantiegel in der Muffel geröstet, das Röstgut in

<sup>1)</sup> Muspratt's Chemie IV. Aufl. Bd. 4, S. 1759.

einem Becherglase mit 15 ccm einer Mischung von 3 Th. Schwefelsäure von 30° B. und 1 Th. Salpetersäure (1,2 spec. Gew.?) auf dem Sandbade gekocht und bis zum Entweichen von  $H_2SO_4$ -Dämpfen eingengt. Nach dem Erkalten nimmt man die Masse mit destillirtem Wasser auf, bringt das Volumen in einem Messkelche auf 100 ccm (Hälfte des dort üblichen Normalvolumens), setzt 30 ccm starkes und reines Ammoniak hinzu, rührt um und filtrirt in das mit Marke (bei 200 ccm) versehene Musterglas. Nach dem vollständigen Abkühlen wird das Filtrat genau bis zur Marke aufgefüllt, die Flasche zum Vergleich zwischen die auf dem Fensterbrette vor einer mit Seidenpapier oder Pauspapier bespannten Scheibe stehenden Musterflaschen gestellt. Die Normallösungen sind wegen des konstanten Nickelgehaltes in den Schiefen durch Auflösen solcher von genau (elektrolytisch) bestimmtem Gehalte hergestellt.

Stimmt z. B. die Färbung der aus den 2 g Erz erhaltenen, auf 200 ccm verdünnten, ammoniakalischen Lösung mit der einer Normallösung von 40 mg Kupfer in 200 ccm überein, so wäre danach der Gehalt des Erzes 2%; ist die Färbung intensiver als diejenige der Musterflasche mit dem höchsten Gehalt, so verdünnt man (früher allgemein mit den sogenannten Apothekermensuren) auf das doppelte Volumen, füllt eine Flasche mit der verdünnten Lösung, vergleicht u. s. w.

Nach Heath<sup>1)</sup> werden auf den Hüttenwerken am Oberen See die Schlacken gewöhnlich kolorimetrisch probirt. 2,5 g sehr fein geriebener Schlacke werden in einer Porzellanschale mit 15 ccm starker Salpetersäure (1,4 spec. Gew.), bis die rothen Dämpfe verschwunden sind, gekocht, 10 ccm destillirter  $H_2SO_4$  zugesetzt und weiter erhitzt, bis die Masse teigig wird. Nach dem Aufnehmen mit Wasser und dem Uebersättigen mit Ammoniak wird durch ein Saugfilter in die 200 ccm fassende Flasche (mit Marke am Halse) filtrirt und der Niederschlag mit sehr verdünntem Ammoniak (1:10) ausgewaschen. Man kühlt dann ab, füllt bis zur Marke auf u. s. w. wie oben.

Schwer zersetzbare Schlacken schliesst man zweckmässig durch Erhitzen mit Fluorkalium und Schwefelsäure in der Platinschale auf, oxydirt nach der Lösung das Eisen durch Salpetersäure, dampft auf dem Sandbade bis zum Entweichen von  $H_2SO_4$ -Dämpfen ein u. s. w.

Zur Bestimmung der geringen Menge Kupfer in Bleiglätte behandelt man 10 g oder mehr Substanz mit schwacher  $HNO_3$ , dampft mit  $H_2SO_4$  ab, nimmt mit 50 ccm Wasser auf, filtrirt in ein Becherglas, übersättigt mit Ammoniak und filtrirt in einen Messkolben bis zu der am Halse angebrachten Marke für 120 ccm oder dem sonst beliebten Normalvolumen.

<sup>1)</sup> Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1895, S. 236.

Zur Abhaltung seitlichen Lichtes stellt man die zu vergleichenden Flaschen auch wohl in einen an zwei gegenüber liegenden Seiten offenen Pappkasten mit geschwärzten Innenflächen; besondere Kolorimeter (von Müller, Stokes u. A.) werden für diese Kupferbestimmung nicht angewendet.

## Specielle Untersuchungsmethoden.

### 1. Für Kupfererze, Steine, Speisen und Schlacken.

#### a) Kupferbestimmung.

Das Auflösen der sehr fein gepulverten Probesubstanzen geschieht im Wesentlichen nach S. 181. Bituminöse Erze (z. B. Kupferschiefer) werden vorher gebrannt, sehr arsen- und antimonreiche Erze und Speisen bei sehr langsam gesteigerter Temperatur geröstet.

Auf die Behandlung mit Salpetersäure, Königswasser oder Salzsäure und Kaliumchlorat folgt zweckmässig Abdampfen mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure, wodurch alles Blei und viel Antimon abgeschieden wird. Nach dem Verfahren von Nissenson und Neumann (S. 198) lässt sich das bei der Ausfällung des Kupfers durch einen kleinen Ueberschuss von Natriumthiosulfat in geringer Menge in den Niederschlag gegangene Arsen und Antimon durch Rösten vollständig entfernen. Das nur Sulfate enthaltende Filtrat vom Bleisulfat eignet sich häufig zur direkten gewichtsanalytischen Abscheidung des Kupfers als Metall durch die Elektrolyse oder die schwedische Probe, oder zur Fällung als Rhodanür, oder schliesslich zur Titration des Kupfers nach einer der beschriebenen Methoden.

Kupferkies, das häufigst vorkommende Kupfererz, untersucht man nach der schwedischen Probe (S. 182) oder elektrolysiert die wegen des hohen Eisengehaltes stark zu verdünnende Lösung; auch die Rhodanürprobe und die Sulfürprobe sind hier durchaus am Platze. Titrationsen (nach Weyl, Parkes, Low) sind nach vorhergehender Ausfällung des Metalls (durch Eisen, Aluminium) vorzunehmen.

Kupfersteine und Kupferbleisteine analysiert man nach der unter „schwedische Probe“ S. 182 beschriebenen Methode für Kupferkies mit Bleiglanz etc. oder nach dem Verfahren von Nissenson und Neumann („Blei“, S. 256).

In Pyriten und Kiesabbränden bestimmt man den Kupfergehalt nach dem Verfahren der „Duisburger Kupferhütte“, Bd. I, S. 253 und dem von Nahnsen, Bd. I, S. 254.

Sehr eisenreiche Schlacken (Spurschlacken) zerlegt man mit Salzsäure und wenig Kaliumchlorat, dampft zur Trockne ab, nimmt mit

verdünnter Salzsäure auf und fällt das Kupfer durch  $H_2S$  als Sulfid, dessen Kupfergehalt nach der Auflösung in Salpetersäure kolorimetrisch (s. S. 210) bestimmt wird.

Schwer zersetzbare Schlacken behandelt man mit Fluorkalium und Schwefelsäure in der Platinschale nach S. 181.

Kupferspeisen, Fahlerze, Bournonit ( $Cu Pb Sb S_3$ ) etc. bringt man nach Hampe<sup>1)</sup> am besten durch Erwärmen mit einer Mischung von Salpetersäure und Weinsäure (für 1 g Substanz 30 ccm  $HNO_3$  von 1,2 spec. Gew. und 10 g Weinsäure) in Lösung, behandelt die auf  $60^\circ C.$  erwärmte, verdünnte Lösung längere Zeit mit  $H_2S$ , extrahiert den voluminösen Niederschlag mit heisser Schwefelkaliumlösung, erhitzt das Ungelöste in der Porzellanschale mit Salpetersäure, dampft mit überschüssiger Schwefelsäure ab und bestimmt das Kupfer in dem Filtrate durch Elektrolyse oder Fällung als Sulfid, Rhodanür etc.

### b) Schwefelbestimmung

(siehe auch Bd. I, S. 244 u. f. und S. 260—262).

Von Kupferkies, bleifreien Erzen und Steinen übergießt man ca. 0,3 g des sehr feinen Pulvers in einem durch Wasser gekühlten Erlenmeyer-Kolben nach und nach mit kleinen Portionen reiner, rauchender Salpetersäure, zusammen 10—15 ccm, und lässt diese etwa 1 Stunde hindurch einwirken. Dann erhitzt man das Wasserbad ganz allmählich im Verlaufe von 3 Stunden bis auf  $70^\circ C.$  und in einer weiteren Stunde bis zum Sieden. Sollten sich dann noch Flocken von freiem Schwefel zeigen, so wird dem Kolbeninhalte nach dem Abkühlen nochmals rauchende Salpetersäure zugesetzt und die Procedur wiederholt. Zuletzt dampft man die Lösung in einer Porzellanschale zunächst ohne Zusatz von Salzsäure, dann zweimal mit je 10 ccm reiner Salzsäure ab, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf, filtrirt und fällt die siedend heisse, verdünnte Lösung mit ebensolcher Chlorbaryumlösung im geringen Ueberschusse.  $Ba SO_4 \times 0,1373 = S.$

Speisen, Fahlerze, rohe und geröstete Kupfersteine, Bleisteine. Nach Hampe wird 1 g mit 6 g Salpeter und 5 g reiner wasserfreier Soda im Platintiegel innig gemischt, das Gemisch mit etwas Salpeter bedeckt und geschmolzen (Vorsicht!). Man laugt die Schmelze mit Wasser aus, fällt in Lösung gegangenes Blei durch Einleiten von Kohlensäure, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure, dampft zur Trockne, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf, filtrirt von etwa abgechiedener Kieselsäure ab und fällt wie gewöhnlich mit Chlorbaryumlösung.

<sup>1)</sup> Chemiker-Ztg. 1891, No. 26.

## 2. Für Handelskupfer (Kupferraffinad, Garkupfer, elektrolytisches Kupfer)<sup>1)</sup>.

Die Untersuchung des Handelskupfers wird häufig von dem technischen Chemiker verlangt, weil schon verhältnissmässig geringe Mengen von Verunreinigungen die Eigenschaften des Metalls wie auch der daraus hergestellten Legirungen stark beeinträchtigen.

Nach den ganz hervorragenden Arbeiten von Hampe<sup>2)</sup> sind die Eigenschaften des raffinirten Kupfers wesentlich abhängig von der Verbindungsform der darin enthaltenen, entweder metallisch mit dem Kupfer legirten oder in oxydischen Verbindungen darin aufgelösten fremden Körper. Die von Hampe selbst und im Anschlusse an seine Arbeiten von Stahl<sup>3)</sup> im Hampe'schen Laboratorium ermittelten analytischen Methoden zur Untersuchung des Kupfers und zur Bestimmung dieser Verbindungsformen besitzen wissenschaftlichen Werth und sind von grosser praktischer Bedeutung für den Kupferraffinirprocess, den schwierigsten aller Hüttenprocesse. Da allein die quantitative Bestimmung der fremden Bestandtheile im Handelskupfer, ohne Berücksichtigung ihrer Verbindungsformen, mehrere Tage in Anspruch nimmt, auch vollkommen genügt, wenn das betreffende Kupfer zur Herstellung von Legirungen verwendet werden soll, so beschränkt sich die technische Untersuchung auf die quantitative Analyse, manchmal auch auf die blosse Bestimmung des Gehaltes an Kupfer und einiger besonders schädlichen Verunreinigungen (Bi, Sb, As).

Nach dem Bruchansehen lässt sich die Qualität des Metalls nicht beurtheilen; eine vom Verf. untersuchte japanische Kupfermarke „Furnkawa“ z. B. zeigte bei einem Arsengehalte von 0,78 % einen vorzüglichen Bruch. Auch die mit dem Kupfer vorgenommenen Qualitätsproben (Schmiedeproben, Biegeproben, Zerreisproben etc.) lassen wohl auf die Verwendbarkeit des Metalls selbst, nicht aber auf seine Brauchbarkeit zur Herstellung von Legirungen bester Qualität schliessen.

Manche Legirungen lassen sich nur mit sehr reinem Kupfer herstellen, z. B. dünnes Messingblech nur mit solchem, das frei ist von Wismuth und Antimon und unter 0,1 % Arsen enthält; Phosphorbronze

<sup>1)</sup> Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl. Bd. 2, S. 509—528. — Post, Chemisch-technische Analyse 1888—89. Bd. I, S. 521 u. f.

<sup>2)</sup> Beiträge zur Metallurgie des Kupfers in „Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen in dem preuss. Staate“ **21**, 218 und **22**, 93. — Zeitschr. f. analyt. Chemie **13**, S. 179.

<sup>3)</sup> Ueber Raffination, Analyse und Eigenschaften des Kupfers von Dr. W. Stahl. Clausthal, H. Uppenborn 1886.

von hoher Festigkeit nur aus reinstem Kupfer und bestem ostindischen oder australischen Zinn u. s. w.

Das jetzt in grossen Massen producirte elektrolytische Kupfer pflegt nahezu chemisch rein zu sein; gewöhnlich enthält es nur Spuren von Schwefel (in Form von eingeschlossener Sulfatlauge), nicht selten aber auch nachweisbare Mengen von Wismuth, Antimon, Arsen, Eisen, Selen und Tellur.

Das gewöhnliche Kupferraffinad enthält 0,05—0,20 % Sauerstoff (als Kupferoxydul bezw. in sonstigen oxydischen Verbindungen von Sb, As, Pb, Bi, Ni etc.); die eigentlichen Verunreinigungen (As, Sb, Sn, Pb, Bi, Ni, Co, Fe, S, Se, Te) betragen in den besseren Sorten des Handels zusammen nicht über 0,7 %.

Silber findet sich selten in grösserer Menge als 0,03 %, Gold manchmal in Spuren. Als beste Handelsmarken gelten das Kupfer vom Oberen See (Lake-Kupfer), die südaustralischen Marken Wallaroo und Burra-Burra, englisches „best selected“ und das Mansfelder Raffinad.

Nachstehend die Resultate einiger vom Verf. ausgeführten Analysen von Handelskupfer:

	Wallaroo	Mansfelder Gussraffinad	CH M Co Englische Marken	B. E. D. E.
Kupfer	99,795	99,491	99,864	99,148
Sauerstoff	0,127	0,145	0,120	0,090
Arsen		0,072	Spur	0,600
Antimon				0,002
Wismuth				Spur
Blei	0,004	0,038		0,023
Eisen	0,001	0,001	Spur	0,001
Nickel	0,039	0,201	0,002	0,081
Schwefel				0,005
Silber	0,015	0,031	0,028	0,058
Gold				Spur
	99,981 %	99,979 %	100,014 %	100,008 %

(Der auffallende Nickelgehalt im Mansfelder Raffinad, konstant 0,2 bis 0,27 %, schädigt weder die Eigenschaften des Metalls, noch die der damit hergestellten Legirungen.)

### Gang der Analyse.

#### a) Gesamtanalyse.

Nach der Einführung der Elektrolyse in die Laboratorien empfahl Hampe 1873 (loc. cit.) die elektrolytische Fällung des Kupfers aus der von 25—50 g Handelskupfer erhaltenen Lösung und die Bestimmung

der fremden Bestandtheile aus der ganz oder doch zum grössten Theil vom Kupfer befreiten Flüssigkeit; da Wismuth sich hierbei mit dem Kupfer abscheidet, musste das ausgefällte Metall erst wieder gelöst und aus der (durch Einkochen der Nitratlösung mit Salzsäure erhaltenen) Chloridlösung als basisches Chlorid niedergeschlagen werden.

Diese Methode wurde jedoch von Vielen wieder verlassen, seitdem Hampe<sup>1)</sup> selbst konstatirte, dass sich ausser Wismuth auch kleine Mengen von Antimon und Arsen zusammen mit dem Kupfer durch die Elektrolyse abscheiden können. Er fand und bestimmte das mit dem Kupfer gefallene Antimon durch Auflösen des elektrolytischen Kupferniederschlags und Ausfällung des Kupfers als Rhodanür im Filtrate von demselben und gelangte so zu der bald darauf veröffentlichten schnellen Methode (2) der Gesamtanalyse, die ausführlich beschrieben werden soll.

Auf Anregung von R. Finkener studirte P. Jungfer<sup>2)</sup> in der Königl. chemisch-technischen Versuchsanstalt zu Berlin die von Flajolot<sup>3)</sup> empfohlene Methode der Fällung des Kupfers als Jodür zur Trennung von Arsen und Antimon und fand ein genaues und schnell auszuführendes Verfahren der Kupferanalyse.

**1. Jodürmethode von Jungfer.** Sie besteht in der Abscheidung der Hauptmenge des Kupfers aus der schwachsauren Nitrat- oder Sulfatlösung als Jodür durch Zusatz einer eben hinreichenden Menge von Jodkalium bei Gegenwart von schwefliger Säure und einer kleinen Menge Fluorkalium, welches leichtlösliches Antimonkaliumfluorid bildet, der Beseitigung der freien schwefligen Säure im Filtrate, der Ausfällung des in Lösung gebliebenen Kupfers, zusammen mit Arsen, Antimon (eventuell auch Wismuth und Blei) durch Schwefelwasserstoff und der Beseitigung des Kupfers, Wismuths und Bleis aus der nach Zusatz von Weinsäure stark ammoniakalisch gemachten Lösung der Schwefelmetalle nach dem Verfahren von R. Finkener<sup>4)</sup> durch vorsichtigen Zusatz kleiner Mengen von verdünntem Schwefelwasserstoffwasser und gelindes Erwärmen. In dem Filtrate von den Schwefelmetallen kann Nickel, Kobalt, Mangan und Eisen bestimmt werden. — Wismuth geht bei diesem Verfahren zum grössten Theil in das Kupferjodür und wird deshalb aus einer besonderen Menge nach dem Verfahren von Jungfer

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 1892, No. 26.

<sup>2)</sup> P. Jungfer, Inaugur.-Dissert. d. Univers. Rostock 1887. — Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1887, S. 490.

<sup>3)</sup> Flajolot, Journal f. pr. Chemie Bd. 61, S. 105. — Ann. d. Mines 1853, S. 641.

<sup>4)</sup> R. Finkener, Mittheilungen der Kgl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin, 1889, Heft 2, S. 76 u. f.

(S. 220) bestimmt; ebenso wird auch der Silbergehalt des Kupfers in einer besonderen Menge der Substanz ermittelt.

Wenn die betreffende Kupfersorte sich ohne Rückstand in Salpetersäure löst und nur Arsen und Antimon bestimmt werden soll, kann direkt aus der Nitratlösung gefällt werden; sonst dampft man zur Abscheidung des Bleis mit Schwefelsäure ein u. s. w.

Ausführung. Man löst 10 g Kupfer (in blanken Aussieben oder sauberen Spähnen) in einer geräumigen, bedeckten Porzellanschale in 40 ccm reiner Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4, die man in mehreren Portionen hinzufügt, auf, setzt 10 ccm mit ebensoviel Wasser verdünnte destillierte Schwefelsäure zu, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne und erhitzt dann auf dem Sandbade, oder über dem Finkener'schen Thurme (Fig. 75 S. 235) mittelst der durch 2 oder 3 Drahtnetze abgekühlten Bunsenflamme bis zum beginnenden Entweichen von  $H_2SO_4$ -Dämpfen. Die erkaltete Masse wird in 150 ccm Wasser durch Erwärmen gelöst, abgekühlt und nach einigen Stunden vom Bleisulfat, dem event. Antimonsäure und Bleiantimoniat beigemischt ist, durch ein kleines Filter abfiltrirt. Die Weiterbehandlung des unreinen Bleisulfats siehe unten.

Das klare Filtrat wird in einem geräumigen Becherglase zu etwa 300 ccm verdünnt, 150 mg reines (arsenfreies!) Fluorkalium darin aufgelöst, 50 ccm reine und gesättigte, wässrige schweflige Säure und darauf das (in berechneter Menge) in wenig Wasser gelöste, reine Jodkalium in mehreren Portionen unter Umrühren zugesetzt. Hierbei etwa frei werdendes Jod wird durch kleine Zusätze von wässriger  $SO_2$  beseitigt.

10 g reines Kupfer erfordern 26,2 g reines Jodkalium. Man nimmt den Kupfergehalt zu ca. 99% an und wendet nur 26 g Jodkalium an, weil das Kupferjodür in einem Ueberschusse von Jodkaliumlösung erheblich löslich ist.

Wenn die letzten Zusätze von KJ und  $SO_2$  gemacht worden sind, erwärmt man durch Aufstellen auf ein kochendes Wasserbad; in etwa 10 Minuten hat sich dann der dichtgewordene, grauweiße Niederschlag abgesetzt. Die überstehende, meistens farblose und selten schwach grünlich-gelb gefärbte Flüssigkeit wird möglichst vollständig dekantirt und auf ein Filter gebracht, der Niederschlag 3—4 mal mit je 100 ccm heissem und schwach-schwefelsaurem Wasser durch Dekantiren ausgewaschen, in den vereinigten Filtraten die freie  $SO_2$  durch Jodlösung eben fortgenommen und dann längere Zeit Schwefelwasserstoff in die mässig erwärmte Flüssigkeit eingeleitet.

Man sammelt den alles As, Sb, das noch in Lösung gewesene Kupfer, event. auch etwas Wismuth enthaltenden Niederschlag der Schwefelmetalle auf einem Filter, wäscht ihn mit schwach schwefelsaurem

und mit  $H_2S$  versetztem Wasser aus, löst ihn auf dem Filter mit Salzsäure und wenig Kaliumchlorat und macht die Lösung nach dem Zusetze von einigen ccm Weinsäure und dem Verdünnen zu 50 ccm stark ammoniakalisch. Nunmehr wird Kupfer (und Wismuth) nach dem Verfahren von Finkener durch Zusatz kleiner Portionen von verdünntem  $H_2S$ -Wasser und gelindes Erwärmen (als  $CuS$  bez.  $Bi_2S_3$ ) abgeschieden, schnell abfiltrirt, mit Wasser, dem 1 Tropfen  $(NH_4)_2S$  zugesetzt worden, ausgewaschen, das Filtrat mit verdünnter  $H_2SO_4$  angesäuert, erwärmt und Arsen und Antimon durch Einleiten von  $H_2S$  ausgefällt.

Das auf einem kleinen Filter gesammelte, unreine Bleisulfat (siehe oben) wird nach dem Trocknen möglichst von dem Filter gebracht, das (aschenfreie) Filter in einem Porzellantiegel durch Erwärmen mit starker Salpetersäure, Eindampfen und vorsichtiges Erhitzen des Rückstandes unter Zusatz von etwas Ammoniumnitrat zerstört, der Niederschlag in demselben Tiegel mit dem 3—6 fachen Gewichte der bekannten Mischung aus gleichen Theilen Schwefel und Soda (oder bei  $200^0$  entwässertem Natriumthiosulfat) gemischt, der Deckel aufgelegt und bei mässiger Temperatur geschmolzen. Man laugt die erkaltete Schmelze mit heissem Wasser aus, bringt das (etwas Wismuth und Kupfer enthaltende) Schwefelblei auf ein Filter und wäscht zuerst mit verdünnter Schwefelkaliumlösung, hinterher mit verdünntem  $H_2S$ -Wasser aus. Das unreine Schwefelblei wird durch Behandeln mit Salpetersäure und Abdampfen mit Schwefelsäure in Bleisulfat übergeführt und als solches gewogen (siehe „Blei“ S. 251). Aus dem schwefelsauren Filtrate kann die etwa vorhandene kleine Menge Wismuth durch Neutralisiren mit Ammoniak, Zusatz von wenig Ammoniumcarbonat und längeres Erwärmen gefällt werden; das so erhaltene schwefelsäurehaltige, basische Carbonat wird in wenig Salzsäure gelöst, die freie Säure zum grössten Theil durch Abdampfen entfernt und dann das Wismuth durch starkes Verdünnen der Lösung mit Wasser als Oxychlorid gefällt. (Diese Wismuthbestimmung in dem unreinen Bleisulfate ist nothwendig, wenn die Wismuthbestimmung in der betreffenden Kupfersorte nach dem Jungfer'schen Verfahren ausgeführt werden soll.)

Aus der Sulfosalzlösung fällt man Antimon und Schwefel durch Uebersättigen mit verdünnter  $H_2SO_4$  und Erwärmen; der auf einem Filter ausgewaschene Niederschlag wird mit Salzsäure und wenig  $KClO_3$  behandelt.

Ebenso behandelt man das aus dem Filtrate von Kupferjodür (siehe oben) erhaltene Gemisch von Schwefelantimon und Schwefelarsen. Die vereinigten Lösungen werden mit etwas Weinsäure versetzt, mit Ammoniak stark übersättigt, Magnesiamischung (aus  $MgCl_2$  bereitet) und  $\frac{1}{3}$  vom Volumen absoluter Alkohol zugesetzt

und zur vollständigen Abscheidung der arsensauren Ammoniakmagnesia 48 Stunden unter einer Glasglocke stehen gelassen. Dann wird filtrirt, mit einer Mischung von 1 Vol. starkem Ammoniak, 3 Vol. Wasser und 2 Vol. absolutem Alkohol ausgewaschen und der alles Arsen enthaltende Niederschlag schliesslich als Magnesiumpyroarsenat gewogen.

Das Filtrat wird zur Verjagung des Alkohols und des meisten Ammoniaks einige Zeit gelinde erwärmt, dann mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und das Antimon durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt. Man bringt es auf ein Filter und wäscht es mit stark verdünntem  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser aus. Enthält der Niederschlag anscheinend nur einige mg Antimon, so löst man ihn auf dem Filter in wenig gelbem  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , verdampft die Lösung in einem Porzellantiegel, oxydirt den Rückstand mit  $\text{HNO}_3$  und wägt das Antimon schliesslich als  $\text{SbO}_2$  (siehe „Antimon“). Eine grössere Menge Schwefelantimon spritzt man vom Filter in eine geräumige Schale, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, legt ein Uhrglas auf und lässt aus einer Pipette rauchende Salpetersäure zufließen; das Schwefelantimon wird so momentan und fast ohne Schwefelabscheidung zu  $\text{SbO}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oxydirt. Inzwischen hat man das an dem Filter haftende  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  in wenig  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade abgedampft. In diesen Tiegel bringt man darauf den Inhalt der Schale, dampft ab, verflüchtigt die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  über dem Finkenerthurm, glüht den Rückstand, zuletzt über dem Gebläse, und wägt ihn als  $\text{SbO}_2$ .

Nickel, Kobalt, Eisen, eventuell auch Mangan fällt man aus dem Filtrate vom  $\text{H}_2\text{S}$ -Niederschlag (siehe oben) zunächst gemeinschaftlich. Man erhitzt die Lösung in einer geräumigen Schale zum Sieden, oxydirt den  $\text{H}_2\text{S}$  durch Bromwasser, fällt mit reiner Natron- oder Kalilauge, filtrirt und wäscht mit kochendem Wasser aus. Darauf löst man das Gemisch der Oxyde in heisser, verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Zusatz von etwas wässriger  $\text{SO}_2$ , dampft die Lösung auf dem Wasserbade, zuletzt mit einigen Tropfen  $\text{HNO}_3$  ab, nimmt den nicht mehr sauer riechenden Rückstand mit Wasser auf, kühlt ab, neutralisirt mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , setzt etwas Natriumacetat hinzu (die 6 fache Menge des vermutheten Eisengehaltes) und erhitzt zum Sieden. Nach 5 Minuten filtrirt man das basische Eisenacetat ab, das zweckmässig nach dem Lösen in wenig Salzsäure, dem Verdünnen der Lösung mit Wasser und dem Erwärmen mit Zusatz von Jodkalium mit einer Lösung von Natriumhyposulfit titirt wird. Das Filtrat wird durch Eindampfen konzentriert, in einen gewogenen Platintiegel von 100—150 ccm Inhalt gebracht, mit Ammoniumsulfat und reichlich Ammoniak versetzt und Nickel und Kobalt gemeinschaftlich als Metalle elektrolytisch auf der Wandung des Platintiegels niedergeschlagen (siehe „Nickel“). Etwa vorhandenes Mangan

scheidet sich in schwarzbraunen Flocken von wasserhaltigem Superoxyd hierbei ab, kleine Mengen davon haften an der Anode, lassen sich aber leicht mit dem Gummiwischer losreiben. Man bringt das  $MnO_2 + aq$  auf ein kleines Filter, wäscht mit heissem Wasser aus, verascht das Filter (mit Substanz) im Tiegel, glüht es schliesslich stark bei Luftzutritt und wägt als  $Mn_3O_4$ .

Enthält das zu analysirende Kupfer Zinn (meist nur in Altkupfer vorkommend), so wird dasselbe durch Kochen der verdünnten Nitratlösung (zusammen mit Antimonsäure und Bleiantimoniat) als Zinnsäure abgeschieden und die davon abfiltrirte Lösung nach dem Erkalten mit KJ u. s. w. behandelt.

Der getrocknete Niederschlag wird dann wie oben mit Soda und Schwefel geschmolzen, Zinn, Antimon und Arsen als Sulfide gefällt, in Salzsäure und wenig  $KClO_3$  gelöst, die Lösung zur Beseitigung des freien Chlors einige Zeit gelinde erwärmt, abgekühlt, mit viel reiner, rauchender Salzsäure (1,19 spec. Gew.) versetzt und durch längeres Einleiten von  $H_2S$  nur Arsen als  $As_2S_5$  gefällt (Verfahren von R. Finkener). Die Flüssigkeit muss nach mehrstündigem Stehen unter einer Glasglocke nach  $H_2S$  riechen, andernfalls muss nochmals  $H_2S$  eingeleitet werden. Man filtrirt durch ein Asbestfilter und wäscht das Schwefelarsen anfangs mit rauchender, mit  $H_2S$  gesättigter Salzsäure aus, zuletzt mit reinem Wasser. Es wird darauf auf dem Filter in erwärmtem Ammoniak gelöst, die Lösung in einer Porzellanschale eingedunstet, der Rückstand in der mit einem Uhrglase bedeckten Schale durch rauchende Salpetersäure oxydirt, abgedampft und die Arsensäure als arsensaure Ammoniakmagnesia gefällt.

Das stark salzsaure Filtrat vom Schwefelarsen wird mit viel Wasser verdünnt, auch ein Theil der freien Säure durch Ammoniak neutralisirt und Zinn und Antimon durch Einleiten von  $H_2S$  als Sulfide gefällt. Ihre Trennung erfolgt durch Eisen in der salzsauren Lösung, wobei das Antimon quantitativ abgeschieden wird, während das Zinn als Chlorür in Lösung bleibt und aus dem Filtrate vom Antimon durch  $H_2S$  als dunkelbraunes  $SnS$  gefällt werden kann. Siehe „Zinn“.

Die Edelmetalle im Handelskupfer und Schwarzkupfer bestimmt man entweder durch Ansieden mit Blei, Koncentriren und Kupelliren (siehe Silber S. 117), oder nach dem S. 163 beschriebenen Verfahren von C. Whitehead und Titus Ulke.

Wismuthbestimmung nach Jungfer (loc. cit.).

Man löst 10 g Handelskupfer in der nöthigen Menge (50 ccm) Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., verdünnt die klare Lösung mit 100 ccm kaltem Wasser und lässt unter flottem Umrühren so lange von

einer verdünnten Sodalösung einfließen, bis ein geringer, bleibender Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit wird dann noch einige Minuten umgerührt und 1—2 Stunden stehen gelassen. Alles Wismuth befindet sich nunmehr in dem meist gut abgesetzten Niederschlage, den man auf ein Filter bringt und auswäscht. Man löst ihn in wenig Salzsäure auf, verdampft die meiste freie Säure und fällt das Wismuth durch Verdünnen der Lösung mit viel Wasser (ca. 1 Liter) als Oxychlorid, das nach 2—3 Tagen auf einem kleinen Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 110° C. gewogen wird.

**2. Rhodanürmethode von Hampe<sup>1)</sup>.** Hampe stellt eine Sulfatlösung des Kupfers her, filtrirt von Bleisulfat (und den unlöslichen Antimonaten des Kupferoxyduls und Wismuthoxyds) ab, verdünnt die Lösung in einer Zweiliterflasche, leitet viel SO<sub>2</sub> ein und fällt das Kupfer in der Kälte durch eine knapp hinreichende Menge von reinem, in Wasser gelöstem Rhodankalium fast vollständig als Rhodanür aus, während wenig Kupfer, alles Arsen, Antimon, Wismuth, Zinn, Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan in Lösung bleiben und daraus nach den unter 1. beschriebenen Methoden bestimmt werden können.

Ausführung. 25 g Kupfer werden in einem geräumigen Becherglase in einer Mischung von 200 ccm Wasser, 100 ccm reiner H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 45—46 ccm HNO<sub>3</sub> vom spec. Gew. 1,210 unter Erwärmen gelöst. Nach der Gleichung:



reicht das angewendete Quantum HNO<sub>3</sub> grade zur Oxydation des Kupfers aus und es bleibt nur ein ganz kleiner Ueberschuss davon in der Lösung. Ausgeschiedenes Bleisulfat etc. wird nach dem Verdünnen der Lösung mit 200 ccm Wasser abfiltrirt und, wie unter 1. beschrieben, weiter untersucht. In das klare, auf ca. 40° erwärmte Filtrat wird zur Zerstörung der darin enthaltenen kleinen Menge Salpetersäure anhaltend (SO<sub>2</sub><sup>2)</sup> eingeleitet, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Dann scheidet sich beim weiteren Einleiten von SO<sub>2</sub> in der Lösung enthaltenes Silber metallisch aus, durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure fällt das noch in Lösung befindliche Silber als Chlorsilber nieder; nach 24 Stunden wird der Silberniederschlag auf einem aschenfreien Filter gesammelt, das Filter verascht, Ag Cl durch H reducirt und das Silber gewogen.

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 1893, No. 92: „Eine einfache Methode zur Bestimmung der fremden Metalle in Handelskupfern“.

<sup>2)</sup> Flüssige SO<sub>2</sub> in eisernen Flaschen ist für den Laboratoriumsgebrauch sehr bequem. Zu beziehen von Gebr. Grillo, Oberhausen oder der Schles. Akt.-Ges. f. Zink-Bergbau und Hüttenbetrieb, Lipine O.-S.

Die Lösung wird nun in eine Zweiliterflasche gebracht, flott  $\text{SO}_2$  eingeleitet und nach und nach die zur Fällung des Kupfers beinahe ausreichende Quantität einer wässrigen Lösung von reinem Rhodankalium zugesetzt, deren Gehalt man durch Titration mit Silberlösung bestimmt hatte (siehe „Silber“, Titration nach Volhard). 107,7 Ag entsprechen 63,4 Cu. Etwa 500 ccm der KCNS-Lösung sollen zur Fällung von 25 g Kupfer genügen. Man hört mit dem Einleiten der  $\text{SO}_2$  auf, wenn die Flüssigkeit nach dem Umschwenken deutlich danach riecht. Dann entfernt man das Zuleitungsrohr, füllt bis zur Marke mit Wasser auf, schüttelt wegen der absorbirten  $\text{SO}_2$  nicht, sondern giesst den ganzen Inhalt der Zweiliterflasche in ein grosses, trockenes Becherglas und rührt darin gut um.

Wenn sich das Rhodanür leidlich abgesetzt hat, filtrirt man den grössten Theil der Lösung durch ein trockenes Faltenfilter in ein grosses, trockenes Becherglas ab und entnimmt zur Analyse (siehe 1.) z. B. genau 1800 ccm. Man verjagt die  $\text{SO}_2$  durch Erhitzen der Flüssigkeit und leitet dann längere Zeit  $\text{H}_2\text{S}$  ein. Das Filtrat vom  $\text{H}_2\text{S}$ -Niederschlag enthält sehr viel freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die beim Lösen des Kupfers im grossen Ueberschusse angewendet wurde um Abscheidung basischer Wismuth- und Antimonsalze beim Verdünnen zu 2 Liter zu verhindern. Ehe man jetzt Ni, Co, Fe, Mn durch  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  oder  $\text{NaH O}$  fällt, thut man gut, den grösseren Theil der freien  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Eindampfen und vorsichtiges Erhitzen der concentrirten Lösung auf dem Sandbade zu verflüchtigen. Die erwähnten Metalle werden dann aus der wieder verdünnten Lösung gemeinsam gefällt und nach bekannten Methoden (siehe 1.) geschieden und bestimmt. Bei der Analyse besonders reiner Kupfersorten genügen übrigens 25 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  für 25 g Kupfer.

Zur Berechnung der Analyse muss man das Volumen des aus 25 g Kupfer erhaltenen Rhodanürs kennen, das nach Hampe das spec. Gew. 2,999 besitzt. Die aus 25 g Kupfer erhaltene Menge nimmt 15,983 ccm ein, die überstehende Flüssigkeit in der Zweiliterflasche besass demnach ein Volumen von  $2000 - 15,983 = 1984,017$  ccm. Erhielt man z. B. aus den zur Analyse angewendeten 1800 ccm Flüssigkeit 0,1020 g Arsen, so ist der Gehalt in der ganzen Kupfermenge (25 g)

$$= \frac{0,1020 \times 1984,017}{1800} \text{ g.}$$

Hampe hat seine Methode sorgfältigst geprüft und dabei ganz vorzügliche Resultate erhalten!

(Bei der Jodürmethode (1.) ist der Verbrauch an chemisch reinem Jodkalium nicht unbeträchtlich; man hebt das Jodür auf, wäscht es mit Wasser durch Dekantiren aus, verrührt es zu einem dünnen Brei, erhitzt

ihn mit im Ueberschuss zugesetzten reinen Eisendrehspähnen, filtrirt die farblose Eisenjodurlösung ab, fällt das Eisen durch eine hinreichende Menge von reinem Kaliumkarbonat und dampft die abfiltrirte Jodkaliumlösung zur Krystallisation ein.)

Kupfer, Sauerstoff, Schwefel und Phosphor werden in besonderen Einwagen bestimmt. Selen und Tellur scheiden sich beim fortgesetzten Einleiten von  $\text{SO}_2$  mit dem Silber ab; ihre Bestimmung siehe S. 229.

Ueber die Bestimmung der Edelmetalle siehe „Silber“ und „Gold“.

### b) Einzelbestimmungen.

Solche werden viel häufiger ausgeführt als die sehr zeitraubenden vollständigen Analysen.

**1. Kupfer.** Man löst eine Durchschnittsprobe von 10 g in 40 ccm  $\text{HNO}_3$  von 1,4 spec. Gew., verdünnt zu 250 ccm, und nimmt 50 ccm (2 g Substanz entsprechend) davon für die elektrolytische Kupferbestimmung (S. 193 u. f.). Diese Bestimmung wird auf den Kupferrefinirwerken vielfach für Schwarzkupfer und Handelskupfer als Betriebsprobe ausgeführt. Unreines (As-, Sb-, Bi-haltiges) Fällkupfer wird vom Konus gelöst, ein Theil der Lösung event. auf Wismuth geprüft, aus einem anderen Theile das Cu durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt und das Cu S von den Verunreinigungen befreit u. s. w. (s. Sulfurprobe S. 197).

**2. Gesamtsauerstoff.** 10 g ganz sauberer Spähne werden in einem Kugelrohre aus Kaliglas, dessen engere Röhre etwa 20 cm lang ist, abgewogen und darin eine Stunde hindurch in einem langsamen Strome von reinem und trockenem Wasserstoff zur dunklen Rothgluth erhitzt. Aus Kupfersorten mit höherem Arsen- und Antimongehalte verflüchtigen sich diese zum Theil, setzen sich aber in dem engen Rohre wieder als Metallspiegel ab. Kleine Mengen von Schwefel (wahrscheinlich aus vom Kupfer eingeschlossenem Schwefeldioxyd stammend) können als  $\text{H}_2\text{S}$  fortgehen, den man zweckmässig in einem Kugelhörchen durch Bromsalzsäure oxydirt und als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt.

Nach dem Erkalten und der Verdrängung des Wasserstoffs durch Luft wird der Gewichtsverlust ermittelt. Sauerstoff = Verlust — Schwefel. Raffinad enthält 0,05—0,20 % Sauerstoff. In elektrolytischem Kupfer sollen Spuren von Sauerstoff nachgewiesen sein. (Eingeschlossene Kupfer-Lauge?)

Nur wenig As und Sb enthaltendes (bereits analysirtes) Kupfer kann auch auf einem Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohre reducirend geglüht werden.

(Den nöthigen Wasserstoff entwickelt man im Kipp'schen Apparat aus möglichst reinem Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure. Man reinigt und trocknet ihn durch Hindurchleiten durch kleine Wasch-

flaschen mit alkalischer Bleilösung, Höllensteinlösung und destillirter Schwefelsäure; zuletzt trocknet man ihn noch durch mit  $H_2SO_4$  getränkten Bimstein in einer U-Röhre.)

Ueber die Bestimmung des als Oxydul im Kupfer enthaltenen Sauerstoffs und die dadurch ermöglichte Bestimmung der „Verbindungsformen“ der Verunreinigungen im Kupfer siehe die Originalarbeiten von Hampe (loc. cit.) und Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. II, S. 522 u. f.

**3. Schwefel.** Die beste Methode ist zweifellos die von Lobry de Bruyn<sup>1)</sup> vorgeschlagene. Man löst 5 g (von Schwarzkupfer weniger) in reiner starker Salpetersäure, verdünnt die Lösung und fällt das Kupfer elektrolytisch aus. Zur Vertreibung der Salpetersäure wird zunächst über freiem Feuer<sup>2)</sup>, zuletzt auf dem Wasserbade eingedampft, der hauptsächlich aus Ammoniumnitrat bestehende Abdampfungsrückstand 2 mal mit je 50 ccm reiner Salzsäure abgedampft, in Salzsäure und Wasser gelöst und die Lösung in der Siedehitze mit verdünnter heisser  $BaCl_2$ -Lösung gefällt.



Stehen ganz reine, schwefelsäurefreie Salpetersäure und Salzsäure nicht zur Verfügung, so muss deren Gehalt durch Abdampfen von mindestens je 300 ccm u. s. w. bestimmt und die auf die S-Bestimmung im Kupfer entfallende kleine Menge  $BaSO_4$  in Abzug gebracht werden.

**4. Phosphor.** Kommt nur selten und in Spuren im Handelskupfer vor. Arsenfreies Kupfer kann in concentrirter, wenig freie Salpetersäure enthaltender Lösung zur Abscheidung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphomolybdat direkt mit Molybdänsäurelösung unter Zusatz von viel festem Ammoniumnitrat in der Kälte gefällt werden; der Niederschlag wird nach 24 Stunden abfiltrirt und wie bei „Phosphorkupfer“ S. 234 ausführlich beschrieben, weiter behandelt.

Von arsenhaltigem Kupfer (die meisten Handelsmarken enthalten Arsen) löst man 10 g in einer eben hinreichenden Menge Salpetersäure, verdünnt die Lösung zu 200 ccm und behandelt sie mit kohlen-saurem Natrium so, als ob es sich um eine Wismuthbestimmung nach dem Verfahren von P. Jungfer (S. 220) handelt. Man setzt zu

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. R. 1891, S. 354.

<sup>2)</sup> Das Leuchtgas der grossen Städte ist jetzt so gereinigt, dass das Abdampfen ruhig über Gas vorgenommen werden kann. Etwa in die Flüssigkeit gelangende Spuren von Schwefel werden schwerlich den aus der Löslichkeit des Baryumsulfats entstehenden Verlust mehr als ausgleichen. Natürlich kann man auch über Spiritus abdampfen.

der zunächst neutralisirten Lösung so viel  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , dass etwa 0,2 g Kupfer niedergeschlagen werden. Die salzsaure Lösung des abfiltrirten Niederschlages wird in einem Kolben mit 20 ccm wässriger  $\text{SO}_2$  versetzt, gekocht, bis der Geruch nach  $\text{SO}_2$  verschwunden, dann verdünnt und durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in die erwärmte Lösung Cu, Bi, Pb, Arsen als S-Metalle gefällt. Das Filtrat von diesem  $\text{H}_2\text{S}$ -Niederschlag wird abgedampft, der Rückstand nochmals mit 5 ccm  $\text{HNO}_3$  abgedampft, mit einigen Tropfen  $\text{HNO}_3$  und wenig Wasser aufgenommen, mit Molybdänsäurelösung versetzt u. s. w. Phosphorsäure und Arsensäure waren vollständig in den Kupfercarbonatniederschlag gegangen; sicherer ist, statt (nach Jungfer) nur einigemal umzurühren, die trübe Flüssigkeit einige Stunden im Wasserbade zu erwärmen und häufig umzurühren.

5. *Arsen.* Man bestimmt es am schnellsten nach der Destillationsmethode von E. Fischer<sup>1)</sup>. Zunächst wird das Arsen aus 10 g Kupfer als basisches Arsenat zusammen mit Kupfercarbonat wie oben 4. gefällt, der Niederschlag auf dem Filter in wenig starker Salzsäure gelöst und das Filter damit ausgewaschen. Der Lösung werden in einem Stehkolben von etwa 300 ccm Inhalt 10 g Eisenvitriol, oder 10 g Mohr'sches Salz, oder 5 g festes Kupferchlorür [Clark] und 75 ccm reine, rauchende Salzsäure zugesetzt. Man setzt dann einen grauen Kautschukstopfen auf, durch dessen Durchbohrung ein im Winkel von  $70^\circ$  gebogenes Glasrohr von je 10 cm Schenkellänge und 3 mm lichter Weite gesteckt worden war. Dieses Glasrohr wird durch ein Schlauchstück von starkwandigem Paragummi (Glas auf Glas!) mit einer Vollpipette (50 ccm Inhalt) verbunden, deren Spitze einige mm tief in in einem Becherglase befindliches luftfreies Wasser eintaucht.

Der Inhalt des auf ein Asbestpappeschälchen gestellten Kolbens wird zum Sieden erhitzt und so lange darin erhalten, bis etwa die Hälfte der Flüssigkeit und damit alles Arsen als Chlorür überdestillirt ist. Durch die vorgelegte Pipette wird das Zurücksteigen der Flüssigkeit aus dem Becherglase verhindert<sup>2)</sup>.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Arsens in der Lösung erwärmt man sie mässig, fällt das As als  $\text{As}_2\text{S}_3$  durch einen raschen Strom von  $\text{H}_2\text{S}$ , filtrirt durch ein gewogenes Filter, trocknet 3 Stunden bei  $105\text{--}110^\circ\text{C}$ . und wägt das reine Arsensulfür.

$$\text{As}_2\text{S}_3 \times 0,60976 = \text{As}.$$

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 13, 1778 (Fischer). — Lunge, Bd. I, S. 253 (Clark).

<sup>2)</sup> Siehe auch das S. 24 beschriebene Verfahren.

Ebenso genau ist die maassanalytische Bestimmung nach Fr. Mohr<sup>1)</sup>: Die Lösung wird mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisirt, mit 20 ccm einer kaltgesättigten Lösung von reinem (abgespültem)  $\text{NaHCO}_3$  und etwas frisch bereiteter Stärkelösung versetzt und mit einer Jodlösung (J in KJ-Lösung) titrirt, deren Titer mit einer vorrätzig gehaltenen salzsauren Lösung von arseniger Säure gestellt worden ist.



(Hundertstel N.-Jodlösung wird durch Auflösen von 1,2654 g über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknetem reinem Jod [Jodum resublimatum] mit 2—3 g Jodkalium hergestellt.)

**6. Antimon.** Die Einzelbestimmung wird selten ausgeführt; gewöhnlich bestimmt man es im Anschluss an die Arsenbestimmung aus dem Filtrate von Kupferjodür oder Rhodanür (siehe Gesamtanalyse 1 und 2). Schneller auszuführende Methoden für die Bestimmung des Antimons im Handelskupfer sind nicht bekannt. Kupfersorten mit erheblichem Antimongehalt (unbrauchbar für Legierungen ausser ordinärem Guss) kommen sehr selten in den Handel.

**7. Wismuth.** Wismuth ist eine der schädlichsten Verunreinigungen im Kupfer; schon 0,05 % Wismuth (als Metall, nicht als Antimonat oder Arsenat darin) machen das Kupfer kaltbrüchig und stark rothbrüchig! Aus diesem Grunde kaufen manche Raffinirwerke überhaupt kein wismuthhaltiges Kupfer. In Rio tinto-Cementkupfer (Analyse siehe unten) sind bis zu 5 % Wismuth nachgewiesen worden. Unter „Gesamtanalyse 1“ ist schon die Bi-Bestimmung nach P. Jungfer beschrieben worden; das nachstehende Verfahren ist in der Kgl. chemisch-technischen Versuchsanstalt<sup>2)</sup> zu Berlin in Anwendung: 10 g Kupfer werden in einem Becherglase in 60 ccm  $\text{HNO}_3$  vom spec. Gew. 1,3 gelöst, die klare<sup>3)</sup> Lösung mit reinem Natron so weit neutralisirt, dass Kongorothpapier nur noch ganz schwach gebläut wird, in eine Fünfliterflasche gebracht, mit 4 Liter destillirtem Wasser verdünnt, 5 g  $\text{NaCl}$  zugesetzt und tüchtig geschüttelt. (Das  $\text{NaCl}$  hält die kleine Menge  $\text{AgCl}$  in Lösung.) Nach dreitägigem ruhigen Stehen hat sich der Niederschlag völlig abgesetzt. Man hebert und filtrirt die Flüssigkeit ab, bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn aus,

<sup>1)</sup> Mohr, Lehrbuch der chemisch-analytischen Titirmethode. — Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. I, S. 373. — Rose-Finkener, Bd. II, S. 395. — Cl. Winkler, Prakt. Uebungen in der Maassanalyse, Freiberg 1888, S. 103.

<sup>2)</sup> Mit freundlicher Erlaubniss des Vorstehers, Herrn Geh. Bergrath Prof. Dr. R. Finkener, mitgetheilt.

<sup>3)</sup> Ungelöstes wird abfiltrirt und nach „Gesamtanalyse 1“ mit Soda und Schwefel aufgeschlossen u. s. w.

löst ihn in wenig Salzsäure, macht die Lösung schwach ammoniakalisch, filtrirt den Bi, Fe event. Sb enthaltenden Niederschlag ab, wäscht aus und löst den Niederschlag in wenig heisser Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2. In die verdünnte Lösung wird  $H_2S$  eingeleitet und der Niederschlag auf dem Filter mit gelbem  $(NH_4)_2S$  behandelt. Das zurückbleibende  $Bi_2S_3$  wird in heisser  $HNO_3$ , 1,2 spec. Gew. gelöst, die Lösung schwach ammoniakalisch gemacht, der jetzt ganz schwefelsäurefreie Niederschlag von Wismuthhydroxyd nach dem Auswaschen auf dem Filter in heisser  $HNO_3$  gelöst, die Lösung in einem geräumigen Porzellantiegel abgedampft, der Rückstand erst über dem Finkener-Thurm (S. 235), dann über freier Flamme erhitzt und gelinde geglüht. Das so erhaltene Wismuthoxyd,  $Bi_2O_3$ , wird gewogen.

$$Bi_2O_3 \times 0,89655 = Bi.$$

Das Verfahren von Fernandez-Krug und Hampe<sup>1)</sup> beruht auf der von Fresenius und Haidlen angegebenen<sup>2)</sup> Methode zur Trennung von Kupfer und Wismuth mittels Cyankaliumlösung: 10 g des Kupfers werden in 40 ccm  $HNO_3$  vom spec. Gew. 1,4 gelöst, die Lösung in einer Platinschale (oder Porzellanschale) mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol.  $H_2SO_4$  : 1 Vol.  $H_2O$ ) auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand über dem Finkener'schen Drahtnetzthurne bis zum beginnenden Forttrauchen der  $H_2SO_4$  erhitzt. Die erkaltete Masse wird mit 175 ccm einer Mischung von 25 ccm der Schwefelsäure von 50 Vol.-Proc. und 150 cc Wasser durch Erwärmen in Lösung gebracht, die Lösung abgekühlt und das jetzt wismuthfreie Bleisulfat abfiltrirt. (Arsensaures Wismuth, das in  $HNO_3$  schwerlöslich ist, konnte sich anfangs abgeschieden haben! Man prüft das Bleisulfat nach dem Wägen auf einen etwaigen Gehalt an Antimon durch Schmelzen mit Soda und Schwefel und bestimmt den Antimongehalt in der wässrigen Lösung der Schmelze, wie dies bei der „Gesammtanalyse“ angegeben wurde.) Zu der vom Bleisulfat abfiltrirten Lösung setzt man 25 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,125), verdünnt sie im Becherglase zu 350 ccm und leitet  $H_2S$  im flotten Strome bis zur vollständigen Ausfällung des Kupfers ein. Alsdann erhitzt man das Becherglas im fast kochenden Wasserbade 1 Stunde, bringt den sehr voluminösen Niederschlag auf ein geräumiges (eisenfreies) Filter und wäscht mit kochendem Wasser gut aus. (Das hierbei erhaltene Filtrat wird mit  $H_2S$ -Wasser auf etwa noch in Lösung befindliches Cu geprüft; es kann nach dem Kon-

<sup>1)</sup> Nach einer freundlichen Privatmittheilung.

<sup>2)</sup> Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. 2, S. 478. (Trennung von Cu und Bi bei der Weichblei-Analyse.)

centriren durch Eindampfen zur Bestimmung von Fe, Ni und Co dienen.) Den ausgewaschenen Niederschlag von  $\text{CuS}$  etc. bringt man mit einem Hornspatel und durch Abspritzen mit sehr wenig Wasser möglichst vollständig vom Filter herunter in das Becherglas, setzt festes Cyankalium hinzu, rührt um, bis sich alles  $\text{CuS}$  mit weingelber Farbe gelöst hat, erwärmt die Lösung gelinde und giesst sie durch das Filter, auf dem sich noch etwas  $\text{CuS}$  befindet. Nöthigenfalls ist dieser Rest von  $\text{CuS}$  mit etwas heisser  $\text{KCy}$ -Lösung zu übergiessen. Das auf dem Filter und im Becherglase zurückgebliebene Schwefelwismuth ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) wird mit heissem Wasser ausgewaschen, in verdünnter warmer  $\text{HNO}_3$  gelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt, mit Schwefelammonium versetzt und 10 Minuten im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Auswaschen wird das  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nochmals in verdünnter  $\text{HNO}_3$  gelöst, aus der Lösung durch tropfenweise zugesetztes Ammoniak im ganz geringen Ueberschusse das Wismuth als Hydroxyd gefällt (wobei eine Spur Cu in Lösung bleibt), das  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  in verdünnter  $\text{HNO}_3$  gelöst, die Lösung im gewogenen Porzellantiegel abgedampft und der Rückstand durch ganz allmähliches Erhitzen bis zum Glühen in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  übergeführt, das gewogen wird.

Kolorimetrische Wismuthbestimmung. Eine schnell auszuführende, von C. und J. J. Beringer<sup>1)</sup> mitgetheilte kolorimetrische Wismuthbestimmung verdient die besondere Beachtung der praktischen Chemiker. Die Methode beruht auf der Löslichkeit des dunkelbraunen Wismuthjodids,  $\text{BiJ}_3$ , in  $\text{KJ}$ -Lösung und der Schätzung des Bi-Gehaltes der intensiv gelben bis bräunlichgelben Lösung durch Verdünnen derselben zu einem bestimmten Volumen und Vergleichen mit Musterlösungen von bekanntem Bi-Gehalt mit Benutzung von genau gleich geformten Musterflaschen von rechteckigem Querschnitte (siehe Heine's kolorimetrische Kupferprobe S. 210). Nach der Originalbeschreibung wird die Nitratlösung von 10 g Kupfer mit Soda neutralisirt, mit 1—1,5 g  $\text{NaHCO}_3$  versetzt, 10 Minuten gekocht, der abfiltrirte Niederschlag in heisser verdünnter Schwefelsäure gelöst, ein Ueberschuss von  $\text{SO}_2$  und  $\text{KJ}$  in wässriger Lösung zugesetzt, gekocht, filtrirt, das Filtrat zu 50 ccm verdünnt und 50 ccm der gelben Lösung mit den Lösungen in den Musterflaschen verglichen.

Verf. zieht es vor, die verdünnte Sulfatlösung mit einem kleinen Ueberschusse von Rhodankalium in Gegenwart von  $\text{SO}_2$  zu fällen und erst das Filtrat davon mit 1—2 g  $\text{KJ}$  zu versetzen und dann durch ein doppeltes Filter zu filtriren; das Kochen ist nicht nöthig, ebenso

<sup>1)</sup> A Text-Book of Assaying by C. & J. J. Beringer, London. Charles Griffin & Co. 1889, S. 168 u. 182.

Verdünnung bis zu 500 ccm. 1 mg Wismuth in 500 ccm giebt noch deutliche Gelbfärbung. Die zu vergleichenden Lösungen müssen freie  $\text{SO}_2$  enthalten. Blei stört nicht, weil sich selbst reichliche Mengen des intensiv gelben Jodbleis farblos in KJ-Lösung auflösen. Das Vergleichen muss bei Tageslicht oder bei möglichst weisser, künstlicher Beleuchtung (elektrisches Bogenlicht, Gasglühlicht) vorgenommen werden.

Zur Einübung bezw. Kontrolle der Methode muss man sich eine wismuthfreie Kupferlösung selbst herstellen; ein vom Verf. zuerst benutzter, als „chemisch rein“ gekaufter Kupfervitriol und diverse andere vorrätige Kupferpräparate und Handelskupfer besaßen einen geringen Wismuthgehalt.

**8. Zinn.** Diese selten vorkommende Verunreinigung wird nach dem unter „Gesammtanalyse 1“ Gesagten abgeschieden und bestimmt.

**9. Selen und Tellur.** In amerikanischem Handelskupfer sind häufig geringe Gehalte von Selen und Tellur nachgewiesen worden<sup>1</sup>). Bei der Auflösung des Kupfers (siehe „Gesammtanalyse 2“ Hampe's Verfahren) geht Selen als Selensäure,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ , Tellur als tellurige Säure,  $\text{H}_2\text{TeO}_3$ , in Lösung; beide scheiden sich durch längere Einwirkung von schwefliger Säure in der Wärme quantitativ als Elemente in Form eines dunkelrothen oder schwärzlichen Pulvers zusammen mit metallischem Silber aus der Lösung ab. Wenn ihre Anwesenheit hierdurch erkannt worden, behandelt man das Gemisch von Silber, Selen und Tellur mit Salpetersäure, dampft die Lösung ab, bringt das Silber durch Abdampfen mit wenig Salzsäure zur Abscheidung, filtrirt und fällt Selen und Tellur zusammen durch Erwärmen der Lösung mit Zusatz einiger ccm salzsauren Hydroxylamins<sup>2</sup>). Man sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, trocknet dasselbe 4 Stunden bei ca.  $110^\circ\text{C}$ . und wägt. Wurde mehr als einige mg erhalten, so kann man eine annähernde Trennung nach dem Verfahren von H. Rose<sup>3</sup>) in folgender Weise ausführen. Man bringt die Substanz möglichst voll-

---

<sup>1</sup>) Verf. untersucht zur Zeit ein „Urmenetakupfer“, bei dessen Auflösung in schwacher Salpetersäure schwarze, zuerst für Gold gehaltene Partikelchen von Selen zurückbleiben. Das betreffende Kupfer löst sich in  $\text{HNO}_3$  von 1,4 spec. Gew. vollkommen klar auf. Vielleicht giebt im Kupfer vorhandenes Selen Veranlassung, dass eine geringe Menge Gold ebenfalls in Lösung geht. Es ist mehrfach beobachtet worden, dass die auf nassem Wege ausgeführte Goldbestimmung im Handelskupfer niedrigere Resultate giebt als die trockene Probe (Ansieden und Kupellation).

<sup>2</sup>) Keller, Ueber die Analyse des Raffinadkupfers vom Oberen See. Berg- und Hüttenmänn. Ztg. 1894, S. 410. The Journal of Franklin Inst. 1894, No. 823, S. 54.

<sup>3</sup>) Rose-Finkener, Handb. d. analyt. Chemie, Bd. 2, S. 431.

ständig von dem Filter in einen Rose'schen Tiegel, wägt das Filter zurück, setzt zu dem Gemisch von Selen und Tellur mindestens das 12fache Gewicht Cyankalium, schmilzt damit 10 Minuten bei mässiger Hitze in einer Wasserstoffatmosphäre und lässt im Wasserstoffstrome erkalten. Die Schmelze wird in heissem Wasser gelöst, die dunkelweinrothe Lösung von Tellurkalium stark verdünnt, einige Stunden Luft eingeleitet und schliesslich das abgeschiedene, schwarze krystallinische Tellur auf einem gewogenen Filter gesammelt. Nach vierstündigem Trocknen bei 100—110° wird gewogen; das Selen ergibt sich aus der Differenz.

Verf. kann keine Verbesserung in der Anwendung des Hydroxylamins zur Fällung finden, da dasselbe das Tellur erst nach dem vollständigen Abdampfen der Lösung und weiterem Erhitzen zur Abscheidung bringt, während wässrige schweflige Säure sofort reducierend einwirkt. Man thut gut, erst nach längerem Erwärmen mit wiederholten Zusätzen von wässriger  $\text{SO}_2$  zu filtriren und das Filtrat durch nochmaliges Erwärmen mit  $\text{SO}_2$  zu prüfen.

Selen giebt anfangs eine orangegelbe Trübung und dann eine rothe Fällung, die allmählich röthlich-schwarz wird und gleichzeitig ausfallendes Tellur verdeckt. Man begnügt sich gewöhnlich mit der Bestimmung von Selen + Tellur, die in gutem Raffinad zusammen selten mehr als 0,01 % betragen<sup>1)</sup>. Qualitativ lässt sich Tellur neben Selen schnell erkennen, wenn man das Gemisch beider mit 1—2 ccm concentrirter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Reagensglase schwach erwärmt, wobei sich zunächst nur Tellur (nach v. Kobell) mit kirschrother Farbe löst; erhitzt man stärker, so verschwindet die Tellurfärbung und vorhandenes Selen löst sich in der siedenden  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit gelbgrüner Farbe auf.

Selen ist ausserdem an dem sehr charakteristischen Geruche bei der Verbrennung leicht zu erkennen, Tellur an der Bildung von Tellurnatrium beim Schmelzen mit Soda und Kohlenstaub; die erkaltete Schmelze giebt mit wenig Wasser eine purpurrothe Lösung, welche sich schnell durch Abscheidung von Tellur trübt.

### 3. Für Schwarzkupfer (Rohkupfer, Gelfkupfer).

Schwarzkupfer wird aus gerösteten, hochhaltigen Kupfersteinen und aus oxydischen Kupfererzen durch reducirendes Schmelzen, oder aus Kupfersteinen direkt (durch den Kupfer-Bessemer-Process) gewonnen; aus ihm wird durch den Raffinirprocess das Garkupfer, Raffinad- oder Handelskupfer dargestellt.

Es ist stets erheblich verunreinigt und enthält 5—20 % von fremden Körpern in sehr wechselnden Mengen. Eisen und Schwefel sind stets

<sup>1)</sup> Egleston hat in einem Koloradokupfer 0,08 % Tellur nachgewiesen. Schon 0,03 % machen das Kupfer rothbrüchig.

darin; ausserdem kommen vor: Blei, Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Nickel und Kobalt, Zinn, Gold, Silber, auch Platin, Selen und Tellur.

Da die Platten oder Barren ziemlich ungleichmässig beschaffen sind, entnimmt man die Durchschnittspröbe am besten, indem man viele Platten vollständig durchbohrt, die feinen Spähne gut durchmischt und davon abwägt.

Die Untersuchung geschieht im Wesentlichen nach den unter „Handelskupfer“ (Gesamttanalyse 1. und 2. und „Einzelbestimmungen“) S. 215 u. f. beschriebenen Methoden. Edelmetalle werden am besten auf trockenem Wege durch Ansieden mit Blei und Kupellation (siehe „Silber“) bestimmt.

Zur Bestimmung des Schwefelgehalts löst man das Schwarzkupfer in starker Salpetersäure nach dem unter „Schwefelbestimmung in Kupferkies u. s. w.“ S. 213 beschriebenen Verfahren. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass in dem Ungelösten Bleisulfat enthalten sein kann. Man extrahirt daher daraus das Bleisulfat mittels Ammoniumacetat, fällt das Blei wieder durch  $H_2SO_4$  (oder als Chromat) und berechnet daraus den Schwefel in dem in  $HNO_3$  Unlöslichen.

Zur genauen Bestimmung des S-Gehaltes muss das Schwarzkupfer in Chlorstrome erwärmt, die flüchtigen Chloride in einer Vorlage aufgefangen werden u. s. w.

In stark durch Antimon und Nickel verunreinigten Schwarzkupfersorten findet sich nicht selten eine merkwürdige, oxydische Verbindung, der Kupferglimmer, eingeschlossen, der, wenn wie im Glimmerkupfer in grösserer Menge vorhanden, nicht nur eine blättrige Struktur des Kupfers verursacht, sondern es auch zur Herstellung von Raffinad (ausser durch Elektrolyse) untauglich macht. Nach der Untersuchung von Hampe besteht der in kleinen, gelben Blättchen beim Auflösen von Glimmerkupfer in Salpetersäure zurückbleibende, von Bleisulfat und Antimonsäure befreite Kupferglimmer aus:  $6 Cu_2O, Sb_2O_5 + 8 NiO, Sb_2O_5$ . Die Verbindung kann durch Schmelzen mit Soda und Schwefel oder mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen werden.

#### 4. Für Cementkupfer.

Das aus Kupferlaugen und Grubenwässern durch Eisen (Roheisen, Schmiedeeisen-Abfälle, Eisenschwamm) gefällte Cementkupfer ist gewöhnlich durch viele Metalle, ferner Antimon, Arsen, basische Eisensalze, Kalksalze etc. etc. verunreinigt und wasserhaltig.

Zur Probenahme wird eine grössere, aus vielen Säcken entnommene Quantität (25 kg) durch Absieben mit Siebsätzen aus durchlochtem Blechen unter Vermeidung des Verstäubens in 3—4 verschiedene Produkte zerlegt und davon in deren Gewichtsverhältniss zum Gesamtgewicht der Siebprodukte für die Untersuchung 100—200 g abgewogen.

Man bestimmt in einem Theile der Lösung (die Lösung von 100 g Substanz wird zu 2 l verdünnt) Kupfer, Wismuth, Arsen, Antimon, Blei, Eisen nach den unter „Handelskupfer“ beschriebenen Methoden. Die Edelmetalle werden auf trockenem Wege bestimmt.

Das bei 100° fortgehende Wasser wird mit einer besonderen Einwaage von einigen Hundert g ermittelt.

Ein Chlorgehalt wird durch Auskochen einer Durchschnittsprobe von 50 g mit etwa 300 ccm stark verdünnter  $\text{HNO}_3$  (1 Vol. vom spec. Gew. 1,2 : 10 Vol. Wasser), Filtriren und Fällung von  $\frac{1}{10}$  des Filtrats mit Silbernitrat bestimmt.

Nachstehend einige Analysen von Schwarzkupfer, Kupferspeise und Cementkupfer.

	Schwarzkupfer			Kupferspeise
	Mansfeld	Fahlun (Schweden)	Stefanshütte (Oberungarn)	(Abzugsspeise) Stefanshütte
Kupfer	94,52	94,44	86,50	37,50
Eisen	0,62	3,29	3,50	11,69
Zink	1,09	0,33	—	nicht best.
Blei	1,93	0,57	—	-
Silber	0,03	0,07	0,30	-
Nickel	0,76	0,23	} Spuren	1,15
Kobalt	0,23	0,18		0,74
Schwefel	0,86	0,75	1,10	3,19
Arsen	nicht best.	nicht best.	nicht best.	nicht best.
Antimon	—	—	8,50!	45,73

### Cementkupferanalysen

(aus Schnabel, Metallhüttenkunde, Bd. I).

Oker (nach Bräunung) (mit Schmiedeeisen gefällt)	Wittkowitz (Mähren)	Rio tinto
Cu 77,45	Cu 69,45	Cu 51,90
Pb 0,63	Ag 0,521	Ag 2,35
Ag 0,10	Au Spur	Pb 1,45
Bi 0,006	Bi 0,17	Bi 4,95 !
As 0,04	Pb 1,50	Fe 7,00
Sb 0,15	As 1,45	Sb 0,50
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 6,72	Fe 2,77	As 2,95 !
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 0,99	Co 0,13	S 5,10 (als Ferrisulfat etc.)
Zn 1,02	Ni 0,03	CaO 0,60
Mn 0,02	Zn 0,36	NaCl 0,40
Co + Ni 0,03	$\text{SO}_3$ 5,93	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1,40

Oker (nach Bräunung) (mit Schmiedeeisen gefällt)	Wittkowitz (Mähren)	Rio tinto
MgO + } Alkalien } 2,71	Cl 1,22	Sand 5,00
SO <sub>3</sub> 4,58	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,20	Kohle 6,40
Cl 1,19	Na <sub>2</sub> O 1,48	O, Wasser } u. Verlust } 10,00
Unlösliches 0,61	CaO 2,19	100,00 %
O, Feuchtig- keit u. Verl. } 3,754	MgO 0,28	
100,00 %	Wasser 2,98	
	An Metalle } gebund. O } 8,98	
	99,641 %	

### 5. Für Kupferaschen (Glühspan und Walzsinter), Krätzen und Fegsel.

Von nicht durch Schmutz, Holzpartikel etc. verunreinigten Aschen und Krätzen zerstampft man eine grössere Probe von einigen kg, trennt durch Blechsiebe in mehrere Produkte und wägt entsprechende Mengen, zusammen etwa 50 g ab. Grössere Eisenstückchen werden hieraus mit dem Magneten entfernt; das Uebrige erwärmt man 1 Stunde hindurch in einer bedeckten Porzellanschale auf dem kochenden Wasserbade mit 300 ccm gewöhnlicher Salzsäure, der in mehreren Portionen zusammen 30 ccm HNO<sub>3</sub> (1,2 spec. Gew.) zugesetzt werden. Wenn das Spritzen aufhört, wird verdünnt, die abgekühlte Lösung in einen Literkolben gespült, 50 ccm entnommen, mit 5 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit HNO<sub>3</sub> versetzt und das Kupfer elektrolytisch auf dem Konus niedergeschlagen. Man kann auch die filtrirte schwefelsaure Lösung mit Natriumhyposulfit fällen, dies in Kupferoxyd überführen und als solches wägen.

Reiner Glühspan und Walzsinter können mit starker Salpetersäure gelöst und die so erhaltene Lösung nach dem Verdünnen sofort elektrolytisch werden.

Durch organische Substanzen verunreinigte Aschen (Fegsel) werden gebrannt, gesiebt und, wenn viel Metallisches darin zu erkennen war, mit Salpetersäure unter Zusatz von wenig Salzsäure 1—2 Stunden erwärmt. Von der stark verdünnten Lösung wird eine 2—2,5 g Substanz entsprechende Menge entnommen, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgedampft u. s. w. Bestand das Material hauptsächlich aus Oxyden, dann löst man in Salzsäure mit Zusatz von wenig Salpetersäure.

## 6. Für Phosphorkupfer, Siliciumkupfer und Mangankupfer (Zusätze zu Kupferlegierungen).

Phosphorkupfer wird hauptsächlich als sauerstoffziehender Zusatz (Ersatz für rothen Phosphor) den Bronzelegierungen zugesetzt, Siliciumkupfer dient zur Herstellung von Siliciumbronze (für Telephondrähite etc.), Mangankupfer zur Herstellung manganhaltiger Kupfer-Zinklegierungen, wie Deltametall etc.

Sie sind sämmtlich sehr spröde, lassen sich leicht pulverisiren und werden in Form sehr feinen Pulvers für die Analyse angewendet.

Gewöhnlich sind sie mit Benutzung sehr reinen Handelskupfers hergestellt.

*a) Phosphorkupfer* kommt mit einem P-Gehalt bis zu 20% in den Handel.

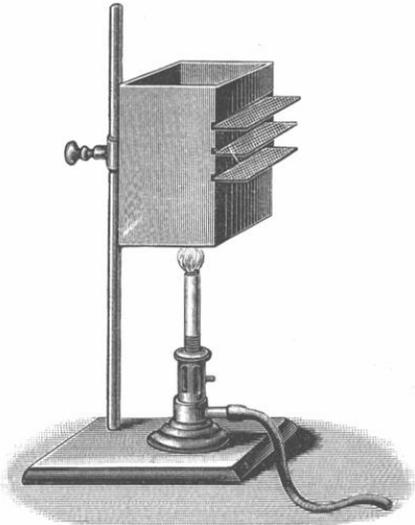
1. Phosphorbestimmung. 0,5 g der sehr fein gepulverten Substanz werden in einer bedeckten Porzellanschale mit 10 ccm  $\text{HNO}_3$  (1,4 spec. Gew.) übergossen und die Schale längere Zeit über einer ganz kleinen Flamme erhitzt; wenn nach einer halben Stunde noch unzeretzte Substanz zu erkennen ist, werden nach und nach einige Tropfen Salzsäure zugesetzt. In diesem Falle wird die erhaltene Lösung mit 10 ccm gewöhnlicher  $\text{HNO}_3$  abgedampft. (Phosphorkupfer löst sich viel schneller in Königswasser, dabei verflüchtigt sich aber viel Phosphor als Chlorid.) Man nimmt den Abdampfungsrückstand mit wenig  $\text{HNO}_3$  und Wasser auf, filtrirt etwa abgeschiedene Kieselsäure ab, übersättigt die Lösung in einem Becherglase stark mit Ammoniak und fällt die Phosphorsäure durch Magnesiummischung. Von dem Doppelsalz eingeschlossene Spuren von Kupfer wirken kaum auf das Resultat ein, man kann jedoch die ausgewaschene phosphorsaure Ammoniakmagnesia in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure lösen und unter Zusatz von etwas Magnesiummischung rein ausfällen. Man wägt schliesslich das Pyrophosphat,  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 0,27928 = \text{P}$ .

Verf. zieht die Fällung der Phosphorsäure mittels Molybdänsäurelösung und die Weiterbehandlung des Niederschlages nach dem Verfahren von R. Finkener<sup>1)</sup> vor: Ein Fünftel der Auflösung von 0,5 g Substanz wird durch Abdampfen in einer  $\frac{1}{4}$  Liter fassenden Porzellanschale zu etwa 10 ccm Volumen concentrirt, 150 ccm der nach Finkener bereiteten Molybdänsäurelösung zugesetzt und so viel Ammoniumnitrat eingetragen, wie sich bei längerem Umrühren in der Kälte auflöst. Die  $\text{P}_2\text{O}_5$  scheidet sich in 12—18 Stunden quantitativ als Am-

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 11, 1638. — Ztschr. f. analyt. Chemie 1882, S. 566.

moniumphosphomolybdat ab. Nach dieser Zeit filtrirt man durch ein einige Minuten vorher mit konzentrierter Ammoniumnitratlösung befeuchtetes, dichtes Filter ab und wäscht die gelbe Verbindung mit einer 20%igen Lösung von Ammoniumnitrat aus, die mit wenig  $\text{HNO}_3$  angesäuert ist. Man kann zuletzt einmal mit 5%iger Salpetersäure (5 ccm  $\text{HNO}_3$  von 1,2 spec. Gew. in 100 ccm enthaltend) auswaschen. Der Niederschlag wird darauf mit wenig Wasser in einen geräumigen, gewogenen Porzellantiegel gespritzt, den man dann auf ein kochendes Wasserbad stellt. Man bringt das an der Wandung der Schale Haftende durch etwas verdünntes Ammoniak in Lösung, löst damit die noch am Filter haftende gelbe Substanz, wäscht das Filter 3 mal mit wenig Wasser aus und dampft diese Lösung nebst Waschwasser in einem Porzellantiegel auf dem Wasserbade ein. Wenn das Volumen nur noch wenige ccm beträgt, wird ein Tropfen Ammoniak zugesetzt, umgeschwenkt und die Lösung mit wenig Wasser in den gewogenen Porzellantiegel gebracht, dessen Inhalt nach Zusatz einiger Tropfen  $\text{HNO}_3$  auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft wird. Zur Verflüchtigung des Ammoniumnitrats und zur Gewinnung einer wägbaren

Fig. 75.



P-Verbindung wird nunmehr der Tiegel auf dem Finkener'schen Stativ (Fig. 75) über der durch (anfangs) 3 Drahtnetze abgekühlten Bunsenflamme ganz allmählich erhitzt, durch Herausziehen des untersten Drahtnetzes und Vergrössern der Flamme dann die Temperatur gesteigert, bis schliesslich ein eine Minute lang auf den Tiegel gelegtes Uhrglas nicht mehr durch  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  beschlägt. Noch stärkeres Erhitzen ist nicht nöthig; wenn ein kleiner Theil des gelben Salzes durch zu starkes Erhitzen grünlich-schwarz geworden ist (durch partielle Reduktion von  $\text{MoO}_3$ ), hat dies doch keinen merklichen Einfluss auf die Bestimmung. Man stellt den noch über  $100^\circ$  warmen Tiegel in einen Schwefelsäureexsikkator und wägt den bedeckten Tiegel nach  $\frac{1}{2}$  Stunde.

Nach Finkener enthält das „gelbe Salz“ 3,794%  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder 1,6563% P.

Die „Molybdänsäurelösung“ stellt man her, indem man 80 g käufliches Ammoniummolybdat mit 640 ccm Wasser und 160 ccm Ammoniak (spec. Gew. 0,925) in einer Flasche bis zur Auflösung schüttelt und diese Lösung in mehreren Portionen unter Umrühren in eine gut abgekühlte Mischung von 960 ccm  $\text{HNO}_3$  (von 1,18 spec. Gew.) und 240 ccm Wasser einträgt. Man hebt die Lösung in einer lose (durch ein Becherglas) bedeckten Standflasche auf; in einer fest verschlossenen Flasche setzt sie bald erhebliche Mengen eines gelben, sauren Ammoniummolybdats ab.

Von dieser Lösung muss stets ein Ueberschuss angewendet werden, sodass nach Finkener höchstens  $\frac{2}{3}$  des Zusatzes zur Bildung des gelben Salzes selbst verbraucht werden.

In der zu fällenden Lösung enthaltene Arsensäure geht zum grössten Theil als arsenmolybdänsaures Ammonium in den Niederschlag ein, ebenso fällt gelöste Kieselsäure als entsprechende Verbindung aus. Beide werden vorher abgeschieden (siehe „Einzelbestimmung 4. Phosphor“, S. 224).

2. Kupferbestimmung. 1 g des feinen Pulvers wird in einer bedeckten Porzellanschale mit einer Mischung von 10 ccm  $\text{HNO}_3$  (1,2 spec. Gew.) und 5 ccm der gewöhnlichen, 25 %igen Salzsäure gelöst, die Lösung mit 1—2 ccm destillirter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgedampft, 10 ccm Wasser zugesetzt, nochmals abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst,  $\text{HNO}_3$  zugesetzt und elektrolytirt.

**b) Siliciumkupfer.** Enthält meistens ca. 12 % Silicium.

1 g der feingepulverten Substanz wird längere Zeit mit 10—20 ccm  $\text{HNO}_3$  (1,4 spec. Gew.) in einer bedeckten Porzellanschale erhitzt, schliesslich 1—2 ccm Salzsäure zugesetzt, weiter erwärmt, mit 2 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgedampft und der Rückstand über dem Finkener-Thurme (Fig. 75) bis zum Entweichen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Dämpfen erhitzt, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. Man nimmt den Rückstand mit Wasser unter Erwärmen auf, filtrirt die Kieselsäure ab, wäscht mit heissem Wasser aus und fällt aus dem Filtrate das Kupfer. Das feuchte Filter wird in einem bedeckten Platintiegel bis zur vollständigen Verkohlung des Papiers erhitzt, der Deckel abgenommen und stark geglüht. Man prüft die gewogene  $\text{SiO}_2$  auf ihre Reinheit, indem man sie mit 10 ccm reiner Flusssäure und 1 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf dem Wasserbade löst, die Lösung abdampft, dann vorsichtig die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verjagt und den etwaigen Rückstand ( $\text{CuO}$ ) stark bei Luftzutritt glüht.

$$\text{SiO}_2 \times 0,46667 = \text{Si}.$$

**c) Mangankupfer.** Wird mit sehr verschiedenen Mangangehalten, bis zu 40 %, in den Handel gebracht. Die Fabrikate der Isabellenhütte

(Nassau) z. B. enthalten ca. 4, 10, 15 und 30% Mangan und sind bez. kupferroth, röthlichgrau, gelblichgrau und grau gefärbt. Zur Probenentnahme werden einige Barren durchbohrt und die feinen Späne gut durchgemischt. Das Mangankupfer enthält stets etwas Eisen (1—2%), etwas Silicium und die Verunreinigungen des verwendeten Kupfers.

Analyse. 1 g Späne werden in einer bedeckten Porzellanschale in 10—15 ccm schwacher Salpetersäure gelöst, die Lösung mit 2 ccm  $H_2SO_4$  abgedampft, der Rückstand zur vollständigen Abscheidung der  $SiO_2$  weiter erhitzt, nach dem Erkalten mit  $H_2SO_4$  und Wasser erwärmt, die Lösung filtrirt und die  $SiO_2$  wie unter „b) Siliciumkupfer“ bestimmt<sup>1)</sup>. Man verdünnt darauf die Lösung zu 400—500 ccm, setzt noch einige ccm  $H_2SO_4$  hinzu und fällt das Kupfer durch Einleiten von  $H_2S$  in die mässig erwärmte Lösung. Der mit schwach schwefelsaurem und  $H_2S$ -haltigem Wasser ausgewaschene Niederschlag von  $CuS$  wird entweder nach dem Verfahren von H. Rose in  $Cu_2S$  übergeführt, oder in  $HNO_3$  gelöst und die Lösung elektrolysirt. Das Filtrat vom  $CuS$  wird in einer Porzellanschale eingedampft, nach der Verjagung des  $H_2S$  durch einige Tropfen Bromwasser oxydirt, bis zu ca. 200 ccm concentrirt, die abgekühlte Lösung zu 300 ccm in einem Messkolben aufgefüllt, 100 ccm ( $\frac{1}{3}$ ) zur Bestimmung des Eisengehaltes (Reduktion mit amalgamirtem Zink, Titration mit Kaliumpermanganat) entnommen und in  $\frac{2}{3}$  der Lösung das Mangan nach der Methode von Volhard (S. 37 ff.) durch Titration mit Permanganat bestimmt. Zwei vom Verfasser ausgeführte Analysen ergaben folgende Resultate:

	Kupfer	Mangan	Silicium	Eisen	Nickel	Blei
a)	68,39	29,94	0,07	1,29	0,19	0,06
b)	56,29	40,86	1,08	1,50	0,10	Spur

### 7. Für Kupferlegirungen mit Zinn, Zink, Blei, Eisen, Mangan und Edelmetallen<sup>2)</sup>.

(Kupfer-Nickel-Legirungen und Neusilber siehe unter „Nickel“, Weissmetalle (Antifriktionsmetalle) und Britanniametall unter „Zinn“, Aluminiumbronzen unter „Aluminium“.)

<sup>1)</sup> Etwa vorhandenes Blei findet sich als Sulfat bei der Kieselsäure und wird durch Uebergiessen des Filters mit einer heissen Ammoniumacetatlösung ausgezogen.

<sup>2)</sup> Ueber Zusammensetzung, Herstellung und Eigenschaften dieser Legirungen siehe Ausführliches in dem Abschnitte „Kupfer“ in Muspratt's Chemie, IV. Aufl., Bd. 4 und in „A. Ledebur, die Metallverarbeitung auf chemisch-physikalischem Wege.“ Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1882.

Die Kupferlegirungen werden stets mittels Salpetersäure gelöst, bezw. zersetzt, zinnreiche Legirungen müssen in Form von Spänen oder ausgeplatteten Stückchen verwendet werden.

*a) Bronzen* (Glockengut, Kanonenbronze, Phosphorbronze, Phosphorbleibronze, Maschinenbronze, Manganbronze, Statuenbronze, Medaillenbronze, Siliciumbronze).

1 g Späne werden in einer durch Wasser gekühlten, bedeckten, halbkugelförmigen Schale (am besten in einer Platinschale von ca. 300 ccm Inhalt, deren Ausguss vollständig von dem Uhrglase bedeckt wird) mit 10 ccm reiner  $\text{HNO}_3$  von 1,4 spec. Gew. übergossen, die Schale nach  $\frac{1}{2}$  Stunde auf ein kochendes Wasserbad gestellt, nach dem Verschwinden der nitrosen Dämpfe 100 ccm kochendes Wasser zugesetzt, 5 Minuten über freiem Feuer gekocht, die Zinnsäure durch ein dichtes, aschenfreies Filter abfiltrirt, mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, das Filter in einem gewogenen Porzellantiegel verascht, der Niederschlag in den Tiegel gebracht, 10 Minuten stark geglüht, nach einigen Minuten der noch warme Tiegel in den Exsikkator gestellt und nach  $\frac{1}{2}$  Stunde gewogen.  $\text{In Sn O}_2 \times 0,78667 = \text{Sn}$  (abgekürzt 0,787).

Das Filtrat von der Zinnsäure wird in einer flachen Porzellanschale (von etwa 15 ccm Durchmesser) mit 2 ccm destillirter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in 30 ccm Wasser gelöst, die Schale durch Schwimmen auf kaltem Wasser abgekühlt und das Bleisulfat nach einer Stunde durch ein kleines Filter abfiltrirt. Man wäscht mehrmals mit schwach schwefelsaurem Wasser (100 ccm Wasser, 0,5 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und zuletzt 1mal mit reinem Wasser aus, trocknet das Filter und verascht es bei niedriger Temperatur in einem tarirten Porzellantiegel. Haben sich hierbei Bleikügelchen gebildet, so erwärmt man den Tiegel mit einigen Tropfen schwacher  $\text{HNO}_3$  auf dem Wasserbade, setzt einen Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu, dampft ab, verjagt die Schwefelsäure (über dem Finkener-Thurm, S. 235) und glüht. Eine grössere Menge Bleisulfat wird vom Filter auf Glanzpapier gebracht und erst nach dem Veraschen des Filters, bezw. nach der Behandlung des Rückstandes mit  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und dem Verjagen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in den Tiegel gegeben.  $\text{Pb SO}_4 \times 0,68317 = \text{Pb}$  (abgekürzt 0,683).

Aus dem Filtrate vom Bleisulfat bestimmt man zunächst das Kupfer, indem man die Lösung in einem tarirten, grösseren Platintiegel (von ca. 150 ccm Inhalt) mit 5 ccm destillirter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 0,2 bis 0,5 ccm  $\text{HNO}_3$  vom 1,2 spec. Gew. versetzt, mit der Platinanode umrührt und mit Benutzung des Stativs von Finkener elektrolysirt (siehe „elektrolytische Kupferbestimmung“). (Man darf die Elektrolyse nicht übermässig lange dauern lassen, weil sich sonst, veranlasst durch reichliche Wasserstoffentwicklung an der Kathode, das Kupfer in grossen

Blasen von der Tiegelwandung loslöst. Diese Blasen schliessen Säure ein, die sich nicht durch Auswaschen des Tiegels entfernen lässt.) Nach 6—7 Stunden ist das Kupfer vollständig ausgeschieden, oder noch eine minimale Menge (1 mg oder wenig mehr) davon in Lösung.

Der einfache Apparat wird schnell auseinandergenommen, die Anode mit Uhrglas auf ein Uhrglas gelegt, der Tiegelinhalt in ein Becherglas entleert, der Tiegel 3mal mit je 10—20 ccm destillirtem Wasser ausgespült, mit 5 ccm absolutem Alkohol umgeschwenkt, der Alkohol abgegossen und der Tiegel 5 Minuten auf einem kochenden Wasserbade erwärmt. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde bestimmt man die Gewichtszunahme, das Kupfer.

Man spritzt die Anode und das kleine Uhrglas ab, leitet in die mit den Spülwässern vereinigte entkupferte Lösung  $\frac{1}{4}$  Stunde hindurch  $H_2S$  ein, erwärmt und filtrirt die etwa abgeschiedenen Flocken von  $CuS$  durch ein kleines Filter ab. Das Auswaschen kann mit kochendem Wasser geschehen, weil sich das so erhaltene  $CuS$  nicht leicht oxydirt. Durch Veraschen des Filters und starkes Glühen bei Luftzutritt (Rösten) führt man die kleine Menge  $CuS$  in  $CuO$  über, das gewogen wird.  $CuO \times 0,798 = Cu$ .

Ergab die Berechnung aus dem gewogenen  $Cu$ , dem  $CuO$ , der  $SnO_2$  und dem  $PbSO_4$  nahezu 100%, so dampft man das Filtrat vom  $CuS$  zur Bestimmung der darin vielleicht noch enthaltenen kleinen Mengen von  $Fe$  und  $Ni$  über einer kleinen Flamme ein, verjagt (ohne dass Kochen eintritt) die Schwefelsäure und glüht den Rückstand. Besteht derselbe nur aus einem rothen Hauch von  $Fe_2O_3$ , dann löst man dies in wenig Salzsäure durch Erwärmen auf, verdünnt die Lösung mit 20—30 ccm Wasser, erwärmt auf ca.  $70^\circ$ , fügt etwas Jodkalium hinzu, rührt um, kühlt die Lösung schnell ab und titrirt das freie Jod nach Zusatz von Stärkelösung mit einer gestellten Lösung von Natriumhyposulfit. Wenn der Glührückstand z. Th. aus kompakten Stückchen besteht, event. kleine Mengen von Zink und Nickel ausser Eisen vorhanden sind, löst man ihn in einigen ccm Salzsäure, dampft mit einigen Tropfen  $H_2SO_4$  ab, nimmt mit Wasser auf und fällt aus der verdünnten, zuerst (mit Benutzung von Kongorothpapier) durch kohlen-saures Natron neutralisirten und dann ganz schwach mit verdünnter  $H_2SO_4$  angesäuerten Lösung durch längeres Einleiten von  $H_2S$  das Zink als  $ZnS$  aus (siehe „Zink“). Das Filtrat hiervon wird in einer Porzellanschale gekocht, mit Bromwasser im Ueberschuss versetzt, Nickel und Eisen durch Zusatz von Natronlauge gefällt, auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen. Durch Glühen bei Luftzutritt erhält man aus dem Gemisch von Eisenhydroxyd und Nickeltrihydroxyd die Oxyde  $Fe_2O_3 + x NiO$ , wägt diese, löst sie in Salzsäure, titrirt das Eisen (wie oben),

bringt es als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Abzug und findet das  $\text{NiO}$  als Rest.  $\text{NiO} \times 0,7867 = \text{Ni}$ .

Man kann auch aus der Lösung beider zunächst das Eisen als basisches Acetat fällen und aus dem Filtrate hiervon das Nickel durch Natronlauge und Bromwasser als Trihydroxyd,  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ ; beide werden dann geglüht und als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{NiO}$  gewogen.

Wenn der selten über 0,2% betragende Nickelgehalt nicht besonders bestimmt werden soll, verfährt man einfacher durch schwaches Uebersättigen der verdünnten salzsauren Lösung des Glührückstandes mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 5 Minuten langes Kochen, Abfiltriren des unreinen basischen Zinkkarbonats, Auswaschen mit heissem Wasser und Trocknen des Niederschlags, der erst nach dem bei möglichst niedriger Temperatur erfolgten Veraschen des Filters in den betreffenden Porzellantiegel gebracht und durch Glühen in unreines (Fe- und ? Ni-haltiges) Zinkoxyd übergeführt wird. Nach dem Wägen löst man dasselbe in wenig Salzsäure, titirt das Eisen (wie oben) und bringt es als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Abzug.  $\text{ZnO} \times 0,8025 = \text{Zn}$ .

Zinkhaltige Bronzen (Maschinenbronze, Lagerguss, Statuenbronze, Medaillenbronze).

Wenn bei der Berechnung ( $\text{Cu} + \text{Zn} + \text{Pb}$ ) mehr als 1% (Zn) fehlt, fällt man zunächst das Zink aus der verdünnten, ganz schwach mineral-sauren Lösung durch  $\text{H}_2\text{S}$  und wägt es als  $\text{ZnS}$  (siehe „Zink“). Aus dem Filtrate vom  $\text{ZnS}$  werden Fe und Ni gemeinsam gefällt und wie oben bestimmt.

Mangan, das manchen Cu-Sn-Zn-Legirungen in Form von Mangankupfer zugesetzt wird (Manganbronze), giebt sich bei der elektrolytischen Fällung des Kupfers durch Violettfärbung der Flüssigkeit an der Anode bzw. Abscheidung von Flocken von wasserhaltigem Mangandioxyd zu erkennen. In diesem Falle dampft man die entkupferte Lösung ein, verjagt den grössten Theil der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , fällt nach dem Verdünnen, Neutralisiren u. s. w. das Zink durch  $\text{H}_2\text{S}$  und aus dem Filtrate vom  $\text{ZnS}$  durch Natronlauge und Bromwasser Mangan und Eisen gemeinschaftlich, glüht den gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag stark im Porzellantiegel bei Luftzutritt und wägt das Gemisch von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Alsdann dampft man mit Salzsäure ab und titirt das Eisen, das als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Abzug gebracht wird.  $\text{Mn}_3\text{O}_4 \times 0,7205 = \text{Mn}$ .

Eine genauere Bestimmung des (meist geringen) Mangangehaltes dürfte selten erforderlich sein. Man würde zu diesem Zwecke das Eisen aus der Lösung der beiden Oxyde durch Ammoniumacetat und Kochen abscheiden und aus dem Filtrate von dem basischen Eisenacetat das Mangan durch Zusatz von Ammoniak, Schwefelammonium und Kochen

als Sulfür fällen<sup>1)</sup>, nach dem Trocknen durch Glühen mit S im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome in Mn S überführen und dieses wägen.  $Mn S \times 0,63218 = Mn$ .

Das Vorhandensein von Mangan lässt sich schnell konstatiren, wenn man einige ccg der Legirung im Reagensglase in wenig Salpetersäure löst oder damit zersetzt, einkocht, den Rückstand glüht und darauf mit etwa 1 g K Cl O<sub>3</sub> schmilzt; eine hierbei entstehende schön rothe Schmelze deutet auf Mangan.

### Verunreinigungen der Zinnsäure und ihre Bestimmung.

Eine gelbliche oder bräunliche Färbung der Zinnsäure deutet auf Eisenoxyd; sie kann ausserdem durch Antimonsäure, Arsensäure, Phosphorsäure und wenig Kupferoxyd verunreinigt sein.

Bei technischen Untersuchungen genügt meistens die qualitative Prüfung auf Arsen und Antimon. Zu dem Zwecke schmilzt man die Zinnsäure mit ca. 2 g Aetzkali in einem eisernen oder aus Nickelblech hergestellten Löffel (35 mm Durchmesser, 10 mm tief, der Stiel 150 mm lang) über der grossen Bunsenflamme bis zum ruhigen Fliessen; hierbei schützt man die Hand durch ein Handtuch und kehrt das Gesicht ab. Die fast erkaltete Schmelze wird mittels ca. 25 ccm Wasser in einem Becherglase durch Umrühren in einigen Minuten gelöst, die Lösung mit 25 ccm reiner 25 %-iger Salzsäure übersättigt und in einem vereinfachten Marsh'schen Apparate mit ganz reinem Zink (in Granalienform) geprüft. Ein grosses Reagensglas (180 mm lang, 30 mm lichte Weite) ist hierzu gut geeignet. Man bringt zuerst etwa 10 g Zinkgranalien hinein, dann die zu prüfende Lösung, steckt oben in das Glas einen 30—40 mm dicken Wattepfropf und verschliesst schnell mit einem Kautschukstopfen, durch dessen Durchbohrung ein zur Spitze ausgezogenes, kurzes Glasrohr führt, auf das man eine Platinlöthrohrspitze gesteckt hat. In die Wasserstoffflamme hält man eine glasierte Porzellanplatte und stellt sich auf derselben eine Reihe von „Flecken“ her. Je 1 mg Arsen oder Antimon giebt sofort braune bezw. stumpfschwarze Flecken auf der Platte. Reine (braune) Arsenflecken verschwinden sofort beim Betupfen mit Eau de Javelle, Antimonflecken werden dadurch nicht merklich angegriffen. Hat man diese Flecken wiederholt mit Lösungen von bekanntem Arsen- bezw. Antimongehalte hergestellt, so kann man aus der Intensität der aus der Probelösung erhaltenen Flecken schliessen, ob mehr als „Spuren“ oder mehr als Zehntel-Procente dieser Verunreinigungen in der betreffenden Legirung enthalten sind.

<sup>1)</sup> Rose-Finkener, Quant. Analyse S. 78, 77 und 925. — Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd I, S. 257 u. f.

(Ein höherer Antimon- und Bleigehalt der Bronze macht es wahrscheinlich, dass sie aus „alten Metallen“, z. B. mit Benutzung von durch „Weissmetall“ verunreinigten Spähnen von Lagern etc. hergestellt worden ist. Aus besten Handelsmetallen hergestellte Bronzen dürfen nur wenig (0,1—0,2 %) Blei (aus dem raffinierten Zink des Handels stammend) und Spuren von Arsen und Antimon enthalten; Streitigkeiten betreffend Lieferungen von Legierungen sind nicht selten.)

Zur quantitativen Bestimmung der Verunreinigungen wird die Zinnsäure durch Schmelzen mit dem 6fachen Gewichte der Mischung gleicher Theile Soda und Schwefel (oder eben so viel entwässerten Natriumhyposulfits) im Porzellantiegel aufgeschlossen und die mit heissem Wasser erhaltene Lösung filtrirt, wobei Cu, Fe, event. eine Spur Blei als Schwefelmetalle auf dem Filter bleiben, Zinn, Arsen und Antimon als Sulfosalze in Lösung gehen. Beim Betropfen des Filters mit heisser, verdünnter Salzsäure lösen sich FeS und PbS auf, CuS bleibt ungelöst. Zur Abscheidung des Pb wird die Lösung mit einigen Tropfen  $H_2SO_4$  abgedampft, das Eisen aus dem Filtrate nach Zusatz einiger Tropfen Bromwasser durch Ammoniak gefällt, als geglühtes  $Fe_2O_3$  gewogen oder in Salzsäure gelöst und titrirt. Die kleine Menge CuS wird nach dem Auswaschen durch Rösten im Platintiegel in CuO übergeführt und als solches gewogen. Die dunkelgelbe Lösung der Sulfosalze wird (nach dem Verfahren von Hiepe<sup>1)</sup>) zur möglichst vollständigen Oxydation des über  $Na_2S$  in der Lösung enthaltenen Schwefels mit einem Zusatze reiner Natronlauge zum Sieden erhitzt und nach und nach, nicht bis zur vollständigen Entfärbung, mit kleinen Portionen von wässrigem Wasserstoffsperoxyd versetzt; hat sie sich hierbei doch ganz entfärbt, dann muss man vor der Ausfällung der Schwefelmetalle mittels Schwefelsäure einen kleinen Zusatz von Schwefelnatrium machen. Nach längerem Erhitzen der mit  $H_2SO_4$  angesäuerten Lösung (zur Austreibung des  $H_2S$ ) werden die so nur wenig mit freiem Schwefel gemischten Schwefelmetalle abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen, dem kleine Mengen Ammoniumacetat und Essigsäure zugesetzt sind. Darauf löst man die Schwefelmetalle in Salzsäure und  $KClO_3$ , fällt aus der mit rauchender Salzsäure versetzten Lösung durch längeres Einleiten von  $H_2S$  nur das Arsen, erwärmt das Filtrat vom Schwefelarsen mit wenig Bromwasser und trennt Zinn und Antimon in der etwas verdünnten Lösung durch reines Eisen (siehe „Weissmetallanalyse“). Das Antimon wird schliesslich als  $SbO_2$  gewogen, das Arsen als  $Mg_2As_2O_7$  (siehe „Arsen“). In der Legirung enthaltener Phosphor wird in einer besonderen Probe (siehe unten Phosphorbronze) bestimmt und die ent-

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 1889, S. 1303.

sprechende Menge  $P_2O_5$  von der unreinen Zinnsäure event. in Abzug gebracht, obgleich die  $P_2O_5$  nicht quantitativ in die Zinnsäure geht. Man erhält ein genaueres Resultat, wenn man die schliesslich aus dem Filtrate von dem durch Eisen gefällten Antimon erhaltene reine Zinnsäure wägt, als wenn man die Oxyde der Verunreinigungen von der gewogenen unreinen Zinnsäure in Abzug bringt, d. h. ihr Gewicht als Rest ermittelt.

Dieses umständliche und zeitraubende Verfahren wird natürlich nur ausgeübt, wenn eine genaue Analyse der betreffenden Bronze auszuführen ist. In diesem Falle prüft man die Legirung zuerst auf As und Sb, indem man ca. 1 g in 20 ccm reiner Salzsäure und wenig  $KClO_3$  löst, die Lösung zu 50 ccm verdünnt und daraus in dem vereinfachten Marsh'schen Apparate mit reinem Zink (wie oben) Wasserstoff entwickelt u. s. w. Ergiebt diese qualitative Prüfung das Vorhandensein von Arsen und Antimon, dann wird die unreine Zinnsäure aufgeschlossen u. s. w.

Phosphorbronze. Man verfährt wie bei der Analyse der gewöhnlichen Bronze und bestimmt den Phosphorgehalt (selten über 0,2%) in einer besonderen Einwage. Nach der Methode des Verf.<sup>1)</sup> werden 1 g feine Späne in einer tiefen, bedeckten Porzellanschale von etwa 10 cm Durchmesser mit 7 ccm  $HNO_3$  vom spec. Gew. 1,4 übergossen, die Schale nach 5 Minuten auf ein kochendes Wasserbad gestellt, nach 10 Minuten das Uhrglas abgenommen und die freie Säure verdampft. Zu dem Rückstande setzt man 10 ccm gewöhnliche Salzsäure, dampft nach dem Umrühren zur Trockne ab, löst den braunen Rückstand in 10 ccm schwacher  $HNO_3$  unter Erwärmen auf, nimmt die Schale vom Wasserbade, giebt 50 ccm der nach Finkener bereiteten Molybdänsäurelösung und 15 g festes Ammoniumnitrat hinzu und rührt um, bis sich alles  $NH_4NO_3$  gelöst hat. Nach 12 Stunden wird filtrirt und der gelbe Niederschlag (Ammoniumphosphomolybdat) nach dem unter „Phosphorkupfer“ S. 234 beschriebenen Verfahren von Finkener weiter behandelt.

Kleine Mengen des gelben Salzes (aus Bronze mit höchstens 0,2% P) löst man auf dem Filter in verdünntem Ammoniak, wäscht das Filter mit wenig Wasser aus, verdampft die Lösung in einem tarirten Porzellantiegel (50 mm Durchmesser) auf dem Wasserbade bis zu 1—2 ccm Vol., setzt einen Tropfen Ammoniak hinzu, schwenkt um, bringt das gelbe Salz durch Zusatz von 1—2 ccm  $HNO_3$  wieder zur Abscheidung, dampft zur Trockne ab und verjagt das  $NH_4NO_3$  über dem Finkener'schen Stativ (siehe „Phosphorkupfer“).

<sup>1)</sup> Bruno Kerl, Fortschr. in der metallurg. Probirkunst. Leipzig 1887, S.92.

Wenn die zu untersuchende Phosphorbronze Arsen enthält (was selten vorkommt, da zur Herstellung der P-Bronze besonders reines Handelskupfer verwendet wird), nimmt man den braunen Abdampfungsrückstand mit Salzsäure und Wasser auf, verdünnt zu 500 ccm, erwärmt, leitet längere Zeit  $H_2S$  ein, filtrirt von dem voluminösen Niederschlage (Cu, Sn, ?Pb, As) ab, dampft das Filtrat vollständig ab, spült den Rückstand in eine kleinere Schale (10 cm Durchmesser), dampft mit 10 ccm  $HNO_3$  ab und fällt dann die Phosphorsäure durch Molybdänsäurelösung wie oben.

Ebenso verfährt man bei der P-Bestimmung in Bronzen mit erheblichem Bleigehalte. Besonders in den Vereinigten Staaten wird eine Phosphor-Bleibronze vielfach als Lagermetall benutzt. Die Normalzusammensetzung der von der Pennsylvania-Eisenbahn viel verwendeten Legirung ist: 79,70% Cu, 10,00% Sn, 9,50% Pb und 0,80% P. — Verf. fand in „Kühne's Phosphor-Bleibronze“: 78,01% Cu, 10,36% Sn, 10,45% Pb, 0,09% Fe, 0,26% Ni und 0,57% P, dieselbe ist demnach identisch mit der amerikanischen Legirung. Zahlreiche Analysenresultate finden sich in Muspratt, IV. Aufl. Bd. 4 unter „Kupfer“.

Siliciumbronze. Diese nur sehr wenig (unter 0,1%) Silicium, häufig kleine Mengen Zinn und Zink enthaltende Legirung wird besonders zur Herstellung von Telegraphen- und Telephondrähten verwendet.

Man verfährt wie bei der Bronzeanalyse, zersetzt 1 g mit 10 ccm  $HNO_3$  von 1,4 spec. Gew., setzt 100 ccm kochendes Wasser hinzu, kocht 5 Minuten und filtrirt die (siliciumhaltige) Zinnsäure ab. Das Filter wird im Platintiegel verascht, die Zinnsäure stark geglüht, gewogen, 1 Tropfen  $H_2SO_4$  und 2 ccm reine Flussssäure in den Tiegel gegeben, auf dem Wasserbade abgedampft, aus dem Rückstande die Schwefelsäure verjagt, dann stark geglüht und die reine Zinnsäure gewogen. Die in die Zinnsäure gegangene Kieselsäure ergibt sich aus der Differenz.

Das Filtrat von der Zinnsäure wird zur Abscheidung der gelösten Kieselsäure mit 3 ccm  $H_2SO_4$  abgedampft und der Rückstand bis zum Auftreten von  $H_2SO_4$ -Dämpfen erhitzt. Man nimmt mit Wasser auf, filtrirt die vielleicht durch eine Spur Bleisulfat verunreinigte Kieselsäure ab, wäscht mit Wasser aus, übergießt das Filter zuletzt mit einer verdünnten kochenden Lösung von Ammoniumacetat und versetzt das Abgelaufene mit einigen Tropfen einer Kaliumchromatlösung. Hierbei etwa ausfallendes Bleichromat wird auf einem gewogenen Filter gesammelt und bei  $100^\circ$  getrocknet. Das Filter mit der Kieselsäure wird verascht, die  $SiO_2$  gewogen.  $SiO_2 \times 0,46667 = Si$ .

Aus dem schwefelsauren Filtrate von der Kieselsäure fällt man

das Kupfer elektrolytisch, dampft dann die entkupferte Lösung ab, verjagt die Schwefelsäure und bestimmt in dem Rückstande Eisen und etwa vorhandenes Zink, wie unter „Bronzeanalyse“ beschrieben.

Wenn es sich nur um die Siliciumbestimmung handelt, kann man die Lösung der Substanz in Königswasser nach dem Abdampfen noch zweimal mit je 15 ccm Salzsäure zur Trockne bringen, den Rückstand auf 120° erhitzen, nach dem Erkalten mit rauchender Salzsäure befeuchten, in Wasser lösen, abfiltriren, die Si O<sub>2</sub> mit Wasser auswaschen etc. und nach dem Wägen (zur Prüfung auf Verunreinigungen) mit wenig Flusssäure und 1 Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wie oben behandeln.

Zwei von Hampe analysirte Proben von Weiller's Patent-Siliciumbronze hatten folgende Zusammensetzung:

	a)	b)
	Telegraphendraht	Telephondraht
Kupfer	99,94%	97,12%
Zinn	0,03%	1,14%
Eisen	Spur	Spur
Zink	—	1,62%
Silicium	0,02%	0,05%

**b) Messing und messingähnliche Legirungen** (Messing, Gelbguss, Tombak, Rothguss, Aluminiummessing, Muntz-Metall, Aich-Metall, Sterro-Metall, Delta-Metall, Durana, unechtes Blattgold, Bronzepulver, Schlagloth oder Hartloth, Weissmessing und Knopfmessing etc. etc.).

Diese Legirungen enthalten Kupfer und Zink als Hauptbestandtheile, als Nebenbestandtheile entweder nur die Verunreinigungen des Kupfers und des Zinks, oder absichtliche Zusätze, namentlich von Zinn, Eisen, Mangan, Blei oder Aluminium.

Von zinnfreien Legirungen löst man 1 g in der bedeckten Porzellanschale in 10—15 ccm HNO<sub>3</sub> von 1,2 spec. Gew. auf dem kochenden Wasserbade, dampft nach Zusatz von 5 ccm 50%-iger Schwefelsäure ab, nimmt mit 30 ccm Wasser auf, kühlt ab, sammelt das Bleisulfat auf einem kleinen Filter und fällt das Kupfer im grossen Platintiegel elektrolytisch aus (siehe „elektrolytische Kupferfällung“ und „Bronzeanalyse“). Die entkupferte Lösung nebst den Spülwässern vom Ausspülen des Tiegels und Abspülen der Anode wird in einem grossen Becherglase (500 ccm Inhalt) unter Abkühlung mit Wasser mit Ammoniak neutralisirt, ganz schwach schwefelsauer gemacht, zu 400 ccm verdünnt, 2—3 Stunden lang H<sub>2</sub>S eingeleitet und nach 12 Stunden das ZnS abfiltrirt (siehe „Zink“).

Das Filtrat vom ZnS wird bis zu etwa 100 ccm Vol. abgedampft, das Eisen darin durch einige Tropfen Bromwasser oxydirt, der Ueberschuss von Brom fortgekocht, die Lösung nach dem Erkalten neutra-

lisirt, Eisen und Aluminium (Aluminiummessing) durch Zusatz von Ammoniumacetat und Kochen gefällt und aus dem Filtrate das Mangan durch Ammoniak und Schwefelammonium in bekannter Weise abgetrennt (siehe „Mangan“).

Den Eisenoxyd-Thonerdeniederschlag trocknet man, verascht das Filter im Platintiegel, bringt die Substanz dazu, glüht schliesslich stark bei Luftzutritt und wägt das Gemisch der Oxyde. (Ein nennenswerther Thonerdegehalt giebt sich an der hellrothen Farbe der Oxyde zu erkennen). Nach dem Wägen werden die Oxyde durch Schmelzen mit dem sechsfachen Gewichte  $\text{KHSO}_4$  aufgeschlossen, die erkaltete Schmelze in verdünnter Salzsäure gelöst und Fe und Al in bekannter Weise durch Kalilauge geschieden.

Viel zweckmässiger ist die Bestimmung der Thonerde in dem Gemische aus der Differenz, indem man den Aufschluss mit  $\text{KHSO}_4$  in heisser, verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Tiegel auflöst, die Lösung in einen Erlenmeyerkolben spült, das Eisen durch amalgamirtes Zink reducirt und das Ferrosulfat mit einer gestellten Lösung von Kaliumpermanganat titirt.



Als Betriebsprobe für Messingwerke empfiehlt sich folgende: Auflösen und Abscheiden des Bleis wie oben, Ausfällen des Kupfers durch Elektrolyse und Uebersättigung der entkupferten Lösung im Becherglase mit Ammoniak, wobei nur eine gelbliche Färbung von einer Spur Eisen, oder ein Niederschlag von (eventuell durch Titration zu bestimmendem) Eisenhydroxyd bei stärkerer Verunreinigung erfolgt. (Diverse Messingsorten, z. B. Patronenmessing, müssen mit ganz bestimmten Metallgehalten geliefert werden und dürfen nur wenig Blei und Spuren von Eisen enthalten.) Noch schneller lässt sich die Abscheidung des Kupfers (z. B. aus  $\frac{1}{3}$  des Filtrats vom  $\text{PbSO}_4$ ) nach starkem Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Natriumthiosulfat bewirken (siehe S. 198); das Cu S wird dann durch Rösten in Cu O übergeführt. Auch die Abscheidung des Kupfers als Rhodanür u. s. w. genügt vollkommen für eine Betriebsprobe. Der Zinkgehalt ergibt sich aus der Differenz an 100%.

Zinnhaltige Legirungen (manches Patronenmessing, Rothguss, Bronzepulver, Schlagloth etc.) werden wie „Bronzen“ analysirt. —

(Sehr geringe Mengen von Antimon (aus dem Handelskupfer) verursachen Kaltbruch des Messings und machen die Legirung ungeeignet zum Auswalzen; aus diesem Grunde wird das sehr häufig antimonhaltige elektrolytische Handelskupfer ungern von den Messingfabrikanten verwendet. Nach den sehr sorgfältigen Untersuchungen von

E. S. Sperry<sup>1)</sup> darf bestes Messing (für Kaltwalzen) nicht über 0,01% Antimon enthalten. Ganz ähnlich schädlich wirkt Wismuth; Arsen wirkt viel weniger ungünstig, es kommen dünne Messingbleche mit 0,1% Arsen nicht selten vor.)

*c) Legirungen des Kupfers mit Gold und Silber.*

Ueber die Bestimmung des Edelmetallgehaltes siehe „Gold“ und „Silber“.

1. Goldkupferlegirungen. Man löst die ausgeplattete Legirung in Königswasser, dampft ab, digerirt den Rückstand mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure, verdünnt, filtrirt das etwa abgeschiedene Chlorsilber nach einigen Stunden durch ein kleines Filter und fällt das Gold aus dem Filtrate durch Oxalsäure<sup>2)</sup>, indem man die heisse, verdünnte Lösung mit einem Ueberschusse von reiner Oxalsäure versetzt, nach dem Entweichen der  $\text{CO}_2$  in der Siedehitze allmählich mit reinem Aetzkali neutralisirt und die tiefblaue Lösung von Kupfer-Kaliumoxalat abfiltrirt. Man erhält so das Gold frei von Kupferoxalat; das Kupfer fällt man durch Kochen der Lösung (Filtrat vom Gold) mit Kali- oder Natronlauge als Oxyd, wäscht dasselbe gut aus, trocknet, glüht und wägt es.

Will man etwa vorhandene Verunreinigungen in der Goldkupferlegirung bestimmen, dann fällt man aus dem verdünnten, mit  $\text{HCl}$  angesäuerten Filtrate vom Chlorsilber das Gold durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  und Erwärmen aus, kocht aus dem Filtrate vom Gold die  $\text{SO}_2$  fort, oxydirt mit wenig  $\text{HNO}_3$ , dampft mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab, filtrirt etwa abgeschiedenes Bleisulfat ab, fällt das Kupfer elektrolytisch, prüft das Kupfer (nach den unter „Analyse von Handelskupfer“ angegebenen Methoden) auf einen Wismuthgehalt und bestimmt das Wismuth. Die entkupferte Lösung wird abgedampft, die Schwefelsäure verjagt und im Rückstande die meist vorhandene Spur Eisen, Nickel etc. bestimmt (siehe „Bronzeanalyse“).

2. Silberkupferlegirungen. (Münzlegirungen, Legirung für Silbergeräthe; Ag-, Cu- und Zn-haltiges Silberloth und Bronzepulver; Cu-, Ag-, Zn-, Ni-Scheidemünzen etc.).

Die Legirung wird in  $\text{HNO}_3$  gelöst, das Silber aus der stark verdünnten Lösung durch  $\text{HCl}$  gefällt, das Filtrat mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, von Bleisulfat abfiltrirt, das Cu elektrolytisch gefällt (Cu-Niederschlag auf Bi zu prüfen) und in der entkupferten Lösung Zink, Nickel und Eisen nach bekannten Methoden bestimmt (siehe „Bronzeanalyse“).

<sup>1)</sup> Transactions of the Americ. Inst. of Min. Eng., Atlantic City Meeting. Febr. 1898. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1898, S. 117 (Notizen).

<sup>2)</sup> Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 9, 127.

**8. Kupferlaugen** (Vitriollaugen, Chloridlaugen von Extraktionsprocessen).

Je nach dem anscheinenden Gehalte werden 10—50 ccm der Lauge mit überschüssiger  $H_2SO_4$  abgedampft, etwa abgeschiedenes Bleisulfat auf einem Filter gesammelt, aus dem Filtrate das Kupfer durch reines Zink (siehe „schwedische Probe“) gefällt und in der vom Fällkupfer dekantirten Flüssigkeit sofort das Eisen mit Kaliumpermanganat titriert.

**9. Verkupferungsbäder.**

50 ccm werden zur Zerstörung der Cyan-Verbindungen unter einem Abzuge mit überschüssiger  $H_2SO_4$  abgedampft und der Rückstand bis zum beginnenden Fortrauchen der  $H_2SO_4$  erhitzt. Nach dem Erkalten löst man den R. in Wasser und fällt das Kupfer elektrolytisch, oder nach der „schwedischen Probe“ etc. In den meisten Fällen dürfte auch die Titration der mit Ammoniak übersättigten Lösung mit Cyankaliumlösung (siehe S. 204) genügen.

**Blei.**

Man bestimmte den Metallgehalt in Erzen und Hüttenprodukten (mit Ausnahme des Metalls selbst und des Hartbleis) im Hüttenbetriebe bisher fast ausschliesslich nach schnell auszuführenden Methoden auf trockenem Wege<sup>1)</sup>, obgleich die betreffenden Proben sehr ungenaue, 1,5—5% zu niedrige Resultate ergeben.

Wegen dieses erheblichen Mangels der trockenem Proben sucht man schon seit längerer Zeit nach „schnellen“, analytischen Methoden; solche sind in den letzten Jahren entstanden, haben sich bewährt und schon vielfach Eingang in die Hüttenlaboratorien, ganz besonders aber in die Handelslaboratorien gefunden. So wird in dem sehr bedeutenden Erzhandel der Ver. Staaten z. B. das Ergebniss der „nassen Probe“ jetzt auch schon für Bleierze durchweg als Grundlage der Bewerthung angenommen.

Gegenstand der Untersuchung sind: Erze, Hüttenprodukte (Bleistein, Bleispeise, Glätte, Abstrich, Gekrätz, Flugstaub, Schlacken, Werkblei, Weichblei oder Handelsblei, Hartblei oder Antimonblei), Bleilegirungen, Metallkrätzen etc.

<sup>1)</sup> Ausführliches über „Bleiprobe“ findet sich in den Probirbüchern von Br. Kerl.

Die wichtigsten **Bleierze** sind:

Bleiglanz,  $\text{Pb S}$ , mit 86,6 % Blei; enthält stets Silber als isomorphes  $\text{Ag}_2\text{S}$ , und zwar Spuren bis über 1%. Am häufigsten kommen Silbergehalte von einigen  $\frac{1}{100}$  bis  $\frac{1}{10}$  Procenten vor.

Weissbleierz,  $\text{Pb CO}_3$ , mit 77,6% Blei.

Vitriolbleierz oder Anglesit,  $\text{Pb SO}_4$ , mit 68,3% Blei.

Grün- und Braunbleierz oder Pyromorphit,  $3\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{Pb Cl}_2$ , mit 76,2% Blei.

Seltener sind:

Mimetesit ( $3\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8 + \text{Pb Cl}_2$ ), Rothbleierz ( $\text{Pb Cr O}_4$ ), Gelbbleierz ( $\text{Pb Mo O}_4$ ), Vanadinbleierz ( $3\text{Pb}_3\text{V}_2\text{O}_8 + \text{Pb Cl}_2$ ), Scheelbleierz ( $\text{Pb W O}_4$ ) etc. etc.

## Trockene Bleiprobe für Erze etc.

Sie bezwecken die Abscheidung des Metalls durch ein Schmelzen mit Reduktions- und Flussmitteln; geschwefelte Erze oder Hüttenprodukte werden (beim Verschmelzen in Thongefässen) durch einen besonderen Zusatz von metallischem Eisen entschwefelt oder in eisernen Tiegeln verschmolzen. Wegen der Flüchtigkeit des Metalls in hoher Temperatur (die durch die Anwesenheit von Arsen, Antimon und Zink noch gesteigert wird), zum kleineren Theil auch durch Verschlackung, entstehen hierbei immer erhebliche Metallverluste. Aus unreinen, Sb, As, Cu, Zn, Bi etc. enthaltenden Erzen erhält man stets durch diese mehr oder weniger verunreinigtes Blei.

Den Edelmetallgehalt bestimmt man gewöhnlich durch besondere Proben (siehe „Silber“), vereinzelt wird er auch durch direktes Abtreiben der durch die „Probe im eisernen Tiegel“, besser der bei der „Pottaschenprobe“ erhaltenen Werkbleikönige ermittelt (siehe „Silber“, Kupellation).

### 1. Die Niederschlagsprobe im eisernen Tiegel oder belgische Probe.

Diese beste aller trockenen Bleiprobe eignet sich besonders für reiche, wenig verunreinigte Bleiglanze, gestattet eine grössere Einwage als die sonstigen Proben und verläuft schnell, wodurch grössere Bleiverluste vermieden werden. Im günstigsten Falle erhält man aus reinem Bleiglanz 85,25% statt 86,6%; der durchschnittliche Bleiverlust bei der Probe beträgt annähernd 2%.

Ausführung. Man erhitzt den dickwandigen, eisernen Tiegel (etwa 12 cm hoch, 8 cm obere Weite) im „Windofen“ zur beginnenden

Rothgluth, trägt das Erz und die Beschickung ein (z. B. 50 g Erz, 100 g schwarzer Fluss oder 100 g einer Mischung von 85 Thl. Pottasche und 15 Thl. Mehl, 5—10 g Borax und 10 g verknistertes Kochsalz, die hinter einander auf der Metallschaufel (Fig. 45 S. 122) liegen), bedeckt den Tiegel, bringt ihn in etwa 5 Minuten zur hellen Rothgluth, in der dann die Beschickung innerhalb weiterer 10 Minuten zum ruhigen Fliessen kommt. Dann nimmt man den Tiegel aus dem Feuer, lässt ihn einige Minuten abkühlen und giesst den dünnflüssigen Inhalt in einen mit Graphit oder Röthel ausgestrichenen und angewärmten „Einguss“ (Fig. 46 S. 122), der zur schnelleren Abkühlung einige cm tief in Wasser eingetaucht wird. Nach dem Erkalten trennt man die Schlacke von dem Bleikönige durch einige Hammerschläge, reinigt ihn durch Abspülen mit heissem Wasser und Abbürsten mit einer scharfen Bürste, bequemer durch Beizen mit verdünnter Schwefelsäure, trocknet und wägt ihn.

In dem Tiegel schmilzt man sofort nach dem Ausgiessen der Probe etwa 20 g Fluss und 5 g Kochsalz ein, entleert diese Schmelze nach etwa 10 Minuten in einen Einguss und erhält gewöhnlich noch ein kleines Bleikügelchen; dann kann eine neue Probe ausgeführt werden.

(Diese Proben stehen fast auf allen Bleihütten in Anwendung; sie eignen sich auch zur Bestimmung des Bleigehaltes in den sehr ungleichmässig beschaffenen Bleikrätzen, von denen grössere Durchschnittsproben (nach dem Sieben) genommen werden müssen.)

Ein etwaiger Antimongehalt des Erzes geht bei der Probe nahezu quantitativ in den Bleikönig und kann darin bestimmt werden (siehe „Hartblei“); er wird von der Hütte als Blei bezahlt.

W. Witter<sup>1)</sup> (Staatshüttenlaboratorium zu Hamburg) mischt 25 g Erz mit 30 g „Fluss“ (72 Th. Soda, 40 Th. Borax, 9 Th. Weinstein), giebt eine Decke von 15 g Fluss und trägt nach dem Einschmelzen nochmals 15 g Fluss ein, um an der Tiegelwandung haftende Bleipartikelchen niederzureissen. (Andere suchen dies durch die „Kochsalzdecke“ zu erreichen). Der erwähnte „Fluss“ wird von den rheinischen Bleihütten benutzt.

## 2. Sonstige Proben für geschwefelte Erze.

Kleinere Einwagen (1 Probircentner, = 5 g bzw. 3,75 g) von Erzen mit mehr Gangart und wenig fremder Schwefelmetalle werden vielfach in thönernen Probirgefässen (Tuten und Bleischerben) mit Pottasche und Mehl, Borax und Zusatz von metallischem Eisen (15 mm langes Stück Telegraphendraht) geschmolzen (deutsche Probe), die Probir-

<sup>1)</sup> Freundliche Privatmittheilung.

gefässe nach dem Erkalten zerschlagen, das Blei vom überschüssigen Eisen getrennt, abgebürstet und gewogen. Nach dem sehr praktischen amerikanischen Verfahren stellt man während des Schmelzens einen oder mehrere starke Eisennägel in die betreffenden Scherben und zieht sie nach dem Herausnehmen der Scherben aus der Muffel vorsichtig heraus. Die Dauer der Probe ist etwa 1 Stunde.

Die Ilseman'sche oder Oberharzer Pottaschenprobe besteht in einem Verschmelzen des nur mit Pottasche gemischten Erzes unter einer Kochsalzdecke im kleinen Bleischerben; sie muss im Muffelofen ausgeführt werden, ist in der Art der Ausführung sehr von der Erzbeschaffenheit abhängig und giebt sehr schwankende Resultate. Der Silbergehalt des Erzes geht hierbei vollständig in den Bleikönig ein.

Die Schwefelsäureprobe (bestehend in der Darstellung möglichst reinen Bleisulfats auf nassem Wege und Verschmelzen desselben mit Pottasche, Mehl und Eisen) eignet sich besonders für durch fremde Schwefelmetalle etc. stark verunreinigte Erze.

### **3. Proben für oxydische Erze und Hüttenprodukte.**

Diese Materialien werden in Tuten oder Scherben mit Fluss- und Reduktionsmitteln verschmolzen (z. B. Weissbleierz und Glätte); ein etwaiger Schwefelgehalt (Vitriolbleierz, Abstrich, Flugstaub) erfordert Zusatz von Eisen, ein hoher Gehalt an „Erden“ (z. B. Mergel im „Herd“) reichlichen Boraxzusatz. Schlacken und arme Abgänge werden in grösserer Einwage in Tiegeln reducierend-solvierend verschmolzen und dabei, als Ansammlungsmittel für das Blei, häufig fein vertheiltes Silber in abgewogener Menge zugesetzt. Die Resultate der trockenen Schlackenproben sind sehr ungenau.

## **Nasse Bleiprobe für Erze etc.**

Als „schnelle Methoden“ sind die gewichtsanalytischen von Rössler und von Schulz und Low, die elektrolytische Methode und die Titrationsmethoden zu bezeichnen.

### **1. Gewichtsanalytische Methoden.**

#### **a) Bestimmung des Bleis als Sulfat.**

Von antimonfreien Erzen (Bleiglanz mit Blende, Schwefelkies, Arsenkies, Kupferkies etc. und Gangart) wird 1 g sehr feines Pulver in einem Erlenmeyerkolben mit 10 ccm  $\text{HNO}_3$  von 1,4 spec. Gew. über-

gossen, der Kolben umgeschwenkt und schräg auf das heisse Sandbad gelegt. Wenn die Oxydation beendigt ist (nach  $\frac{1}{2}$  Stunde etwa), giebt man 10 ccm 50%-ige  $H_2SO_4$  in den Kolben, schwenkt um und kocht auf dem Sande bis zum Entweichen von  $H_2SO_4$ -Dämpfen ein. Den erkalteten Rückstand übergiesst man mit 30 ccm Wasser, erwärmt damit  $\frac{1}{4}$  Stunde im kochenden Wasserbade (oder auf dem Sandbade), kühlt den Kolben ab, entfernt die Fe, Cu, Zn etc. enthaltende Lösung durch Dekantiren durch ein Filter, wäscht das unreine Bleisulfat im Kolben einmal durch Dekantiren mit schwach schwefelsaurem Wasser (0,5 ccm  $H_2SO_4$  in 100 ccm Wasser) und zweimal mit reinem Wasser aus, bringt 20 ccm konzentrierter Ammoniumacetatlösung (durch Neutralisiren des gew. Ammoniaks mit 50%-iger Essigsäure hergestellt), einige Tropfen Ammoniak und 20 ccm Wasser in den Kolben und erhitzt damit zum Sieden, um das Bleisulfat vollständig aufzulösen. Man filtrirt dann die heisse Lösung durch das beim Dekantiren benutzte Filter in ein Becherglas, wäscht den Kolben und das Filter 3 mal mit heissem Wasser, dem etwas Ammoniumacetat zugesetzt worden ist, aus und fällt das Blei in der abgekühlten Lösung (ca. 200 ccm) durch Zusatz von 10 cc  $H_2SO_4$  wieder als Sulfat.

Den schweren Niederschlag filtrirt man nach 1—2 Stunden ab, wäscht ihn 3 mal mit reinem Wasser<sup>1)</sup> und 1 mal mit starkem Alkohol aus, trocknet das Filter im Luftbade, bringt das Sulfat möglichst vollständig herunter auf Glanzpapier, verascht das Filter bei niedriger Temperatur im tarirten Porzellantiegel, bringt die Substanz dazu und erhitzt allmählich bis zum Glühen.



(Wenn sich beim Veraschen des Filters Bleikügelchen gebildet haben, setzt man einige Tropfen schwache  $HNO_3$  hinzu, erwärmt zur Auflösung des Bleis auf dem Wasserbade, setzt einen kleinen Tropfen  $H_2SO_4$  hinzu, dampft ab, verjagt die Schwefelsäure über dem Finkenerthurm und bringt dann erst die Hauptmenge des getrockneten Bleisulfats in den Tiegel.)

Von bleiarmen Erzen, Bleisteinen etc. werden bis zu 5 g eingewogen.

Wenn das Erz viel kalkige Gangart enthält, kann sich beim Abkühlen der mit  $H_2SO_4$  versetzten Acetatlösung über dem dichten Bleisulfat ein lockerer Niederschlag von Gips, aus sehr feinen und verfilzten Nadeln bestehend, bilden. In diesem Falle giesst man die klare

<sup>1)</sup> Die geringe Löslichkeit des Bleisulfats in reinem Wasser kommt hier nicht in Betracht.

Lösung möglichst vollständig von dem Niederschlage ab, giebt 200 ccm Wasser und einige Tropfen  $H_2SO_4$  in das Becherglas, erwärmt es eine Stunde lang im kochenden Wasserbade, rührt häufig um, kühlt darauf vollständig ab, sammelt das reine Bleisulfat auf einem Filter u. s. w. wie oben.

Ein kalkiges Erz mit sehr geringem Bleigehalte löst man zweckmässiger in Salzsäure, filtrirt die mit kochendem Wasser (des schwerlöslichen  $PbCl_2$  wegen) verdünnte Lösung in ein Becherglas, fällt das Blei, in Lösung gegangenes Cu etc. durch Einleiten von  $H_2S$ , filtrirt und behandelt das vom Filter gespritzte, unreine  $PbS$  mit  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$  wie oben.

Antimonhaltiger Bleiglanz wird mit starker Salpetersäure (10 ccm vom spec. Gew. 1,4) unter Zusatz von 2 g Weinsäure zersetzt, 50 ccm Wasser in den Kolben gegeben, erwärmt, nach 10 Minuten abgekühlt und das Blei durch 10 ccm dest.  $H_2SO_4$  ausgefällt, wobei eine kleine Menge, etwa 2 mg, in Lösung bleibt. Nach einer Stunde wird dekantirt, das Sulfat ausgewaschen, in Ammoniumacetat gelöst u. s. w. wie oben. A. H. Low (Denver) behandelt antimonhaltigen und wismuthhaltigen Bleiglanz mit starker  $HNO_3$ , kocht mit  $H_2SO_4$  ein, nimmt mit Wasser auf, dekantirt die stark schwefelsaure Lösung ab und bringt das Antimon aus dem rohen Bleisulfat dadurch in Lösung, dass er es mit einer Lösung von 2 g Seignettesalz (weinsaurem Kalinatron) in 50 ccm Wasser und Zusatz von 1 ccm  $H_2SO_4$  auskocht.

Antimonreiche Erze (z. B. Bournonit,  $CuPb \cdot SbS_3$ ) und Hüttenprodukte (Bleispeisen) schliesst man am besten durch Schmelzen mit Soda und Schwefel (oder entwässertem Natriumhyposulfit) auf, laugt mit heissem Wasser aus, sammelt das Unlösliche ( $PbS$ ,  $CuS$ ,  $FeS$  etc.) auf einem Filter, wäscht es aus, spritzt es vom Filter in eine Schale und behandelt es mit  $HNO_3$  und darauf folgendem Zusatze von  $H_2SO_4$  wie oben. Aus der Lösung der Sulfosalze kann man Sb und As bestimmen (siehe diese).

In dem ersten Filtrate vom Bleisulfat (siehe oben) kann natürlich der Gehalt an Kupfer, Zink, Eisen etc. bestimmt werden, indem man zunächst das Kupfer (mit Bi, As, Sb etc.) durch  $H_2S$  fällt. — Das ausgewaschene Bleisulfat kann durch Kochen mit Sodalösung oder durch Digeriren mit einer kaltgesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat schnell und vollständig in Bleikarbonat übergeführt werden, das mit heissem Wasser auszuwaschen ist. Löst man dieses darauf in heisser und verdünnter Salpetersäure, filtrirt von der Gangart ab in eine Classen'sche Schale und setzt der Lösung noch so viel Salpetersäure zu, dass sie 15—20 Volumproc.  $HNO_3$  von 1,38 spec. Gew. enthält, so

ist sie vorzüglich zur elektrolytischen Abscheidung des Bleis als  $\text{Pb O}_2$  (siehe unten) geeignet.

b) Bestimmung des Bleis als Metall oder als Legirung  
mit Wood-Metall.

1. *Verfahren von v. Schulz und Low*<sup>1)</sup> (Denver). Das durch Auskochen mit schwach schwefelsaurer Seignettesalzlösung gereinigte Bleisulfat aus 1 g Erz (siehe oben) wird nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Filter durch siedend gesättigte Salmiaklösung aufgelöst, das Filtrat in einem Kolben, zur Abscheidung des Bleis als Metall, 5 Minuten lang nach Zusatz von 3 Stücken Aluminiumblech (1,5 mm stark, 35 mm lang, 15 mm breit) gekocht, der Kolben mit kaltem Wasser gefüllt, sein Inhalt in eine Porzellankasserole entleert, das am Aluminium haftende Blei unter Wasser abgeschabt, dekantirt, das Blei in eine kleine Porzellanschale gespült, nach dem Abgiessen des Wassers mit einem Achatpistill stark zusammengedrückt, noch mehrmals mit destillirtem Wasser und einmal mit absolutem Alkohol abgespült, schnell im Luftbade getrocknet und gewogen. Dauer der ganzen Probe, mit der Zersetzung des Erzes beginnend, 40 Minuten. Aus reinem Bleiglanz (mit 86,6% Pb) werden nach dieser Probe 86,4% erhalten.

2. *Verfahren von C. Rössler*<sup>2)</sup>. Die Methode beruht auf der Ausfällung des Bleis als Metallschwamm aus einer möglichst reinen (von Cu und Sb freien) Lösung von Chlorblei durch reines, metallisches Zink in Granalienform und der Ansammlung des ausgewaschenen Bleis in unter heissem Wasser geschmolzenem, vorher gewogenem Wood-Metall. Aus Cu- und Sb-haltigen Erzen stellt man sich (nach den oben besprochenen Methoden) möglichst reines Bleisulfat her, das dann nach dem Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure durch Zink ebenso schnell reducirt wird wie Chlorblei. — Das zu den Proben nöthige Wood-Metall (Schmelzpunkt ca. 70° C.) stellt man sich durch Zusammenschmelzen von 20 Th. reinstem Wismuth<sup>3)</sup>, 10 Th. Blei, 5 Th. Zinn und 5 Th. Kadmium in einer kleinen Porzellankasserole mit Zusatz eines Stückchens Paraffin her, deckt mit einem Eisenschälchen zu, wenn das Paraffin zu brennen anfängt, lässt nach dem Einschmelzen abkühlen,

<sup>1)</sup> Engin. a. Min. Journ. 1892, Vol. 53, No. 25. — Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1892, S. 473.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. analyt. Chemie 24, S. 1. — Kerl, Probirbuch, II. Aufl. S. 61. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1885, S. 172, 179. — Balling, Fortschritte im Probirwesen, S. 122 u. f.

<sup>3)</sup> Von E. Merck, Darmstadt, oder C. A. F. Kahlbaum, Berlin S.O. Schlesische Str., zu beziehen.

rührt dann mit zusammengefaltetem Fliesspapier gut um und giesst das flüssige Metall sofort in eine eiserne „Kaliform“. Von den so erhaltenen Stangen schlägt man mit dem scharfen Meissel Stücke im annähernden Gewichte von 2 g ab.

Reines, bleifreies Zink wird entweder in Granalien oder als dünnes Blech verwendet. Letzteres stellt man sich her, indem man 50—100 g Zink in einem Thontiegel oder Porzellantiegel über einem „Dreibrenner“ einschmilzt, durch Einwerfen eines Stückchens Salmiak das Oxydhäutchen beseitigt und das Metall im dünnen Strahl aus 10—20 cm Höhe auf eine Steinplatte oder blanke Eisenplatte fließen lässt. Nach dem Erkalten schneidet man davon Streifen.

Ausführung. 0,5—1 g des sehr fein geriebenen Erzes (Bleiglanz, Weissbleierz, auch Glätte) wird in einem grossen Reagensglase (180 mm lang, 30 mm weit) mit 20—30 ccm gewöhnlicher, 25%-iger Salzsäure übergossen, das Rohr schräg auf das geheizte Sandbad gelegt und bis zur vollständigen Zersetzung des Erzes erhitzt. Dann verdünnt man mit 20—30 ccm Wasser, lässt 1—1,5 g Zink in das schräg gehaltene Rohr gleiten, setzt ein leichtes, vor der Lampe geblasenes Trichterchen mit kurzem, weitem Rohr auf und stellt die Röhren in ein etwa 70° heisses Wasserbad. Die Bleiabscheidung geht sehr schnell vor sich, gelegentlich heben die eingeschlossenen Wasserstoffbläschen den Bleischwamm nebst dem Zink in die Höhe. Man sucht durch Stossen mit einem langen, dünnen Glasstabe das Blei von dem Zinkreste zu trennen, drückt das Blei gegen die Glaswandung und bringt es dadurch zum Untersinken. Wenn die H-Entwicklung fast aufgehört hat prüft man die Lösung dadurch auf Blei, dass man ein ca. 6 qmm grosses Stückchen Magnesiumband einwirft. Wenn sich dasselbe ohne Hinterlassung eines Bleibällchens auflöst ist die Ausfällung beendet, andernfalls setzt man einige ccm Zink und noch etwas Salzsäure zu, erhitzt weiter und prüft nochmals mit Magnesium. Man erwärmt dann bis zum Aufhören der H-Entwicklung, giesst die saure Zinklösung in ein Becherglas ab, dekantirt sofort 3 mal mit je 30 ccm ausgekochtem, heissem Wasser, übergiesst den Schwamm nochmals mit heissem Wasser, lässt das abgewogene Stück Wood-Metall hineingleiten, stellt das Glasrohr einige Minuten in kochendes Wasser und schwenkt um, wobei dann eine noch unter 100° C. schmelzende Legirung von Wood-Metall + Blei entsteht. Durch Eintauchen in kaltes Wasser bringt man die Legirung zum Erstarren, schüttet aus, trocknet das Metall und wägt es. Seine Gewichtszunahme ist das Blei aus der Probe. Da die Körnchen manchmal etwas Wasser einschliessen, empfiehlt R., sie auf einer Porzellanplatte mit Vertiefungen kurze Zeit im Luftbade auf ca. 100° zu erhitzen und sie dann erst zu wägen.

Diese rasch verlaufende Probe eignet sich besonders für reine Bleiglianze (oder blendehaltige Bleiglianze) mit kalkiger Gangart, die sich vollkommen in Salzsäure lösen. Bei der Auflösung zurückbleibende, feste Körper (Gangart, Schwefelkies etc.) gerathen hinterher in den Bleischwamm und zum Theil auch in die Legirung. Man kann die Lösung von diesen festen Körpern durch Filtriren (kleines Asbestfilter) trennen, bekommt dann aber wegen der Schwerlöslichkeit des  $PbCl_2$  mehr Flüssigkeit als erwünscht. Ist Kupferkies zugegen, dann behandelt man das Erz besser mit  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$  und reducirt das mit verdünnter Salzsäure übergossene Bleisulfat. Ein Antimongehalt kann dadurch entfernt werden, dass man die Bleilösung zur Trockne dampft und den Rückstand zur Verflüchtigung des  $SbCl_3$  auf  $250^{\circ} C.$  erhitzt.

### c) Elektrolytische Abscheidung des Bleis als Superoxyd<sup>1)</sup>.

Der um die Einführung der Elektrolyse in die Laboratorien verdiente C. Luckow fand schon 1865, dass Blei sich aus Lösungen mit viel freier Salpetersäure quantitativ als wasserhaltiges  $PbO_2$  abscheiden lässt. Diese jetzt sehr verbreitete<sup>2)</sup> Methode gestattet eine Trennung des Bleis von Cu, Au, Hg, Sb, Zn, Cd, Fe, Ni, Co, Mn, Al; Silber und Wismuth gehen zum Theil als Superoxyde in das  $PbO_2$ . (Ueber Apparate zur Elektrolyse siehe „Kupfer“ S. 191.)

Ausführungsbedingungen: Die betr. Lösung muss frei sein von Chlorverbindungen und darf nur wenig  $H_2SO_4$  enthalten, weil diese sonst zum Theil in das  $PbO_2$  eingeht. Nach Classen's Vorschlag benutzt man zweckmässig durch das Sandstrahlgebläse innen „mattirte“ Platinschalen, auf deren Wandung sich bis zu 4 g  $PbO_2$  festhaftend niederschlagen lassen; in glatten Schalen blättert der Niederschlag leicht los.

Für die (langsame) Ausfällung bei gewöhnlicher Temperatur und geringer Stromdichte (0,05 Ampère für 100 qcm) muss die Flüssigkeit ca. 10 Vol.-Proc.  $HNO_3$  (von 1,38 spec. Gew.) enthalten, weil sonst Abscheidung von metallischem Blei an der Kathode (Platinscheibe) stattfindet; für  $ND_{100} = 0,5$  Ampère erhöht sich der  $HNO_3$ -Gehalt sogar auf 20 Vol.-Proc.

<sup>1)</sup> Siehe: Classen, Analyse d. Elektrolyse, IV. Aufl., S. 178 u. f. — B. Neumann, Die Elektrolyse als Hilfsmittel in der analytischen Chemie. Halle a. S., W. Knapp, 1896.

<sup>2)</sup> H. Nissenson und C. Rüst (Fresenius, Ztschr. 1893, S. 431) haben schon 1893 im Laboratorium der „Aktien-Gesellschaft zu Stolberg und in Westfalen“ täglich 32 elektrolytische Bleibestimmungen mit Benutzung von 8 Classenschen Schalen ausgeführt. Stromquelle: Akkumulatoren.

Die in der Praxis bevorzugte schnelle Ausfällung kann bei gewöhnlicher Temperatur mit Stromstärken von 1—2 Ampère und 2,3—2,7 Volt Spannung in der Lösung mit 20 Vol.-Proc.  $\text{HNO}_3$  (1,38 spec. Gew.) bewirkt werden; bei erhöhter Temperatur, nicht über 60—70° C., genügt ein Salpetersäuregehalt von 10 Vol.-Proc. Wenn nach Zusatz von 20 ccm Wasser die neu benetzte Elektrodenfläche nicht mehr durch Abscheidung von  $\text{PbO}_2$  in  $\frac{1}{4}$  oder  $\frac{1}{2}$  Stunde geschwärzt wird, ist die Fällung beendet. Man unterbricht dann den Strom, entleert den Inhalt der Schale, spült sie dreimal mit kochendem Wasser und einmal mit absolutem Alkohol aus, trocknet sie eine halbe Stunde im Luftbade bei 200° und wägt sie nach  $\frac{1}{2}$  Stunde. Das Bleisuper-oxid wird dann durch heisse, stark verdünnte  $\text{HNO}_3$  unter Zusatz kleiner Mengen von Oxalsäure schnell gelöst.

**Beispiele.** Bleibestimmung im Bleiglanz nach Medicus<sup>1)</sup>: 0,5 g fein gepulverte Substanz wird mit konzentrierter Salzsäure zersetzt, die Lösung mit Kalilauge (1:3) im Ueberschuss versetzt, wenn Antimon zugegen, 1—2 g Weinsäure zugesetzt, einige Minuten auf 100° erhitzt, in die abgekühlte alkalische Bleilösung nach dem Verdünnen mit Wasser  $\text{CO}_2$  zur Ausfällung des Blei (etwa  $1\frac{1}{2}$  Std.) eingeleitet, das Bleikarbonat bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit heissem Wasser ausgewaschen, der Niederschlag auf dem Filter in verdünnter Salpetersäure (1:7) gelöst und die Lösung entweder bei gewöhnlicher Temperatur (12 Stunden) oder bei 60—70° C. (2 Stunden) mit einem Strome von 0,1 Ampère elektrolysiert. Die Prüfung auf etwaigen Bleigehalt der Lösung, das Auswaschen u. s. w. vollzieht sich wie oben.

H. Nissenson und B. Neumann<sup>2)</sup> lösen 0,5 g (Cu- und Sb-haltigen) Bleiglanz in 30 ccm  $\text{HNO}_3$  (von 1,4 spec. Gew.), kochen auf, verdünnen mit Wasser, filtriren in eine Classen'sche Schale und elektrolysiren heiss mit einem Strome von 2,5 Volt Spannung und 1 Ampère Dichte für 100 qcm benetzte Fläche. Dauer 1 Stunde. (Hierbei dürften doch wohl mehr als „Spuren“ von Blei in Lösung bleiben; zweifellos ist diese „schnelle Bestimmung“ trotzdem viel genauer als die trockene Probe.)

Anmerkungen. Die Erwärmung der Schale (auf 50—60°) geschieht nach A. Kreichgauer am besten mit einem Mikrobrenner, die Wärmevertheilung durch ein unter der Schale angebrachtes Stück Asbestpapier. Es schadet nicht, wenn sich  $\text{PbO}_2$  beim Auswaschen der Schale löst; man giesst dann vorsichtig ab. Das Trocknen muss bei 200° C. ausgeführt werden, weil sonst ein geringer Wassergehalt im  $\text{PbO}_2$  bleibt. Richtig ausgeführt, giebt die Methode sehr genaue Resultate.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1892, S. 2490.

<sup>2)</sup> Chemiker-Zeitung 1895, S. 1143.

## 2. Maassanalytische Methoden.

### a) Molybdatmethode von Alexander<sup>1)</sup>.

Diese Methode beruht auf der Fällung des Bleis aus heisser Acetatlösung durch Ammoniummolybdat, wobei in Essigsäure unlösliches Bleimolybdat entsteht, und Erkennung eines Ueberschusses von Ammoniummolybdat an der durch eine „Tüpfelprobe“ mit frisch bereiteter Tanninlösung auftretenden Gelbfärbung. Die Ammoniummolybdatlösung wird durch Auflösen von 9 g des käuflichen Salzes in Wasser, unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak und Auffüllen zu 1 Liter hergestellt. Zur Titerstellung werden 300 mg Bleisulfat in einer hinreichenden Menge von etwas verdünnter Ammoniumacetatlösung durch Erwärmen gelöst, mit Essigsäure angesäuert, zu 250 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und aus der Bürette so lange Ammoniummolybdatlösung zugelassen, bis alles Blei als schweres, weisses Molybdat ausgefällt ist. Von der Tanninlösung (1 Th. in 300 Th. Wasser) hat man in die Vertiefungen einer Porzellanplatte Tropfen gebracht und setzt zu diesen von Zeit zu Zeit Tropfen aus der im Becherglase titrirten Lösung, bis Gelbfärbung eintritt. (300 mg  $PbSO_4$  enthalten 205 mg Pb.)

Ausführung: In Brokenhill wird 1 g Erz im Erlenmeyer-Kolben mit 15 ccm starker  $HNO_3$  zersetzt, 10 ccm  $H_2SO_4$  zugesetzt und eingekocht, bis reichlich  $H_2SO_4$ -Dämpfe entweichen. Nach dem Erkalten wird mit Wasser erwärmt, abgekühlt, durch Dekantiren mit schwach schwefelsaurem Wasser, zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen, das Filter in den Kolben gebracht, 25 ccm konzentrierter Ammoniumacetatlösung zugesetzt, erhitzt, mit 100 ccm heissem Wasser verdünnt und bis zur vollständigen Auflösung des Bleisulfats gekocht. Darauf wird die Lösung mit kochendem Wasser zu etwa 250 ccm verdünnt und wie oben (bei der Titerstellung) titrirte. Von Erzen über 30% wird 0,5 g eingewogen. Die erforderliche Zeit ist eine Stunde.

Kroupa<sup>2)</sup> und W. Witter<sup>3)</sup> haben dies Verfahren geprüft und sehr zufriedenstellende Resultate erhalten.

### b) A. C. Beebe's Ferrocyankaliummethode<sup>4)</sup>.

Eine von Alkalisalzen freie, essigsäure Bleiacetatlösung wird mit 1%-iger Ferrocyankaliumlösung bei gewöhnlicher Temperatur titrirte, bis ein herausgenommener Tropfen mit konzentrierter, schwach essig-

<sup>1)</sup> Engin. a. Mining Journ. Vol. 55, No. 13. — Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1893, S. 201.

<sup>2)</sup> Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1894, No. 17.

<sup>3)</sup> Freundliche Privatmittheilung.

<sup>4)</sup> Chemical News 73, S. 18. — Fresenius, Ztschr. 1897, S. 58.

saurer Uranacetatlösung auf der Porzellanplatte Braunfärbung giebt. Man stellt die Ferrocyankaliumlösung auf eine Bleiacetatlösung von bekanntem (gewichtsanalytisch bestimmtem) Bleigehalte.

Ausführung. Das wie oben (S. 251 u. f.) aus dem Erz gewonnene unreine Bleisulfat wird zunächst nach dem Verfahren von A. H. Low (S. 253) zur Beseitigung von Bi und Sb mit schwach schwefelsaurer Seignettesalzlösung ausgekocht, ausgewaschen, durch Digeriren mit Ammoniumkarbonatlösung in Bleikarbonat umgewandelt, dies mit heissem Wasser gut ausgewaschen, in heisser, verdünnter Essigsäure unter Vermeidung des Verspritzens im Becherglase gelöst und die abgekühlte Lösung mit Ferrocyankaliumlösung titriert.

Nach Low stört ein höherer Kalkgehalt (bis zu 30% CaO) nicht erheblich, wenn man alles  $\text{CaSO}_4$  in  $\text{CaCO}_3$  überführt; anderenfalls fällt nach dem Lösen der Karbonate in Essigsäure Blei als Sulfat aus.

### c) Die Chromat-Methode.

C. und J. J. Beringer<sup>1)</sup> haben das Verfahren von Diehl derart abgeändert, dass sie die fast zum Sieden erhitzte, verdünnte Lösung von Bleisulfat in einer Auflösung von Natriumacetat mit einem möglichst geringen Ueberschusse von neutralem Kaliumchromat fällen (Tüpfelprobe mit neutraler Silbernitratlösung), nach dem Abkühlen zu 200 cem verdünnen und in 50 cem des Filtrats vom Bleichromat den Ueberschuss von Kaliumchromat (nach Zusatz von Essigsäure) durch Vergleichung mit angesäuerten Kaliumchromatlösungen von bekanntem Gehalt kolorimetrisch ermitteln (siehe Heine's kolorimetrische Kupferprobe).

## Analyse von Handelsblei (Weichblei oder raffinirtem Blei)

nach Fresenius<sup>2)</sup> mit Abänderungen von Dr. Fernandez-Krug und Dr. Hampe<sup>3)</sup>.

(Raffinirtes Blei enthält 99,92—99,99% Blei und minimale Mengen von Ag, Cu, Bi, Cd, As, Sb, Fe, Ni, Co, Zn, Mn.)

Metallisch blanke Aushiebe (von möglichst vielen Barren einer Lieferung) oder blank geschabte Stücke werden kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure erwärmt, mit heissem Wasser abgespült und schnell getrocknet.

<sup>1)</sup> Text-Book of Assaying by C. and J. J. Beringer, London. Charles Griffin & Co. 1889, S. 174 u. f.

<sup>2)</sup> Fresenius, Quant. Analyse. VI. Aufl. Bd. 2, S. 476 u. f.

<sup>3)</sup> Freundliche Privatmittheilungen der Herren Dr. Fernandez-Krug und Dr. Hampe, Handelschemiker und geprüfte Nahrungsmittelchemiker zu Berlin.

Man wägt 200 g genau ab und löst unter mässigem Erwärmen in 500 ccm  $\text{HNO}_3$  vom spec. Gew. 1,2 und Zusatz von 500 ccm Wasser in einem etwa 1,5 l fassenden, bedeckten Becherglase auf und lässt die Lösung 12 Stunden stehen.

Reinere Weichbleisorten geben eine vollkommen klar bleibende Lösung; ein beim Auflösen oder nach dem Stehen der Lösung gebildeter Niederschlag von Bleiantimonat etc. wird abfiltrirt. Seine Weiterbehandlung siehe unten.

Nach Fernandez-Krug und Hampe wird die klare bzw. geklärte Lösung im Becherglase mit 62—63 ccm reiner  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und gut umgerührt. Nach dem Erkalten hebert man die klare Lösung in ein grosses Becherglas ab, giesst etwa 200 ccm mit  $\text{HNO}_3$  angesäuertes Wasser zu dem Bleisulfat, rührt mit einem dicken Glasstabe gut um, lässt absetzen, dekantirt, wiederholt dies noch 2—3 mal mit je 200 ccm angesäuertem Wasser und entzieht so dem Niederschlage die letzten Spuren der Lösung der fremden Metalle.

Die mit den Waschwässern vereinigte, abgeheberte Lösung ( $1\frac{1}{2}$ —2 l) wird nicht eingedampft (Fresenius'-Verfahren), sondern im Becherglase mit Ammoniak übersättigt, mit 25—50 ccm Schwefelammonium versetzt und 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Der Niederschlag, der ausser den S-Verbindungen der fremden Metalle erhebliche Mengen von PbS enthält, wird abfiltrirt, in einen geräumigen Porzellantiegel gespritzt und getrocknet. Inzwischen hat man den Rückstand von der Auflösung der 200 g Blei (siehe oben) auf dem Filter in Salzsäure gelöst, der Lösung etwas Weinsäure und Wasser zugesetzt,  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet, abfiltrirt und spritzt jetzt den Sb- und Pb-haltigen Niederschlag ebenfalls in den Porzellantiegel, trocknet wieder und schmilzt mit dem 6fachen Gewichte der bekannten Mischung gleicher Theile Soda und Schwefel.

Das Filtrat vom Schwefelammoniumniederschlage wird mit der Lösung der Schmelze in heissem Wasser vereinigt, mit Essigsäure angesäuert, wodurch die Sulfide von As und Sb mit viel S ausgefällt werden, und 3—4 Stunden auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Darauf wird der Niederschlag abfiltrirt, mit stark verdünntem und mit wenig Essigsäure angesäuertem  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser ausgewaschen, getrocknet, der freie Schwefel mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, die S-Verbindungen in Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst, vom ungelösten Schwefel abfiltrirt (ganz kleines Filter! Auswaschen mit der Pipette), das Filtrat mit 0,5 g Weinsäure versetzt, mit Ammoniak neutralisirt und die etwa 20 ccm betragende Flüssigkeit schliesslich mit 10 ccm starkem Ammoniak (0,91 spec. Gew.) und 1—2 ccm Magnesia-Mischung (nicht mit Alkohol) versetzt. Nach 24 Stunden filtrirt man das Magnesium-Ammonium-Arsenat durch

ein kleines Filter ab, wäscht mit verdünntem Ammoniak (1 Vol. von 0,91 spec. Gew. + 2 Vol. Wasser) aus, setzt Schwefelammonium hinzu, erwärmt, fällt das Antimonsulfid durch Uebersättigen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure aus, bringt es auf ein kleines Filter, löst es in erwärmtem Schwefelammonium, dampft die Lösung in einem tarirten Porzellantiegel ab, oxydirt den Rückstand mit starker  $\text{HNO}_3$  (Uhrglas auflegen!), dampft ab, verjagt die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  über dem Finkener-Thurme (S. 235), glüht den Rückstand stark und wägt ihn als  $\text{SbO}_2$ .



Der vorher erhaltene Niederschlag von  $\text{Mg-NH}_4$ -Arsenat wird in Pyroarsenat übergeführt (siehe „Arsen-Bestimmung im Handelskupfer“) und als solches gewogen.



In dem Rückstande vom Schmelzen des  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Niederschleges mit Soda und Schwefel und Auslaugen mit Wasser sind enthalten: Pb, Cu, Ag, Bi, Cd, Zn, Fe, Ni, Co und Mn als Schwefelmetalle. Man oxydirt ihn durch Erhitzen mit schwacher Salpetersäure (1 Vol.  $\text{HNO}_3$  von 1,2 spec. Gew. 2 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ), indem man das Filterchen in einer Porzellanschale ausbreitet, mit der Säure übergießt und ein Uhrglas auflegt. Dann filtrirt man, wäscht aus, setzt zur Abscheidung des Bleies etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu der Lösung, dampft ab, nimmt mit wenig Wasser auf und filtrirt das Bleisulfat ab. (Es muss ein erheblicher Ueberschuss von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  genommen werden, weil sonst leicht etwas Wismuth beim Bleisulfat bleibt; nach neueren Analysen (siehe unten) kommen Weichblei-Sorten mit beträchtlichem Wismuth-Gehalte im Handel vor.)

Das Filtrat vom  $\text{PbSO}_4$  wird mit gesättigtem  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser versetzt, eventuell auch  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet und einige Zeit mässig erwärmt; Cu, Bi, Ag, Cd fallen aus, werden auf einem kleinen Filter gesammelt, das Fe, Zn, Ni etc. enthaltende Filtrat hiervon vorläufig bei Seite gestellt.

Man oxydirt den Niederschlag wie vorhin mit verdünnter Salpetersäure, treibt die  $\text{HNO}_3$  durch Eindampfen mit einigen Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus, nimmt mit wenig Wasser auf, neutralisirt annähernd mit reinem Natron (aus Natrium hergestellt), setzt dann kohlensaures Natron und etwas reines Cyankalium hinzu und erwärmt mässig. Entsteht hierbei ein Niederschlag (Wismuth), so filtrirt man denselben ab, wäscht aus, löst ihn in wenig  $\text{HNO}_3$ , fällt mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak, filtrirt, löst in  $\text{HNO}_3$ , dampft die (jetzt schwefelsäurefreie) Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel ein, erhitzt den Rückstand zum schwachen Glühen und wägt ihn als  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . (Siehe „Wismuthbestimmungen im Handelskupfer“.)



Das cyankaliumhaltige Filtrat vom Wismuthniederschlag wird mit noch etwas KCy versetzt und dann mit einigen Tropfen  $K_2S$ -Lösung. Hierbei kann ein Niederschlag von  $Ag_2S$  und  $CdS$  entstehen, den man abfiltrirt und in verdünnter heisser  $HNO_3$  löst; zur Ausfällung des Silbers werden einige Tropfen Salzsäure zur Lösung gesetzt, das Chlor-silber abfiltrirt, das Filtrat fast zur Trockne verdampft, etwa vorhandenes Kadmium durch Kochen mit  $Na_2CO_3$ -Lösung gefällt, der Niederschlag auf einem Filterchen gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen, in einigen Tropfen  $HNO_3$  gelöst, die Lösung in einem gewogenen Porzellan-tiegel eingedampft und der Rückstand durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Glühen in  $CdO$  übergeführt.



(Kadmium findet sich nur selten in Spuren im Handelsblei).

Das Filtrat vom  $Ag_2S$  und  $CdS$  dampft man unter Zusatz von etwas  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  und einiger Tropfen Salzsäure fast zur Trockne, fällt das Kupfer aus der (wenn nöthig filtrirten) Lösung durch  $H_2S$  und bestimmt es als Sulfür (siehe „Kupfer“).



Die  $Zn$ ,  $Fe$ ,  $Ni$  u. s. w. enthaltende Lösung (siehe oben) wird in einem Stehkolben schwach ammoniakalisch gemacht, mit  $(NH_4)_2S$  versetzt, der bis in den Hals gefüllte Kolben verkorkt und 24 Stunden oder länger stehen gelassen. Man filtrirt erst nach dem vollständigen Absetzen des Niederschlages, säuert das vielleicht etwas Nickel gelöst enthaltende Filtrat mit Essigsäure an, setzt Ammoniumacetat hinzu, erwärmt es einige Stunden und filtrirt  $S$  und  $NiS$  ab.

Den mit  $(NH_4)_2S$  erhaltenen Niederschlag behandelt man gleich nach dem Abfiltriren auf dem Filter mit einer Mischung von 6 Th. gesättigtem  $H_2S$ -Wasser und 1 Th. Salzsäure von 1,12 spec. Gew., indem man die durchgelaufene Flüssigkeit mittels einer Pipette wiederholt auf das Filter bringt.  $ZnS$  und  $FeS$  gehen so in Lösung, während  $NiS$  und  $CoS$  auf dem Filter bleiben. Nach dem Trocknen wird dieses Filterchen zusammen mit demjenigen, auf welchem der  $NiS$ -haltige Schwefel (siehe oben) gesammelt worden war, in einem Porzellantiegel eingäschert, der Rückstand mit einigen Tropfen Königswasser erwärmt, die Lösung fast zur Trockne verdampft, mit wenig Ammoniak und Ammoniumkarbonat-Lösung versetzt, filtrirt, mit Kalilauge in einer Platinschale bis zur vollständigen Austreibung des Ammoniaks gekocht, der minimale Niederschlag auf einem Filterchen gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und als  $NiO$  gewogen.



Nach dem Wägen prüft man qualitativ (in der Boraxperle vor dem Löthrohre) auf einen etwaigen Kobaltgehalt.

Die beim Behandeln des  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Niederschlages mit  $\text{H}_2\text{S}$ -haltiger verdünnter Salzsäure erhaltene Lösung von Zn, Fe, Mn dampft man ein, oxydirt durch einen Tropfen  $\text{HNO}_3$ , fällt mit Ammoniak, filtrirt ab, löst die Spur Eisenhydroxyd nochmals in Salzsäure, fällt wieder mit Ammoniak, wäscht aus, trocknet, verascht das Filter und wägt das erhaltene Eisenoxyd.



(Zur Kontrolle kann man es in wenig Salzsäure durch Erwärmen lösen, die verdünnte Lösung mit KJ auf  $70^\circ$  erwärmen, abkühlen und das freie Jod mit einer Lösung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bei Gegenwart von Stärke-lösung titriren.)

Das ammoniakalische Filtrat vom Eisenhydroxyd wird mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  versetzt und mindestens 24 Stunden in gelinder Wärme stehen gelassen. Etwa abgeschiedene Flocken werden abfiltrirt, ausgewaschen und so gleich auf dem Filter mit verdünnter Essigsäure behandelt, um etwa dem Zn S beigemishtes Mn S in Lösung zu bringen. Man löst die Spur Zn S auf dem Filterchen in wenig Salzsäure, dampft die Lösung in einem gewogenen Platinschälchen zur Trockne, setzt etwas in Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd hinzu, (das sich ohne wägbaren Rückstand verflüchtigen lassen muss!) dampft zur Trockne, erhitzt allmählich zum starken Glühen und wägt den aus Zinkoxyd bestehenden Rückstand. (Methode von Volhard.)



Die essigsäure Lösung dampft man ein, fällt etwa vorhandenes Mangan durch Kalilauge, filtrirt, wäscht aus, trocknet das Filter, verascht es, glüht den Rückstand stark bei gutem Luftzutritt und wägt ihn als  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .



Der Silbergehalt<sup>1)</sup> im raffinirten Blei wird fast immer durch

<sup>1)</sup> Auf nassem Wege lässt sich der Silbergehalt im Weichblei nach Bannow und Krämer (die zuerst die Schädlichkeit des Ag-Gehaltes im Blei für die Bleiweissfabrikation erkannten, bestehend in einer röthlichen Färbung durch  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) genau bestimmen, indem man mindestens 200 g mit einer zur Auflösung nicht ganz hinreichenden Menge Salpetersäure (400 ccm  $\text{HNO}_3$  von 1,2 spec. Gew. für 200 g Blei) längere Zeit digerirt, die entstandene Lösung abgiesst, den Rückstand in verdünnter Salpetersäure löst und das Silber durch Zusatz einer wässerigen Lösung von Chlorblei ausfällt. Wenn sich der Rückstand nicht vollkommen in  $\text{HNO}_3$  löste (Bleiantimonat etc.), wird das Ungelöste abfiltrirt, getrocknet, mit Soda und Schwefel geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, der Rückstand ( $\text{PbS}$  und wenig  $\text{Ag}_2\text{S}$ ) in  $\text{HNO}_3$  gelöst, die Lösung der silberhaltigen zugesetzt und dann erst das Silber durch  $\text{Pb Cl}_2$  gefällt.

Kupellation bestimmt (siehe „Silber“); der Bleigehalt ergibt sich aus der Differenz an 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Anmerkungen. Die Weichblei-Analyse gehört wegen der meist nur in minimalster Menge vorhandenen Verunreinigungen zu den schwierigsten analytischen Arbeiten und setzt sehr viel praktische Erfahrung voraus. Man benutze nur besonders auf Verunreinigungen geprüfte Säuren und sonstige Reagentien, sowie eisenfreie Filter (selbst hergestellt oder von Schleicher & Schüll in Düren, bez. Max Dreverhoff, Dresden bezogen). Trotz aller Sorgfalt geräth bei der langwierigen Analyse Staub in die Lösungen, wodurch die Eisenbestimmung stets zu hoch ausfällt.

Für die Bleiweiss-Fabrikation, für Akkumulatoren etc. sind nur ganz hervorragend reine Weichbleisorten geeignet.

Nachstehend die Resultate einiger von Fernandez-Krug und Hampe neuerdings ausgeführter *Analysen von Weichblei* (für elektrotechnische Zwecke).

	Schwedisches Blei (Sala)						
Sb	0,0160	0,0042	0,0028	0,0003	0,0290	0,0613!	0,0040
As	Spur	—	—	—	Spur	Spur	Spur
Ag	0,0014	0,0014	0,0004	0,0010	0,0005	0,0017	Spur
Cu	0,0005	0,0006	0,0002	0,0003	0,0006	0,0004	0,0018
Bi	0,0026	0,0123	0,0001	0,0002	0,0032	0,0060	0,0350!
Cd	Spur	—	—	—	0,0005	0,0006	Spur
Zn	0,0006	—	0,0003	0,0004	Spur	Spur	0,0002
Fe	0,0005	0,0008	0,0002	0,0002	0,0003	0,0003	0,0015
Ni	0,0002	0,0003	0,0005	0,0003	0,0007	0,0012	—
Mn	—	—	—	—	—	—	—
Pb	99,9782	99,9804	99,9955	99,9973	99,9652	99,9285	99,9575

#### Analyse von Hartblei (Antimonblei) nach H. Nissenson und B. Neumann<sup>1)</sup>.

Hartblei wird jetzt gewöhnlich mit höherem Antimongehalte (bis zu 28<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) auf den Hüttenwerken dargestellt; zur Bestimmung des Antimons und der Verunreinigungen (Cu, As, manchmal Sn) genügt eine Einwage von 1—2,5 g. — Nissenson und Neumann lösen 2,5 g Substanz in einem  $\frac{1}{4}$  Literkolben durch Erwärmen mit einer Mischung von 4 ccn

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 1895, S. 1142.

Siehe auch Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse und B. Neumann, Die Elektrolyse als Hilfsmittel in der analytischen Chemie.

$\text{HNO}_3$  (spec. Gew. 1,4), 15 ccm Wasser und 10 g Weinsäure auf, kühlen die Lösung ab, setzen 4 ccm konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu, verdünnen mit Wasser, kühlen ab und füllen bis zur Marke auf. Das Blei fällt hierbei vollständig als Sulfat aus, die Lösung wird durch ein trockenes Filter abfiltrirt, 50 ccm des Filtrats (0,5 g Substanz entsprechend), mit Aetznatron stark alkalisch gemacht, 50 ccm einer kaltgesättigten Lösung von reinem Schwefelnatrium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) zugesetzt, aufgeköcht, filtrirt, der Rückstand ausgewaschen und die etwa  $80^\circ\text{C}$ . heisse Lösung (die durch einen Mikrobrenner auf dieser Temperatur in der Schale erhalten wird) mit einem Strome von 2 Ampère und 2—3 Volt Spannung 1 Stunde hindurch elektrolysirt. In der Lösung enthaltenes Arsen kann (nach W. Witter) bis zu 0,2% in das Antimon gehen; Zinn wird nicht ausgefällt.

Man wäscht ohne Stromunterbrechung mit Wasser aus, nimmt den Apparat auseinander, spült die Schale noch einige Mal mit heissem Wasser und 1 mal mit absolutem Alkohol aus, trocknet sie im Luftbade bei  $90^\circ$  oder auf dem kochenden Wasserbade und wägt nach  $\frac{1}{2}$  Stunde. Das besonders an der Wandung der mattirten Schale festhaftende Antimon wird darauf durch eine Mischung von verdünnter  $\text{HNO}_3$  und Weinsäure gelöst.

Zur Bestimmung des Kupfers löst man den bei der Schwefelnatriumbehandlung entstandenen Niederschlag ( $\text{CuS}$ ) in Salpetersäure, filtrirt die Lösung und fällt das Kupfer elektrolytisch, oder bestimmt es kolorimetrisch, wenn wenig Kupfer vorhanden ist.

Wenn das Hartblei Zinn enthält, wird die vom Antimon befreite Lösung mit den Waschwässern zu etwa 150 ccm eingedampft, 25 g Ammoniumsulfat zugesetzt, 15 Minuten gekocht und darauf bei einer Temperatur von  $50\text{--}60^\circ\text{C}$ . mit einem Strome von 1—2 Ampère bei 3 bis 4 Volt Spannung 1 Stunde in der Schale elektrolysirt. Man wäscht ohne Stromunterbrechung aus, entfernt den oberhalb des Zinns in der Schale etwa abgeschiedenen Schwefel mechanisch, spült aus, trocknet und wägt.

Da es sich meist nur um sehr wenig Zinn handelt, kann man auch dasselbe (als  $\text{SnS}_2$ ) aus der vom Antimon befreiten Lösung durch Ansäuern mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausfällen, auf einem Filter sammeln, trocknen und durch sehr vorsichtiges Rösten, zuletzt durch starkes Glühen mit Ammoniumkarbonatzusatz im Porzellantiegel in  $\text{SnO}_2$  überführen und dieses wägen.

Enthält das Hartblei Zinn und Arsen, so trennt man diese am besten nach dem Verfahren von F. W. Clarke<sup>1)</sup>. W. Witter<sup>2)</sup> führt dasselbe in folgender Weise aus: 50 ccm der vom  $\text{PbSO}_4$  abfil-

1) Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl. Bd. 1, S. 637.

2) Freundliche Privatmittheilung.

trirten Lösung (siehe oben), 0,5 g Einwage entsprechend, werden ammoniakalisch gemacht, mit Salzsäure ganz schwach angesäuert, 30 g Oxalsäure zugesetzt und in die zum Sieden erhitzte Lösung 20 Minuten hindurch  $H_2S$  eingeleitet. Sb und As fallen aus, die kleine Menge Sn bleibt in Lösung. Man filtrirt die heisse Lösung ab, macht sie schwach ammoniakalisch, setzt so viel  $(NH_4)_2S$  hinzu, dass der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder löst, übersättigt mit Essigsäure, lässt den Niederschlag ( $SnS_2$  und Schwefel) sich absetzen, filtrirt ihn ab und führt ihn wie oben in  $SnO_2$  über.

Aus dem Sb-As-Niederschlage wird das As mit Ammoniumkarbonatlösung extrahirt, durch Ansäuern mit Salzsäure wieder aus der Lösung gefällt und schliesslich als  $Mg_2As_2O_7$  gewogen (siehe „Arsen“). Das Schwefelantimon löst man nunmehr in 50 ccm der kaltgesättigten  $Na_2S$ -Lösung unter Zusatz von 1 g NaHO auf, erhitzt die Lösung in der Platinschale und fällt das Antimon elektrolytisch. (Die Trennung von As und Sb durch Ausfällung des ersteren aus der stark salzsauren Lösung durch  $H_2S$  dürfte genauer sein.)

Ein Silbergehalt im Hartblei wird stets auf trockenem Wege (siehe „Silber“) durch Ansieden und Abtreiben bestimmt.

Als Betriebsprobe wird auf Hüttenwerken vielfach nur die genaue Bestimmung des Bleigehaltes im Hartblei ausgeführt. 1 g Substanz wird in einer bedeckten Porzellanschale in 15 ccm einer Mischung von 125 ccm  $HNO_3$  v. spec. Gew. 1,4, 500 ccm Wasser und 100 g Weinsäure durch Erwärmen gelöst, 10 ccm 50 %-iger  $H_2SO_4$  zugesetzt, abgedampft, mit 30 ccm Wasser aufgenommen, abgekühlt, das Bleisulfat abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet u. s. w. und schliesslich als reines  $PbSO_4$  gewogen. Der Gehalt an Antimon (As, Cu) ergibt sich dann aus der Differenz.

Ueber Hartbleianalyse ohne Zuhilfenahme der Elektrolyse siehe Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. 2 S. 483.

### Werkbleianalyse.

Das direkt aus den Erzen gewonnene Werkblei enthält 96—99 % Blei und wird entweder auf den Bleihütten selbst raffinirt, entsilbert und zu Weichblei verarbeitet, oder besonderen Raffinirhütten zugeführt. (So werden z. B. zu Hoboken bei Antwerpen besonders spanische Werkbleie entsilbert u. s. w.) — Da der Gehalt an Verunreinigungen sehr viel höher als im Weichblei ist genügt eine viel geringere Einwage für die Analyse, die genau wie eine Weichbleianalyse (siehe diese) ausgeführt werden kann.

Wegen des höheren Antimongehaltes löst man es zweckmässig in Salpetersäure und Weinsäure auf.

H. Nissenson und B. Neumann<sup>1)</sup> lösen, je nach dem Grade der Reinheit des Werkbleis, 10—50 g Substanz; für 10 g genügen 16 ccm  $\text{HNO}_3$  (1,4 spec. Gew.), 60 ccm Wasser und 5—10 g Weinsäure. Die angegebene Menge Weinsäure genügt, um alles Antimon aus 50 g in Lösung zu bringen. Aus dieser Lösung wird das Blei durch einen Zusatz von 3 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pro 10 g Substanz ausgefällt und die bleifreie Lösung abfiltrirt. (Wird die Fällung in einem Messkolben bewirkt, nach der Abkühlung zur Marke aufgefüllt und nur ein bestimmter Theil der durch ein trockenes Filter abfiltrirten Lösung zur Analyse verwendet, so muss das Volumen des Bleisulfats mit 2,15 ccm pro 10 g Blei in Rechnung gezogen werden, wie dies bei der Weichbleianalyse nach Fresenius<sup>2)</sup> geschieht.) Das Filtrat vom  $\text{PbSO}_4$  wird eingedampft und wie bei der Hartbleianalyse (nach Nissenson und Neumann) mit Aetznatron- und Schwefelnatriumlösung behandelt. Arsen, Antimon und Zinn gehen in Lösung und werden, wie dort angegeben, getrennt und bestimmt. Der Rückstand enthält Cu, Ag, Bi, Cd, Zn, Fe, Co und Ni und wird wie der bei der Weichbleianalyse erhaltene weiter behandelt. Silber wird in einer besonderen Probe durch Kupellation bestimmt. Siehe „Silber“.

Für die Bestimmung von Antimon und Kupfer allein empfehlen Nissenson und Neumann folgenden Weg: Antimon wird durch Elektrolyse (wie bei Hartblei) bestimmt, der Rückstand vom Schwefelnatriumauszuge wird in Königswasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt, filtrirt und der Kupfergehalt in einem Theile der ammoniakalischen Lösung kolorimetrisch ermittelt. Siehe „Kupfer“.

Den Schwefelgehalt im Werkblei bestimmt man durch Erhitzen einer grösseren Einwage im Chlorstrome, Auffangen des Chlorschwefels in einer Vorlage und Fällung der aus demselben gebildeten  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Chlorbaryumlösung.

## Bleistein und Kupferbleistein.

In diesen Gemischen der S-Verbindungen von Fe, Pb, Cu, Zn etc. bestimmt man einen Silbergehalt stets auf trockenem Wege (siehe „Silber“). Blei und Kupfer kann man nach der S. 182 beschriebenen Methode für bleihaltigen Kupferkies bestimmen, indem man das Bleisulfat in Ammoniumacetat löst, die Lösung durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fällt oder die

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung, 1895. S. 1142.

<sup>2)</sup> Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. 2, S. 476 u. f.

Acetatlösung mit Kaliumchromat titriert, oder das Sulfat in Karbonat überführt und dessen salpetersaure Lösung elektrolysiert etc. etc. (siehe nasse Bleiprobe für Erze). Das Kupfer kann man nach der „schwedischen Probe“, der „Rhodanürprobe“, elektrolytisch oder maassanalytisch bestimmen (siehe Kupferprobe für Erze).

Nissenson und Neumann (loc. cit.) lösen 1 g Stein in 30 ccm  $\text{HNO}_3$  (1,4 spec. Gew.); die Lösung wird aufgeköcht, verdünnt, filtriert und das Blei elektrolytisch als  $\text{PbO}_2$  in der mattirten Platinschale gefällt. An der Kathode (Platinscheibe) abgeschiedenes Kupfer löst sich schnell wieder in der vom Blei befreiten, stark salpetersauren Lösung auf, die man mit überschüssiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abdampft. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf, fällt das Kupfer aus der kochenden Lösung durch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und bestimmt es schliesslich als Kupferoxyd.

**Bleispeisen** behandelt man wie antimonreiche Bleierze (S. 253), oder wie Kupferspeisen nach dem Verfahren von Hampe (S. 213), oder zerlegt sie durch Erhitzen im Chlorstrom nach der Methode von H. Rose<sup>1)</sup>.

Bleischlacken werden mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Fluorkalium zerlegt, der Rückstand (nach dem Austreiben aller HF) mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  digeriert, ausgewaschen, das Bleisulfat daraus mit Ammoniumacetat gelöst und mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wieder gefällt.

**Bleiglätte** untersucht man entweder auf trockenem Wege (Bleiprobe für oxydische Erze etc.), oder man schmilzt sie mit Soda und Schwefel, laugt die Schmelze aus, bestimmt in der Lösung Arsen und Antimon und im Rückstande Blei, Wismuth, Kupfer und Eisen nach den unter „Weichbleianalyse“ beschriebenen Methoden. Den meist geringen Kupfergehalt kann man auch kolorimetrisch bestimmen (siehe „Heine's kolorimetrische Kupferprobe S. 210). Der Silbergehalt der Glätte wird durch Kupelliren des bei der Bleiprobe daraus erhaltenen Werkbleikönigs ermittelt.

## Bleireiche Legierungen (Hartblei siehe S. 264 u. f.).

a) **Blei-Zinnlegierungen** (Klempnerloth, Legierung für Spielwaren etc.). 1 g der möglichst zerkleinerten (ausgewalzten oder geschabten) Legierung wird mit 20 ccm  $\text{HNO}_3$  von 1,2 spec. Gew. in der bedeckten Porzellan- oder Platinschale bis zur vollständigen Zersetzung erwärmt, 100 ccm kochendes Wasser zugesetzt, 5 Minuten gekocht und die Zinnsäure abfiltriert (siehe „Kupfer“-Bronzeanalyse). Das Filtrat wird

<sup>1)</sup> Rose-Finkener, Bd. 2. S. 479. — Fresenius Quant. Analyse, VI. Aufl. Bd. 2, S. 493.

zur Bestimmung des Bleis mit  $H_2SO_4$  abgedampft u. s. w. Da die  $SnO_2$  gewöhnlich kleine Mengen von Pb enthält, wird sie nach dem Wägen mit Soda und Schwefel geschmolzen, das beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser zurückbleibende Pb S wird in  $PbSO_4$  übergeführt, als solches gewogen und die entsprechende Menge Pb O von dem Gewichte der unreinen Zinnsäure in Abzug gebracht.

*b) Letternmetall* (Pb, Sb, Sn) wird, wenn es nur einige Procente Zinn enthält, wie Hartblei in verdünnter Salpetersäure und Weinsäure gelöst und analysirt (siehe S. 264). Solches mit höherem Zinngehalte wird wie Antifriktionsmetall oder Weissmetall (siehe „Zinn“) untersucht.

*c) Schrot.* Es enthält ausser Blei 0,2—0,8% Arsen. — Man löst 1 g der plattgeschlagenen Körner im Erlenmeyer-Kolben in 20 ccm schwacher  $HNO_3$  (1,2 spec. Gew.) durch Erhitzen auf dem Sandbade auf, setzt 10 ccm destillirter  $H_2SO_4$  hinzu, kocht bis zum Auftreten von  $H_2SO_4$ -Dämpfen ein, nimmt den erkalteten Rückstand mit Wasser auf, filtrirt vom  $PbSO_4$  ab, kocht das Filtrat zur Reduktion der  $As_2O_5$  nach Zusatz von 20 ccm wässriger schwefliger Säure bis zum Verschwinden des Geruchs, fällt das Arsen durch Einleiten von  $H_2S$  und wägt es schliesslich als Magnesiumpyroarsenat.

### Bleikrätzen.

Trockener Weg. Man stampft eine grössere Durchschnittsprobe von mehreren kg Gewicht, stellt das Gewichtsverhältniss des plattgeschlagenen Metalls zum Siebfeinen fest, wägt in diesem Verhältnisse von beiden zusammen 50 g ab und reducirt daraus das Metall durch Schmelzen mit Pottasche und Mehl, Borax und einer Kochsalzdecke im eisernen Tiegel (siehe diese Probe S. 249). In dem gewogenen Metallkönige kann man die Verunreinigungen nach den Methoden für die Werkblei- bzw. Hartbleianalyse (siehe diese) bestimmen.

Nasser Weg. Zusammen 10 g des metallischen und des oxydischen erdigen Theils werden abgewogen, in 75 ccm  $HNO_3$  vom spec. Gew. 1,2 mit Zusatz einiger g Weinsäure gelöst, die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt, abgekühlt, zu 500 ccm verdünnt, 50 ccm (entsprechend 1 g Einwage) entnommen, das Blei durch 5 ccm  $H_2SO_4$  als Sulfat gefällt und als solches gewogen. Im Filtrate können die Verunreinigungen (Sb, Cu, etc.) nach bekannten Methoden bestimmt werden.

### Wismuth.

Das Wismuth wird theils direkt aus Erzen, theils aus den Zwischenprodukten von der Verarbeitung wismuthhaltiger Werkbleie (Wismuthglätte, wismuthhaltiger Herd und Test) gewonnen.

Wismuthhaltige Mineralien existiren in grösserer Zahl; praktische Bedeutung haben nur folgende Erze:

Gediegen Wismuth, enthält oft etwas Arsen,

Wismuthglanz,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , mit 81,2 % Bi,

Kupferwismuthglanz,  $\text{Cu Bi S}_2$ , mit 62,0 % Bi und 18,9 % Cu,

Wismuthocker,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , mit 89,6 % Bi, immer etwas  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , seltener  $\text{As}_2\text{O}_5$  enthaltend.

Die Erze, die wismuthhaltigen Hüttenprodukte und die Wismuthlegirungen werden stets auf analytischem Wege untersucht; die trockenen Proben<sup>1)</sup> für Erze etc. sind wegen der höheren Flüchtigkeit des Wismuths noch ungenauer als die entsprechenden Bleiprobe und liefern stets ein unreines Metall, da Blei, Kupfer, Antimon, Arsen, Eisen etc. leicht in das Wismuth gehen. Nur die Edelmetalle in den Erzen etc. werden auf trockenem Wege bestimmt (siehe Silber).

Brauchbare elektrolytische und maassanalytische Bestimmungsmethoden für Wismuth sind nicht bekannt.

### Untersuchungsmethoden für Erze und Hüttenprodukte.

Für alle Erze geeignet ist die

#### Methode von Fresenius<sup>2)</sup>

die auf das Vorhandensein von Wismuth, Blei, Kupfer, Silber, Gold, Antimon, Arsen, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Schwefel und Tellur Rücksicht nimmt.

Wismuthbestimmung. 2—5 g des sehr fein gepulverten und bei 100° getrockneten Erzes werden im schräg auf dem Sandbade liegenden Kolben in  $\text{HNO}_3$  vom spec. Gew. 1,3 (30—75 ccm) unter Zusatz von 2—5 g Weinsäure gelöst, die verdünnte Lösung filtrirt, das Filtrat zu 100 resp. 250 ccm verdünnt und ohne Erwärmen bis zur Sättigung  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit  $\text{H}_2\text{S}$ -haltigem Wasser ausgewaschen und mit Schwefelnatriumlösung ausge-

<sup>1)</sup> Kerl's Probirbuch, II. Aufl., S. 145 u. f.

<sup>2)</sup> Fresenius, Quant. Analyse, Bd. 2, S. 533 u. f.

kocht. Die ungelösten Schwefelmetalle werden auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, in schwacher  $\text{HNO}_3$  durch Erwärmen gelöst und die Lösung (von S und? etwas  $\text{PbSO}_4$ ) abfiltrirt. Zu der salpetersauren Lösung (von Bi, Pb, Cu, Ag) setzt man  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , bis ein bleibender Niederschlag entsteht, dann einige g reines Cyankalium, digerirt einige Zeit (etwa 1 Stunde) in gelinder Wärme und filtrirt den aus alkalihaltigem Wismuth- und Bleikarbonat bestehenden Niederschlag ab; Cu S und  $\text{Ag}_2\text{S}$  gehen hierbei in Lösung.

Zur *Trennung des Wismuths vom Blei* löst man nunmehr die Carbonate in heisser verdünnter Salpetersäure, dampft die Lösung in einer Porzellanschale mit einem reichlichen Ueberschusse von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (etwa 4 ccm für 1 g Einwage) ab, nimmt mit wenig Wasser auf, filtrirt das wismuthfreie Bleisulfat ab, wäscht mit 10%-iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus, verdünnt die saure Wismuthsulfatlösung, übersättigt sie ganz schwach mit Ammoniak, erwärmt gelinde, filtrirt das  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  ab, wäscht kurze Zeit aus, löst das durch etwas basisches Sulfat verunreinigte Hydroxyd in wenig  $\text{HNO}_3$ , fällt darauf durch einen ganz kleinen Ammoniaküberschuss (wie oben) die reine Verbindung, die nach dem Trocknen durch Glühen in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  übergeführt wird.  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \times 0,89655 = \text{Bi}$ .

Anmerkung. Wenn es sich um geringe Mengen (bis zu 0,1 g) Wismuth handelt, löst man das ausgewaschene Hydroxyd auf dem Filter in mit der Pipette aufgetropfter, verdünnter und erwärmter  $\text{HNO}_3$  auf, dampft die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel auf dem Wasserbade ab, erhitzt darauf den Tiegel über dem Finkenerthurme (Fig. 75 S. 235) und zerstört das Nitrat schliesslich vollkommen durch Glühen des Tiegels über freier Flamme.

Grössere Mengen des Hydroxyds werden getrocknet, möglichst vom Filter gebracht, das am Filter Haftende (wie eben beschrieben) gelöst, die Lösung abgedampft, das getrocknete  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  hinzugefügt u. s. w.

Die Trennung mittels  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geht sehr gut, man muss nur reichlich Säure nehmen und nicht zu stark verdünnen. [Auf einen etwaigen Rückhalt von basischem Wismuthsulfat prüft man (nach Fernandez-Krug und Hampe), indem man das vom Filter gespritzte, ausgewaschene Bleisulfat durch Abdampfen vom Wasser befreit, durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure in  $\text{PbCl}_2$  umwandelt, nach der Abkühlung zu dem geringen Volumen (etwa 5 ccm) der über dem  $\text{PbCl}_2$  befindlichen salzsauren Lösung ca. 50 ccm absoluten Alkohol setzt (Verfahren von H. Rose), umrührt und nach kurzem Stehen die alles (etwa im Bleisulfat gewesene) Wismuth als Chlorid enthaltende, alkoholische Lösung abfiltrirt, aus der man durch starkes Verdünnen mit Wasser das Bi als Oxychlorid fällen und so von der Spur in Lösung gegangenen Chlorbleis trennen kann.]

Weniger angenehm in der Ausführung als die vorstehende Methode der Trennung mittels  $H_2SO_4$  ist das auf der Unlöslichkeit des  $PbCl_2$  in starkem Alkohol beruhende Trennungsverfahren von Heinrich Rose<sup>1)</sup>. Die etwa 1 g Einwage entsprechende verdünnte Bi-Pb-Nitratlösung wird bis zu einem ganz geringen Volumen (3 ccm) eingedampft, etwas mehr starke Salzsäure, als zur Bildung der Chloride nöthig (5 ccm), zugesetzt und unter ganz gelindem Erwärmen einige Minuten umgerührt. Dann wird abgekühlt, 25 ccm absoluter Alkohol zugesetzt, umgerührt, nach einiger Zeit vom  $PbCl_2$  abfiltrirt, dieses zuerst mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure, dann mit reinem Alkohol ausgewaschen. Durch Verdünnen des Filtrates vom  $PbCl_2$  mit viel Wasser (0,5 l) fällt alles Wismuth als Oxychlorid aus, wird nach 24 Stunden auf einem getrockneten Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei  $110^0$  als  $BiOCl$  gewogen.



Schneller kommt man zum Ziel, wenn man den Alkohol in der Bi-Lösung durch gelindes Erwärmen zum grössten Theil verflüchtigt, durch einen kleinen Ueberschuss von Ammoniak Wismuthhydroxyd ausfällt und dieses (wie oben beschrieben) in  $Bi_2O_3$  überführt; die Bestimmung des Bi als  $BiOCl$  ist zudem mit einigen Mängeln behaftet.

Die Bestimmung der übrigen Bestandtheile in dem Wismutherze ist aus „Fresenius“ loc. cit. zu ersehen. Ein Edelmetallgehalt wird stets auf trockenem Wege (siehe „Silber“) ermittelt.

Anmerkung. Das etwas complicirt erscheinende Analysirverfahren kann in sehr vielen Fällen, je nach der Zusammensetzung des Erzes, erheblich vereinfacht werden. Liegt z. B. ein nur durch Kupferkies ( $CuFeS_2$ ) verunreinigter Wismuthglanz vor, so braucht der erste  $H_2S$ -Niederschlag ( $Bi_2S_3 + xCuS$ ) natürlich nicht mit  $Na_2S$ -Lösung extrahirt werden, es wird ihm vielmehr sogleich das  $CuS$  (durch Cyanalkaliumlösung) entzogen, das zurückbleibende  $Bi_2S_3$ , in schwacher, heisser  $HNO_3$  gelöst, die Lösung durch einen kleinen Ueberschuss von Ammoniak gefällt und das Hydroxyd (wie oben beschrieben) in  $Bi_2O_3$  übergeführt und als solches gewogen.

Wismuthocker ist, wenn nur durch Eisen und Gangart verunreinigt, noch einfacher zu untersuchen. Man fällt die filtrirte verdünnte Nitratlösung mit  $H_2S$  und behandelt das  $Bi_2S_3$  wie bei „Wismuthglanz“ angegeben. Arsensäurehaltigen Wismuthocker löst man besser in Salzsäure, filtrirt von der Gangart ab, fällt Bi und As aus der etwas verdünnten Lösung durch  $H_2S$  u. s. w. (Wismutharsenat löst sich leicht

<sup>1)</sup> Rose-Finkener, Quant. Analyse S. 165.

in Salzsäure und in heisser starker Salpetersäure, in kalter schwacher Salpetersäure ist es nicht löslich). Weniger empfehlenswerth ist die Ausfällung des Wismuths als Oxychlorid durch sehr starkes Verdünnen der salzsauren Lösung mit Wasser.

### Methode von W. Heintorf<sup>1)</sup>

für wismuthhaltige Bleihüttenprodukte und Blicksilber.

Nach diesem sehr empfehlenswerthen Verfahren stellt man sich eine salpetersaure Lösung her, fällt daraus das Blei durch  $H_2SO_4$  und gleichzeitig das Silber durch etwas  $NaCl$ , schlägt aus der durch Eindampfen konzentrirten Lösung das Bi durch Ammoniumkarbonat und Ammoniak nieder, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus, löst ihn in verdünnter Salzsäure, fällt das Wismuth aus der Lösung als Metall durch metal. Eisen (wie man Kupfer bei der schwedischen Probe fällt), dekantirt mit heissem Wasser, sammelt das Metall auf einem gewogenen Filter, wäscht noch einmal mit Alkohol aus, trocknet einige Stunden im Luftbade und wägt Filter und Wismuth zwischen Uhrgläsern.

a) **Frisch - Glätte.** (Dient mit weniger als 0,02 % Bi zur Weichbleifabrikation, mit höherem Gehalte wird sie als Zuschlag beim Erz- und Schlackenschmelzen benutzt.) Aus 250—500 g Material wird durch Schmelzen mit Pottasche und Mehl etc. (siehe „trockene Bleiprobe“) in 20 bez. 40 Proben (à 12,5 g Substanz) das Metall reducirt und dieses durch fortgesetztes Verschlacken auf Ansiedescherven in der Muffel bis zu  $\frac{2}{5}$  des Gewichtes der Einwage verringert. Das so an Wismuth angereicherte Blei wird ausgeplattet, in heisser verdünnter Salpetersäure gelöst und Blei und Silber aus der Lösung gefällt. Aus dem Filtrate von dem achtmal mit schwefelsaurem Wasser ausgewaschenen Bleisulfat +  $AgCl$  fällt man das Wismuth als Karbonat, löst dieses in verdünnter Salzsäure und fällt nunmehr das Wismuth durch 2 bis 3 Eisendrahtstifte von 4 cm Länge und Erwärmen der Flüssigkeit. Wenn ein nach einiger Zeit eingetauchter blanker Eisendraht sich nicht mehr mit Wismuth überzieht, ist die Ausfällung beendet. Man giesst die saure Flüssigkeit ab, spült Eisen und Wismuth in eine Porzellanschale, entfernt das Wismuth vom Eisen mit den Fingern und nimmt das Eisen heraus, dekantirt mehrfach mit heissem Wasser, und zwar wegen der auf dem Wasser schwimmenden kleinen Menge Wismuth

<sup>1)</sup> Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1894, S. 351 u. f. „Bestimmung des Wismuthgehaltes im Laboratorium auf St. Andreasberger Silberhütte im Oberharze. Von W. Heintorf, Königl. Hüttenaufseher.

durch ein gewogenes Filter, spült das ganze Wismuth auf das Filter, wäscht einmal mit absolutem Alkohol aus, trocknet und wägt.

b) *Arme Wismuthglätte*. 25 g werden in Salpetersäure gelöst u. s. w. wie unter a).

c) *Armer Wismuthherd*. 5 g werden mit „weissem Fluss“, Borax und Glas im Bleischerben auf Werkblei verschmolzen, dieses ausgeplattet, gelöst u. s. w. wie unter a).

d) *Blicksilber*. Man löst 5 g in Salpetersäure, fällt das Silber mit Na Cl, das Blei mit wenig  $H_2SO_4$ , filtrirt, wäscht mit schwefelsaurem Wasser aus, fällt aus dem Filtrate das Wismuth als Karbonat u. s. w. wie unter a).

e) *Erze*. (Wismutharme Bleierze.) 5 g werden ebenso wie „armer Wismuthherd“, aber mit Zusatz von 1 g wismuthfreiem Probirblei auf „Werkblei“ verschmolzen, der ausgeplattete König gelöst u. s. w.

f) *Raffinirtes Weichblei* (mit 0,01—0,046 % Bi). 100 Probircentner (à 5 g) werden auf 20 Ansiedescherben verschlackt, das Verschlacken auf 5 Scherben (jeder mit 4 Königen beschickt) und zuletzt auf einen Scherben wiederholt, bis ein Bleikönig im Gewichte von 40—50 erhalten wird. Hierbei finden keine nachweisbaren Wismuthverluste statt.

Der Bleikönig wird ausgeplattet (ausgewalzt), gelöst u. s. w., wie unter a) beschrieben.

Im Hampe'schen Laboratorium zu Klausthal mit grösster Sorgfalt in vielen Weichbleiprobe ermittelte Wismuthgehalte stimmten mit den von W. Heintorf nach seinem „schnellen“ Verfahren erhaltenen Resultaten vorzüglich überein; es zeigten sich fast ausschliesslich Abweichungen in der vierten Decimale.

Anmerkung. Die Heintorf'sche Probe ist eine Abänderung des Verfahrens von Patera (siehe Kerl, Probirbuch), der die Trennung des Bi vom Pb u. s. w. wie oben beschrieben ausführte, die Ausfällung des Bi aber mit einem blanken Bleistreifen bewirkte.

#### **Hampe's Wismuthbestimmung in Silberraffinirschlacke<sup>1)</sup>**

(vom Feinen des Blicksilbers durch Schmelzen mit Quarzsand und Silbersulfat).

„1 g fein gepulverte und getrocknete Schlacke wird in einer Platinschale mit etwa 15 ccm Salpetersäure längere Zeit digerirt, dann mit 10 ccm concentrirter Flusssäure versetzt. Ist die Schlacke gelöst, so fügt man einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure zu und dampft zur Trockne. Den Rückstand löst man wieder in Salpetersäure und filtrirt von etwas Graphit (aus dem Tiegel stammend) ab. Nach dem Neu-

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 1891, No. 24.

tralisiren des Filtrats mit Ammoniak fällt man Wismuth, Blei und Eisen, sowie die kleinen Mengen von Thonerde und Kalk durch kohlen-saures Ammon, kocht auf und filtrirt den Niederschlag ab. Man löst ihn in Salpetersäure und leitet in die Lösung Schwefelwasserstoff. Das ausgefallene und abfiltrirte Schwefelblei und Schwefelwismuth braucht, da Antimon nur in Spuren vorhanden ist, nicht mit Schwefelkalium ausgezogen zu werden, sondern wird gleich in Salpetersäure gelöst. Die vom Schwefel abfiltrirte Lösung fällt man mit kohlen-saurem Ammon unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln, filtrirt den alles Blei und Wismuth enthaltenden Niederschlag ab, löst ihn in Salpetersäure und dampft die Lösung von Chlorblei und Chlorwismuth bis fast zur Trockne. Durch viel heisses Wasser wird dann das Chlorblei in Lösung gebracht, dagegen das Wismuth als Oxychlorid gefällt. Das abfiltrirte Bismuthylchlorid löst man in Salpetersäure, fällt mit kohlen-saurem Ammon, filtrirt und trocknet Filter sammt Niederschlag. Dann reibt man das Wismuthkarbonat so weit wie möglich vom Filter ab und stellt das Abgeriebene bei Seite. Die am Filter haften gebliebenen Reste des Wismuthkarbonats löst man in Salpetersäure, dampft die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel zur Trockne, bringt nunmehr die Hauptmenge des Niederschlags hinzu und glüht vorsichtig, wonach das Wismuthoxyd ausgewogen wird.“

(Am angegebenen Orte theilt Hampe die sehr complicirte Zusammensetzung der Silberraffinirschlacke von Lautenthal mit.)

### Handelswismuth.

Seit Jahren kommt das Metall im gutgereinigten Zustande in den Handel, da es hauptsächlich zu pharmaceutischen Präparaten verarbeitet wird, die den Anforderungen der Pharmakopöen (in Bezug auf Freisein von Arsen etc.) genügen müssen. Kleinere Mengen von Wismuth werden zur Herstellung leichtflüssiger Legirungen (Bi mit Sn, Pb und auch Cd) verbraucht, die z. B. in Dampfkesselsicherheitsapparaten (Pfropf der Black'schen Pfeife, Ringe im R. Schwartzkopff'schen Sicherheitsapparate etc.) verwendet werden.

Rohwismuth ist häufig stark durch Antimon, Arsen, Kupfer, Blei und Schwefel verunreinigt.

Qualitative Prüfung auf Verunreinigungen. Man löst 2 g Metall in 30 ccm  $\text{HNO}_3$  (1,2 spec. Gew.) unter Erwärmen auf; entsteht hierbei eine bleibende weissliche Trübung von Sb oder Sn (Bi-Arsenat löst sich!), so setzt man 30 ccm Wasser hinzu, kocht einige Minuten und filtrirt den näher zu untersuchenden Niederschlag ab. Aus

dem Filtrate fällt man vorhandenes Silber durch einige Tropfen Salzsäure als  $\text{AgCl}$ , filtrirt davon ab und dampft die Lösung bis zu einem ganz kleinen Volumen (3—5 ccm) ein. Dann setzt man 10 ccm rauchende Salzsäure hinzu, rührt gut um, versetzt die Lösung mit 30 ccm absolutem Alkohol, rührt einige Minuten um, lässt  $\frac{1}{4}$  Stunde stehen und filtrirt von dem ausgeschiedenen Chlorblei ab. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade bis zu 10 ccm abgedampft, 150 ccm kochendes Wasser zugegeben, das Wismuthoxychlorid abfiltrirt, das Filtrat hiervon wird durch Abdampfen konzentriert (etwa bis zu 20 ccm) und die Hälfte davon mit Ammoniak übersättigt: Eisen fällt als Hydroxyd in braunen Flocken aus, Kupfer giebt eine blaue Lösung. In der anderen Hälfte des Filtrats vom  $\text{BiOCl}$  löst man unter Salzsäurezusatz eine grössere Quantität des abfiltrirten Oxychlorids auf und prüft die Lösung im vereinfachten Marsh'schen Apparate auf Arsen. (Arsen giebt sich auch vor dem Löthrohre leicht zu erkennen; mit dem gleichen Gewichte Zink legirt, entwickelt arsenhaltiges Wismuth im Marsh'schen Apparate  $\text{AsH}_3$ -haltigen Wasserstoff.)

Quantitative Analyse: Beim Erstarren des Metalls bleibt eine an Verunreinigungen sehr reiche Legirung bis zuletzt flüssig, wird aus dem Innern des Barrens oder Kuchens herausgedrückt und erstarrt dann auf der Oberfläche in Form von Wülsten. Bei der Probenahme schlägt man diese Wülste mit einem scharfen Meissel los, bestimmt ihr Gewicht und das Gewichtsverhältniss zum Gesamtgewichte des betreffenden Barrens und wägt (nach dem Pulvern der Wülste) entsprechende Mengen davon zu den vom Barren entnommenen Aushieben hinzu.

Man löst 3 g Substanz in 50 ccm  $\text{HNO}_3$  (1,2 spec. Gew.) unter Zusatz von 3 g Weinsäure im Kolben über freiem Feuer auf, kocht die nitrosen Dämpfe fort, lässt erkalten, bringt die Lösung in ein Becherglas, verdünnt zu 200—300 ccm und leitet längere Zeit  $\text{H}_2\text{S}$  ein, ohne zu erwärmen. Nach mehreren Stunden werden die S-Metalle abfiltrirt, mit  $\text{H}_2\text{S}$ -haltigem Wasser ausgewaschen, in das Filtrat nochmals  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet und dasselbe 24 Stunden gelinde erwärmt. Hierbei kann sich noch etwas Schwefelarsen abscheiden, das man abfiltrirt, auf dem Filter in einer gesättigten Lösung von Ammoniumkarbonat löst und aus dieser Lösung durch Uebersättigen mit Salzsäure und Erwärmen wieder ausfällt. Aus dem Filtrate von den  $\text{H}_2\text{S}$ -Niederschlägen fällt man das Eisen durch Uebersättigen mit Ammoniak, Zusatz von Schwefelammonium und Erwärmen aus, filtrirt das Schwefeleisen ab, löst es in Salzsäure, dampft die Lösung ein, oxydirt mit Bromwasser und fällt darauf durch Ammoniak Eisenhydroxyd, das als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gewogen oder titriert wird.

Die Schwefelmetalle werden einige Stunden mit gelber Schwefel-

natriumlösung digerirt<sup>1)</sup>); die Sb, As und eventuell Sn enthaltende Lösung filtrirt man ab, fällt die S-Verbindungen durch Ansäuern mit verdünnter  $H_2SO_4$  und längeres Erwärmen im kochenden Wasserbade aus, filtrirt sie ab, wäscht mit heissem Wasser aus, dem etwas Ammoniumacetat und Essigsäure zugesetzt worden ist, zuletzt einmal mit reinem Wasser, dann mit absolutem Alkohol, verkorkt die Trichterröhre, übergiesst das Filter mit Schwefelkohlenstoff und lässt damit mehrere Stunden stehen, um möglichst viel Schwefel in Lösung zu bekommen. Nach dem Abfließen des  $CS_2$  vom Filter und dem Verdunsten des Rückhaltes davon löst man die S-Verbindungen auf dem Filter in erwärmter schwacher Salzsäure, der etwas  $KClO_3$  zugesetzt worden ist, auf und fällt aus der mit starker Salzsäure versetzten Lösung zunächst nur Arsen als  $As_2S_5$  durch längeres Einleiten von  $H_2S$ , filtrirt es durch ein Asbestfilter ab, löst das  $As_2S_5$  auf dem Filter in Salzsäure und  $KClO_3$ , bringt dazu die Lösung des etwa nachträglich gefallenen Schwefelarsens (siehe oben), übersättigt die durch Eindampfen konzentrierte Lösung mit Ammoniak, setzt Magnesiasolution und Alkohol hinzu, fällt dadurch die Arsensäure als Ammonium-Magnesiumarsenat und wägt schliesslich das Magnesiumpyroarsenat (siehe „Arsen“).

Das stark salzsaure Filtrat vom  $As_2S_5$  wird mit etwas Weinsäure versetzt, stark verdünnt, durch Einleiten von  $H_2S$  Antimon und Zinn als Sulfide gefällt und nach S. 286 getrennt und bestimmt. (Zinn findet sich nur sehr selten im Handelswismuth.)

Die in Schwefelnatriumlösung unlöslichen Schwefelmetalle wäscht man mit verdünntem  $H_2S$ -Wasser aus, bringt sie mit sehr wenig Wasser in eine Schale, setzt einige g festes Cyankalium zu, erwärmt eine halbe Stunde mässig, filtrirt die alles Cu und Ag enthaltende Lösung ab, wäscht den Rückstand zuerst mit K Cy-Lösung und dann mit verdünntem  $H_2S$ -Wasser aus. Die Cu-Ag-Lösung wird mit  $HNO_3$  angesäuert, so lange erwärmt, bis sich alles anfangs ausgeschiedene Kupfercyanür wieder gelöst hat, vom Cyansilber abfiltrirt, mit  $H_2SO_4$ -Zusatz abgedampft, bis  $HCN$  vollständig ausgetrieben ist, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die kleine Menge Kupfer hieraus durch  $H_2S$ -Wasser gefällt. Man filtrirt das  $CuS$  ab und bestimmt es als  $CuO$ . Das Cyansilber wird nach dem Trocknen mit dem Filter in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht, bei gutem Luftzutritte schliesslich stark geglüht und dann das erhaltene metallische Silber gewogen.

---

<sup>1)</sup> Hierbei kann eine Spur Wismuth in Lösung gehen! Man findet es hinterher bei Schwefelarsen etc. und fällt es aus der mit Weinsäure versetzten, ammoniakalisch gemachten Lösung nach dem Verfahren von Finkener zusammen mit Spuren von Kupfer durch vorsichtigen Zusatz von verdünntem  $H_2S$ -Wasser.

Das nur noch mit etwas  $PbS$  gemischte  $Bi_2S_3$  wird in schwacher Salpetersäure gelöst, die mit etwas Wasser verdünnte Lösung wird von ungelöstem Schwefel abfiltrirt, anfangs in einer Porzellanschale abgedampft und zuletzt in einem Becherglase bis zu einem ganz geringen Volumen (etwa 5 ccm) eingedunstet. Zu der erkalteten, dickflüssigen Lösung setzt man (nach dem Verfahren von Heinrich Rose<sup>1)</sup>) so viel rauchende Salzsäure, dass ein Theil der geklärten Lösung sich beim Zusatze einiger Tropfen Wasser nicht sofort trübt; für 2 g Wismuth reichen 7 ccm rauchende reine Salzsäure aus. Dann setzt man einige Tropfen verdünnte  $H_2SO_4$  zu und lässt unter häufigem Umrühren einige Zeit stehen, damit sich das anfangs abgeschiedene Chlorblei in Bleisulfat verwandelt; darauf bringt man etwa 30 ccm Alkohol (spec. Gew. 0,8) in das Becherglas, rührt gut um, filtrirt nach einigen Stunden das gut abgesetzte Bleisulfat ab, wäscht es zuerst mit Alkohol aus, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt worden sind, zuletzt mit reinem Wasser, trocknet das Filter u. s. w. (siehe „Blei“ S. 252) und wägt schliesslich das  $PbSO_4$ . Aus der alkoholischen  $BiCl_3$ -Lösung fällt man das Wismuth durch Verdünnen mit 500 ccm Wasser als Oxychlorid, das durch etwas basisches Sulfat verunreinigt ist, aus. Man sammelt es auf einem Filter, löst es in verdünnter  $HNO_3$ , neutralisirt die Lösung mit Ammoniak, setzt Ammoniumkarbonatlösung hinzu, kocht auf, filtrirt das Wismuthkarbonat ab, wäscht es mit heissem Wasser aus und wägt es schliesslich als  $Bi_2O_3$  (siehe S. 274 „Hampe's Wismuthbestimmung u. s. w.“).

Anmerkung. Will man die Trennung der meist sehr kleinen Menge Blei vom Wismuth mit  $H_2SO_4$  ausführen, so muss man sehr viel davon zu der Nitratlösung der beiden Schwefelmetalle setzen, abdampfen u. s. w.; es bildet sich sonst leicht unlösliches basisches Wismuthsulfat.

**Selen und Tellur** kommen in bolivianischen und anderen ausländischen Wismuthsorten vor. Zu ihrer Bestimmung löst man 10–20 g Metall in einem geringen Ueberschusse von Salpetersäure, verdünnt die erkaltete Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser (wobei sich noch kein basisches Nitrat abscheiden darf), leitet mehrere Stunden hindurch  $SO_2$  ein, filtrirt nach 2½-stündigem Stehen den aus Silber, Selen und Tellur bestehenden Niederschlag ab und behandelt ihn, wie S. 229 („Selen und Tellur im Handelskupfer“) angegeben ist, weiter.

**Schwefel** bestimmt man (in Rohwismuth) durch Auflösen von 10 g in Königswasser, Verdünnen der Lösung, Erwärmen und Zusatz von heisser verdünnter  $BaCl_2$ -Lösung. Nach 24 Stunden giesst man die

<sup>1)</sup> Rose-Finkener, Bd. 2, S. 164 u. 165. — Fresenius, Quant. Analyse, Bd. 1, S. 609 u. 610.

geklärte Lösung ab, bringt den aus  $\text{Ba SO}_4$  und  $\text{Ag Cl}$  bestehenden Niederschlag auf ein doppeltes Filter, wäscht mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser, und zuletzt mit Ammoniak aus und wägt schliesslich das  $\text{Ba SO}_4$ .

**Edelmetalle** (Silber, manchmal eine Spur Gold) bestimmt man am besten durch Kupelliren von 50 g Substanz auf einer entsprechend grossen Kapelle (siehe Silber). Smith<sup>1)</sup> hat die Edelmetallgehalte verschiedener Wismuthsorten bestimmt und z. B. in einer Probe von australischem Wismuth 0,011% Gold und 0,3319% Silber gefunden.

#### Analysen von Rohwismuth und Handelswismuth

(aus Kerl's und Schnabel's „Hüttenkunde“).

	Peru	Australien	Unbekannte Herkunft <sup>2)</sup>	Joachimsthal-Böhmen <sup>3)</sup>	Sachsen <sup>3)</sup>
Bi	93,372	94,103	96,2	99,32	99,77
Sb	4,570	2,621	0,8	—	—
As	—	0,290	Spur	—	—
Cu	2,058	1,944	0,5	Spur	0,08
Pb	—	—	2,1	0,30	—
Fe	—	—	0,4	Spur	Spur
S	—	0,430	—	—	0,10
Ag	Nicht bestimmt	Nicht bestimmt	—	0,38	0,05

#### Analysen von gereinigtem Handelswismuth nach Schneider<sup>4)</sup>.

	Bolivia		Sachsen	
Bi	99,053	99,069	99,390	99,830
Ag	0,083	0,621	0,188	0,075
Pb	—	—	—	Spur
Cu	0,258	0,156	0,090	0,040
Fe	—	—	—	0,026
Sb	0,559	—	—	—
As	—	—	0,255	—
Au	—	Spur	—	—
Te	—	0,140	—	—
S	—	—	—	—

<sup>1)</sup> Schnabel, Metallhüttenkunde, Bd. II, S. 384.

<sup>2)</sup> Von Johnson, Matthey & Co. zu raffinirtem Metall verarbeitet.

<sup>3)</sup> Aeltere Analysen.

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chemie 23, S. 75. — Journ. f. prakt. Chemie, N. F. 44, 23—48. — Schnabel, Metallhüttenkunde, Bd. II, S. 389.

Ferner **neuere Analysen** des Wismuths der kgl. sächsischen Blaufarbenwerke, Marke Saxonia (I und II) vom Jahre 1880 und von „Bismuthum purissimum“ des Handels (III, IV und V) nach Schneider:

	I	II	III	IV	V
Bi	99,791	99,745	99,922	99,849	99,982
Ag	0,070	0,066	—	0,047	—
Pb	0,084	0,108	—	0,049	0,065
Cu	0,027	0,019	0,016	0,019	0,032
Fe	0,017	Spur	Spur	Spur	Spur
As	—	0,011	0,025	0,024	Spur
S	Spur	0,042	—	—	—

### Analyse der Wismuthlegirungen<sup>1)</sup>.

Es kommen nur die „leichtschmelzbaren Legirungen“ in Betracht, deren Zusammensetzung unten mitgetheilt ist. Als Beispiel diene die Analyse von Woodmetall (Bi, Pb, Sn, Cd):

1 g des möglichst zerkleinerten Materials wird in einer bedeckten Porzellanschale auf dem Wasserbade mit 15 ccm  $\text{HNO}_3$  bis zur vollständigen Zersetzung erwärmt, dann dampft man zur Trockne ab, nimmt den Rückstand in stark verdünnter  $\text{HNO}_3$  unter Erwärmen auf, filtrirt die durch  $\text{PbO}$  und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  verunreinigte Zinnsäure ab, wäscht sie mit kochendem Wasser aus, glüht und wägt sie. Zur Bestimmung der verunreinigenden Metalle schmilzt man die gewogene unreine Zinnsäure mit dem sechsfachen Gewichte Soda und Schwefel (oder entwässertem Natriumthiosulfat), laugt die Schmelze mit heissem Wasser aus und bestimmt in dem Rückstande von  $\text{PbS}$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  die beiden Metalle nach dem S. 278 beschriebenen Verfahren von H. Rose. Das Blei wird als Sulfat, das Wismuth als Oxyd gewogen und das Gewicht der beiden Oxyde von dem der unreinen Zinnsäure in Abzug gebracht.

Das Filtrat von der Zinnsäure dampft man zur Trockne, führt die Nitrate (von Bi, Pb, Cd) durch 2maliges Abdampfen mit je 20 ccm Salzsäure auf dem Wasserbade in die Chloride über, scheidet das Blei (nach dem Verfahren von H. Rose, S. 272) als Chlorid ab und sammelt es auf einem gewogenen Filter, fällt das Bi aus der alkoholischen Lösung von  $\text{BiCl}_3$  und  $\text{CdCl}_2$  durch sehr starkes Verdünnen als reines Oxychlorid, bringt es auf ein gewogenes Filter und wägt es nach mehrstündigem Trocknen bei  $100^\circ$ , dampft die  $\text{CdCl}_2$ -Lösung (das Filtrat von  $\text{BiOCl}$ ) mit einem kleinen Ueberschusse von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in einer Schale bis zu

<sup>1)</sup> Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. 2, S. 536 u. 537. — Siehe auch das Verfahren von Jannasch und Etz in: Berichte d. dtsh. chem. Ges. 25, S. 736, (Brommethode.)

einem geringen Volumen ein, bringt die Lösung in einen tarirten Porzellan- oder Platintiegel, dampft ab, verjagt vorsichtig den kleinen Ueberschuss von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , glüht den Rückstand mässig und wägt zuletzt das so erhaltene  $\text{Cd SO}_4$ . — Man kann auch das Cadmium aus dem Filtrate vom  $\text{Bi O Cl}$  durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  als  $\text{Cd S}$  fällen, dieses in verdünnter heisser  $\text{HNO}_3$  lösen, die Lösung mit einem kleinen Ueberschusse von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abdampfen u. s. w. wie oben.



Die bekanntesten leicht schmelzbaren Legirungen sind:

Legirungen von	Zusammensetzung				Schmelzpunkt
	Bi	Pb	Sn	Cd	
Newton	2	5	3	—	94·5° C.
Rose	2	1	1	—	93·75° C.
Lichtenberg	5	3	2	—	91·6° C.
Wood	4	2	1	1	71° C.
Lipowitz	15	8	4	3	60° C.

(Aus Schnabel, Metallhüttenkunde Bd. II S. 366.)

## Zinn.

Zur Untersuchung kommen: Zinnerz (Zinnstein), das Metall des Handels, Zinnlegirungen, Weissblechabfälle, Zinnaschen und Krätzen, Zinnschlacken.

Der Zinngehalt des Erzes wird mit Vorliebe auf dem hinreichend genauen dokimastischen Wege bestimmt, alle anderen Substanzen werden der Analyse unterworfen. Den Edelmetallgehalt des Zinnsteins ermittelt man durch Ansieden mit sehr viel Probirblei (30faches Gewicht) und Kupelliren des erhaltenen Werkbleis nach der Konzentration (siehe „Silber“).

**Zinnerze.** Von Bedeutung ist nur der Zinnstein,  $\text{Sn O}_2$ , mit 78,7 % Zinn; er ist auf Erzgängen häufig von Wolframit, Arsenkiesen, Molybdänglanz und Pyrit, seltener von Bleiglanz und Blende begleitet. Auf sekundärer Lagerstätte, in den Zinnseifen, kommt er häufig zusammen mit anderen specifisch schweren Mineralien, namentlich mit Wolframit, Titaneisen, Columbit, Spinell, Granat etc. vor und führt auch manchmal etwas Gold.

Zinnkies,  $\text{Cu}_2\text{Fe Sn S}_4$ , mit 24—31 % Sn und 24—30 % Cu, kommt nur vereinzelt (Cornwall, Peru) und nicht in grossen Massen vor.

### Probiren des Zinnsteins<sup>1)</sup>.

Gut aufbereitete, angereicherte Erze lassen sich mit gutem Erfolge auf Metall verschmelzen; arme Erze werden zuvor durch Schlämmen (z. B. mit dem Schoene'schen Apparate) von dem grössten Theile der Gangart befreit, was bei dem hohen spec. Gewichte des Zinnsteins (6,8) leicht ausführbar ist. Um aus der Probe möglichst reines Metall zu erhalten, sucht man die metallischen Verunreinigungen (Eisen, Wolfram etc.) vorher zu beseitigen.

Das Verschmelzen des mit Reduktions- und Flussmitteln gemischten Erzes wird in Tuten oder Tiegeln (aus feuerfestem Thon) im Windofen bei hoher Temperatur ausgeführt. Nach den sehr gründlichen Untersuchungen von H. O. Hofman<sup>2)</sup> giebt die *Cyankalium-Probe von Mitchell*<sup>2)</sup> die besten Resultate.

Reinigung der Erzprobe. 10 g der feingepulverten Durchschnittsprobe werden in der stark glühenden Muffel, auf einem Röstschelben ausgebreitet, geröstet und das Röstgut in eine Porzellanschale oder Kasserole gebracht, in der man es zunächst mit 30 ccm Königswasser auskocht. Hierbei geht das meiste Eisen in Lösung, Wolfram wird zersetzt. Nach etwa 10 Minuten giesst man die saure Lösung vorsichtig ab, kocht mit 30 ccm Salzsäure und lässt es dabei bewenden, wenn nur noch wenig Eisen in Lösung geht; andernfalls wird nach dem Abgiessen nochmals mit frischer Säure ausgekocht. Man wäscht 2mal mit Wasser durch Dekantiren aus, löst die fast immer vorhandene Wolframsäure in mässig erwärmtem Ammoniak, wäscht noch einmal mit Wasser und trocknet das so gereinigte Erz.

Ausführung der Cyankaliumprobe. Etwa 5 g grob zerstoßenes Cyankalium (98%iges) werden in den Boden eines 12—15 cm hohen hessischen Tiegels (oder Battersea-Tiegels) mit einem Holzstempel eingestampft, das mit 20 g Cyankalium innig gemischte Erz darauf geschüttet, 5 g Cyankalium als Decke obenauf gegeben und der Tiegel in den geheizten Windofen gestellt. Man beginnt mit Heissfeuer und hält dasselbe während der kurzen Dauer der Probe (10—15 Minuten) auf dem höchsten Punkte, bei dem Cyankalium, ohne zu sieden, erhitzt werden kann. Der Tiegel wird dann aus dem Feuer genommen, sein Inhalt in einen angewärmten Einguss (Fig. 46 S. 122) entleert, die Schlacke durch

<sup>1)</sup> Kerl, Probirbuch, II. Aufl. — „Das trockene Probiren von Zinnerzen. Von Prof. Heinrich O. Hofman zu Boston (Colorado)“ in Berg- und Httm. Ztg. 1890, S. 342, 350, 357.

<sup>2)</sup> Manual of Assaying, 1881, S. 481.

Wasser fortgespült und der Metallkönig gewogen. Etwa sich vorfindende kleine Zinnkügelchen werden dazu gethan. (Hofman erhielt mit einem aufbereiteten Zinnstein von Dakotah mit einem analytisch bestimmten Zinngehalte von 67,84% in 3 vollkommen übereinstimmenden Cyankaliumproben ein nur um 0,35% niedrigeres Resultat. Die deutsche Ausführung der KCy-Probe, bestehend in einem vorhergehenden Glühen des mit Holzkohlenpulver gemischten Erzes u. s. w., gab sehr unbefriedigende Resultate, bis zu 3,73% Verlust.) Das erhaltene Metall ist natürlich nicht absolut rein, es enthält stets kleine Mengen Eisen etc. Im Erz enthaltenes Gold geht vollständig in den Zinnkönig, wie Verf.<sup>1)</sup> an einem goldreichen Zinnsteine (Seifenzinn) von Victoria konstatierte, und bleibt beim Auflösen des ausgeplatteten oder ausgewalzten Zinns in Salzsäure als braunes Pulver zurück. Beim Auskochen des betr. Erzes mit viel Königswasser war nur  $\frac{1}{4}$  des ganzen Goldgehaltes in Lösung gegangen.

Sonstige Methoden. C. Baerwald (siehe Anm. 1) reducirte das gereinigte Erz durch starkes Glühen (in einer Porzellanröhre) im Wasserstoffstrome, löste das reducirte Metall in Salzsäure und bestimmte das Zinn gewichtsanalytisch.

Föhr<sup>2)</sup> röstet das Erz, kocht es mit Salzsäure, filtrirt, kocht den Rückstand wiederholt mit Flusssäure, glüht ihn zuletzt mit Fluoramonium und erhält so (?) reinen Zinnstein, der auf Sn berechnet wird.

Analysirmethoden für Zinnstein und Zinnkies sind in Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. 2, S. 544—546 angegeben. — Zinnstein lässt sich durch Schmelzen mit Soda und Schwefel (Verfahren von Heinrich Rose) aufschliessen, Zinnkies wird in Königswasser gelöst u. s. w.

### Analyse von Handelszinn, Legirungen etc.

#### 1. Zinnanalyse.<sup>3)</sup>

Arsenbestimmung. 10 g des zerkleinerten Metalls werden in 50 ccm gew. Salzsäure mit kleinen Zusätzen von  $\text{KClO}_3$  gelöst, die Lösung abgekühlt,  $\frac{1}{3}$  ihres Volumens rauchende Salzsäure zugesetzt und längere Zeit  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Man filtrirt das  $\text{As}_2\text{S}_5$  durch ein Asbestfilter ab, wäscht es zuerst mit Salzsäure, dann mit ausgekochtem Wasser aus, löst es in Ammoniak, verdampft die Lösung in einer Porzellan-

<sup>1)</sup> Goldbestimmung in austral. Seifenzinnerz. Berg- und Httm. Ztg. 1886, S. 174.

<sup>2)</sup> Chemisch-techn. Ztg. 1887, S. 452.

<sup>3)</sup> Methode der Königl. chemisch-technischen Versuchsanstalt zu Berlin, mit freundlicher Erlaubniss des Vorstehers, Hrn. Geh. Bergrath Prof. Dr. R. Finkener, mitgetheilt.

schale ab, löst den Rückstand in starker Salpetersäure und fällt die Arsensäure aus der Lösung in einem Bechergläschen durch Magnesia-solution, Ammoniak und Alkohol als Ammonium-Magnesium-Arsenat. Dieses wird als Pyroarsenat gewogen oder in Silberarsenat übergeführt (siehe „Arsen“ S. 296 u. 297).

Zur Bestimmung von Blei, Kupfer und Eisen werden 10 g Substanz mit möglichst wenig Salzsäure unter Zusatz von  $\text{KClO}_3$  gelöst; die Flüssigkeit muss nach der Lösung deutlich gelb gefärbt sein. Dann setzt man 30 g Weinsäure (besonders auf Blei geprüft) als weinsaures Ammonium hinzu, lässt erkalten, übersättigt die Lösung mit Ammoniak, macht tropfenweise Zusätze von  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser, bis keine Fällung mehr entsteht, erwärmt gelinde auf dem Wasserbade und filtrirt die Schwefelmetalle ( $\text{Cu S}$ ,  $\text{Pb S}$ ,  $\text{Fe S}$ ) ab. Nach dem Auswaschen mit stark verdünntem und schwach schwefelsaurem  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser löst man die S-Metalle in heisser  $\text{HNO}_3$  (1,2 spec. G.), bringt die Lösung in eine Porzellanschale, dazu die Filterasche, dampft mit einem kleinen Ueberschusse von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf dem Wasserbade ab, erhitzt den Rückstand über dem Finkener-Thurme (S. 235) bis zum beginnenden Fortrauchen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , lässt erkalten, nimmt mit Wasser auf und filtrirt das gewöhnlich durch eine Spur Zinn verunreinigte Bleisulfat ab. Nach dem Wägen des unreinen  $\text{Pb SO}_4$  zieht man das  $\text{Pb SO}_4$  durch Erhitzen mit Ammoniumacetatlösung aus, fällt daraus das Pb durch  $\text{H}_2\text{S}$  und führt dieses in reines  $\text{Pb SO}_4$  über. Aus dem schwefelsauren Filtrate vom unreinen Bleisulfat fällt man das Kupfer durch  $\text{H}_2\text{S}$ ; aus dem Filtrate vom  $\text{Cu S}$  schliesslich das Eisen durch Oxydiren der Lösung mit Bromwasser, Uebersättigen mit Ammoniak und Erwärmen.

Analysen von Handelszinn. (Aus Schnabel,  
Metallhüttenkunde, Bd. II).

	1.	2.	3.	4.	5.
Sn	99,93	99,594	99,961	99,76	98,64
Fe	0,06	Spur	0,019	Spur	Spur
Pb	—	—	0,014	—	0,20
Cu	—	0,406	0,006	0,24	1,16
As	Spur	Spur	—	—	—

1. Sächsisches Stangenzinn. — 2. Schlaggenwalder Feinzinn. —  
3. Banca-Zinn. — 4. und 5. Englisches Zinn.

**2. Zinn auf Weissblechabfällen** wird nach den S. 91 und 92 („Eisen“) angegebenen Methoden von Lunge und Marmier oder Mastbaum bestimmt.

**3. Zinnlegirungen.** Analyse der Weissmetalle (Antifrikationsmetalle), Britannia-Metall und ähnlicher Legirungen von Zinn mit Antimon, Blei, Kupfer, Eisen event. auch Hg und Zn.

a) Die besten hoch zinnhaltigen Weissmetalle werden zweckmässig durch Chloraufschluss zerlegt. Finkener lässt die betr. Legirungen (ca. 1 g), auf einem Porzellanschiffchen abgewogen, in ein etwa 70 cm langes Kaliglasrohr (Verbrennungsrohr) bringen, das an einem Ende rechtwinklig umgebogen ist und von der Biegungsstelle an 20 cm lang ausgezogen ist. Das Ende des verjüngten Rohres ragt tief in eine U-förmige Dreikugelvorlage, in der sich verdünnte Salzsäure (1:3) und etwas Weinsäure befindet und an die sich eine ebensolche Vorlage mit verdünnter roher Natronlauge (1:1) anschliesst. Die Verbindung des Rohrendes mit der Vorlage ist durch einen durchbohrten Kork (kein Kautschuk!) hergestellt, das Rohr selbst wird nach dem ausgezogenen Ende zu etwas geneigt, damit die kondensirten flüchtigen Chloride tropfenweise in die Vorlage fliessen können. Man entwickelt das nöthige Chlor aus einem mit Braunstein bester Qualität (Pyrolusit in Stücken) und starker Salzsäure beschickten 2 Liter-Kolben, der in einem Wasserbade auf Drahtgeflecht stehend allmählich erwärmt wird. Das entweichende Chlor wird in einer Waschflasche durch Wasser gewaschen und darauf in 1 oder 2 mit konc.  $H_2SO_4$  beschickten Waschflaschen getrocknet. Erst wenn die Luft aus dem Chlorentwickler und den Waschflaschen vollkommen verdrängt worden ist, lässt man das Chlor in das Verbrennungsrohr (Korkverbindung) treten und auf die auf dem Schiffchen liegende Legirung einwirken. Wenn keine Einwirkung mehr bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, wird die Mitte des Rohres, der Theil, in dem sich das Schiffchen befindet, gelinde durch „Fächeln“ mit einer Bunsenflamme angewärmt. Schliesslich erhitzt man stärker, bis die Masse in dem Schiffchen schmilzt, und treibt dann durch langsam vorschreitendes Erhitzen der Röhre (in der Richtung auf die Vorlage) die leichtflüchtigen Chloride (von Sn, Sb, ev. Bi, Hg und As) in die Vorlage hinein. Der Chlorüberschuss wird in der zweiten Vorlage absorhirt. Man verdrängt das Chlor nach Beendigung des Chloraufschlusses durch Einleiten von trockener Luft oder Kohlensäure aus dem Rohre und der Vorlage und nimmt den Apparat auseinander. Das Schiffchen mit dem  $CuCl_2$ ,  $PbCl_2$  und  $Fe_2Cl_6$  lässt man in eine Schale oder in ein weites Reagensglas gleiten, spült das Rohr mehrfach mit heissem Wasser aus, löst die Chloride in dem Spülwasser unter Zusatz von Salzsäure durch Erwärmen auf, dampft die Lösung mit  $H_2SO_4$  ab u. s. w., bestimmt das Blei als Sulfat, fällt aus dem Filtrate das Kupfer durch  $H_2S$  und aus dem Filtrate vom  $CuS$  das Eisen (nach dem Oxydiren durch Bromwasser) durch Ammoniak. Den Inhalt der

Vorlage spült man in ein geräumiges Becherglas, leitet unter Erwärmen längere Zeit  $H_2S$  ein (die  $As_2O_5$  wird nur sehr langsam gefällt!), filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit verdünntem  $H_2S$ -Wasser aus, dem etwas Ammoniumacetat und Essigsäure zugesetzt worden ist. Etwa vorhandenes Wismuth und Quecksilber geben sich durch Dunkelfärbung des Niederschlages zu erkennen. Sind sie anwesend, so digerirt man den vom Filter gespritzten Niederschlag mit Schwefelammonium, filtrirt durch dasselbe Filter ab, wäscht mit heissem  $(NH_4)_2S$ -haltigen Wasser aus und fällt dann aus dieser Lösung die reinen Sulfide von Sn, Sb und As (mit Schwefel) durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Erwärmen im kochenden Wasserbade aus. Die Trennung von Zinn, Antimon und Arsen geschieht in folgender Weise: Man behandelt die Sulfide mit rauchender Salzsäure und kleinen Zusätzen von  $KClO_3$ , erwärmt gelinde, damit der abgeschiedene Schwefel nicht schmilzt, bis er weisslich geworden ist, filtrirt durch ein Asbestfilter, wäscht dasselbe mit starker Salzsäure aus und fällt aus der abgekühlten und stark salzsauren Lösung durch Einleiten von  $H_2S$  (1 Stunde hindurch) das Arsen als  $As_2S_5$ . Dasselbe wird auf ein Asbestfilter gebracht, mit starker Salzsäure, hinterher mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen, in Ammoniak gelöst, die Lösung abgedampft, der Rückstand mit starker  $HNO_3$  oder mit Chlorwasser oxydirt, eingedampft und die  $As_2O_5$  schliesslich als  $Mg_2As_2O_7$  oder als Silberarsenat,  $Ag_3AsO_4$ , gewogen. Als Silberarsenat bestimmt man gewöhnlich nur ganz kleine Mengen von Arsen (siehe S. 297); Weissmetalle pflegen auch nur Spuren davon zu enthalten. In dem stark salzsauren Filtrate vom  $As_2S_5$  zerstört man den  $H_2S$  durch einige Körnchen von  $KClO_3$ , bringt die Lösung in eine Porzellanschale, verdünnt sie mit wenig Wasser und fällt das Antimon durch reines Eisen und Digeriren auf dem Wasserbade aus. [Ganz reines Eisen für diesen Zweck erhält man in folgender Weise. Man fällt eine verdünnte Eisenchlorürlösung durch Oxalsäure, wäscht das gelbe Oxalat vollständig durch Dekantiren mit Wasser aus, trocknet es, führt es durch Glühen in der Muffel in  $Fe_2O_3$  über und reducirt dieses durch Glühen in einer Porzellanröhre in einem Strome von reinem Wasserstoff. Das erhaltene schwammige, graue Eisen eignet sich vorzüglich zur Trennung des Antimons vom Zinn nach dem Verfahren von Tookey. Spähne von kupferfreiem Eisen oder Stahl, auch Klaviersaitendraht können in Ermangelung von ganz reinem Eisen angewendet werden.] Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde ist die Ausfällung des Antimons als schwarzes Pulver beendet; man erwärmt noch so lange, bis nur noch wenig Eisen ungelöst ist, filtrirt durch ein Filter, auf das man einige cg Eisen geschüttet hat, ab und wäscht mit ausgekochtem, stark salzsaurem Wasser aus. Das Filtrat wird annähernd mit Ammoniak neutrali-

sirt, verdünnt, durch Einleiten von  $H_2S$  schwarzbraunes Zinnsulfür gefällt, abfiltrirt, mit verdünntem  $H_2S$ -Wasser, in dem einige g Ammoniumsulfat gelöst sind, ausgewaschen, getrocknet und durch Rösten im Porzellantiegel in  $SnO_2$  übergeführt. Nach längerem Rösten giebt man ein erbsengrosses Stück Ammoniumkarbonat in den Tiegel, legt den Deckel auf, glüht sehr stark und erhält so die  $SnO_2$  frei von Schwefelsäure.

Das Antimon wird in Salzsäure und wenig  $KClO_3$  gelöst; die mit etwas Weinsäure versetzte Lösung stark verdünnt,  $H_2S$  eingeleitet und das erhaltene Schwefelantimon schliesslich als  $SbO_2$  gewogen.

Zur Trennung der in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetalle ( $HgS$  und  $Bi_2S_3$ ) übergiesst man das Filter mit heisser schwacher  $HNO_3$ , fällt das Bi aus der Lösung durch Neutralisieren mit Ammoniak, Hinzufügen von Ammoniumkarbonatlösung und Erhitzen als Karbonat und wägt es schliesslich als  $Bi_2O_3$  (siehe „Wismuth“). Etwa vorhandenes und ungelöst gebliebenes  $HgS$  wird in Königswasser gelöst, aus der Lösung durch phosphorige Säure ( $PCl_3$  mit Wasser versetzt) als Chlorür gefällt und als solches auf ein gewogenes Filter gebracht, getrocknet und gewogen.  $Hg_2Cl_2 \times 0,8494 = Hg$ . Genauer wird die Quecksilberbestimmung, wenn man etwa 5 g der Legirung auf einem Porzellanschiffchen im Porzellanrohre in Wasserstoff glüht und den Glühverlust ermittelt. Quecksilber kommt übrigens nur sehr selten in Weissmetallen vor, ist auch ein zweckloser Zusatz.

Anmerkung. Der sehr einfach auszuführende Chloraufschluss lässt sich selbst in schlecht eingerichteten Laboratorien ausführen; die Röhren kann man von jedem Glasbläser beziehen oder anfertigen lassen. Kann man die Arbeit nicht unter einem gutventilirten Digestorium ausführen, so schütze man sich möglichst gegen Chlor, z. B. durch Sprengen mit starkem Alkohol.

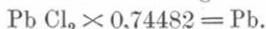
Stark bleihaltige Legirungen, an der Farbe des Bruchs oder der Spähne und an dem hohen Gewichte kenntlich, eignen sich nicht für den Chloraufschluss, sie neigen sehr zum Spritzen beim Erwärmen im Chlorstrom. Solche Legirungen werden besser nach dem Verfahren der Kgl. chemisch-technischen Versuchsanstalt (siehe unten) analysirt. Den hohen Bleigehalt der betr. Legirung erkennt man an der reichlichen Ausscheidung von  $PbCl_2$  nach dem Auflösen einiger dgg in Königswasser, dem Abkühlen der Lösung und dem Zusatze von absol. Alkohol.

b) Analyse bleireicher Lagermetalle, Schriftmetalle, Stereotypmetalle etc. nach dem Verfahren der Kgl. chemisch-technischen Versuchsanstalt zu Berlin<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Mit gütiger Erlaubniss des Vorstehers, Herrn Geh. Bergrath Prof. Dr. Finkener, mitgetheilt.

1 g der zerkleinerten Substanz wird in 15 ccm rauchender Salzsäure unter tropfenweisem Hinzufügen von starker  $\text{HNO}_3$  (1,4 spec. G.) ohne künstliches Erwärmen gelöst. [Legierungen mit 80% und darüber Bleigehalt wendet man in Form sehr feiner Späne an, übergiesst sie mit Königswasser (aus schwachen Säuren hergestellt, 30 ccm für 1 g Substanz) und erwärmt längere Zeit gelinde auf dem Wasserbade.] Man füge so lange  $\text{HNO}_3$  hinzu, bis die Lösung eine deutlich gelbe — bei Anwesenheit von Kupfer gelblich-grüne — Färbung angenommen hat; auch Königswasser, das man vorher durch gelindes Erwärmen zur Chlorentwicklung gebracht hat, ist zur Lösung sehr zu empfehlen. Zu der so erhaltenen Lösung setzt man das 10fache Volumen absol. Alkohol, und zwar in mehreren Portionen, wodurch sich das Chlorblei in grösseren Krystallen und leichter filtrirbar abscheidet; nur ungefähr 1 mg Blei bleibt als  $\text{Pb Cl}_2$  in Lösung. Man wäscht darauf das  $\text{Pb Cl}_2$  sorgfältig mit Alkohol aus und bringt dabei möglichst wenig auf das Filter. Nach dem Trocknen schüttet man das  $\text{Pb Cl}_2$  in einen grösseren gewogenen Tiegel, spült das am Glase Haftende mit heissem Wasser dazu, wäscht das Filter mit kochendem Wasser aus, dampft die im Tiegel vereinigten Lösungen auf dem Wasserbade ab, trocknet den Rückstand 3 Stunden im Luftbade bei  $150^\circ$  und wägt das  $\text{Pb Cl}_2$ .



Das Filtrat vom  $\text{Pb Cl}_2$  wird durch Abdampfen vom Alkohol befreit, dann fügt man 1 g Weinsäure als Ammoniumtartrat hinzu, macht deutlich ammoniakalisch, setzt so lange  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser hinzu, bis kein Niederschlag mehr entsteht und erwärmt auf dem Wasserbade, damit der Niederschlag ( $\text{Cu S}$ , ?  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Hg S}$ , Spur  $\text{Pb S}$ ) sich zusammenballt. Nach dieser Methode (von Finkener) beseitigt man  $\text{Cu}$ ,  $\text{Bi}$  etc. aus der Lösung; ihre Trennung und Bestimmung ergibt sich aus dem oben Mitgetheilten (siehe a).

Aus dem Filtrate fällt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure Zinn und Antimon als Sulfide durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$ ; aus dem Filtrate hiervon kann man die vorhandene Spur Eisen, auch Zink, nach bekannten Methoden bestimmen: (Fällung durch Ammoniak und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , Lösen, Fällung beider durch Kochen mit überschüssiger Sodalösung, Glühen des unreinen  $\text{ZnO}$  und Bestimmung des  $\text{F}_2\text{O}_3$  darin durch Titration. Siehe Bronzeanalyse unter „Kupfer“; Zink ist in Weissmetallen verpönt und wird sehr selten darin angetroffen).

Das Gemisch der Sulfide von Zinn und Antimon wird in Salzsäure und  $\text{KClO}_3$  gelöst, die Scheidung (wie unter a) mit Eisen bewirkt, das durch Eisen verunreinigte Antimon gelöst, durch  $\text{H}_2\text{S}$  wieder gefällt, das so erhaltene stets etwas chlorhaltige Schwefelantimon in Schwefelammonium gelöst, aus dieser Lösung durch verdünnte Schwefel-

säure oder Essigsäure unter Erwärmen abgeschieden, vom Filter in eine Schale gespritzt und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Man löst das am Filter Haftende durch  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , lässt die Lösung dazufließen, dampft wieder ab, nimmt die Schale vom Wasserbade, bedeckt sie mit einem Uhrglase und lässt aus einer Pipette rauchende  $\text{HNO}_3$  einfließen, durch die das Schwefelantimon momentan und fast ohne S-Abscheidung oxydiert wird; nach kurzem Erwärmen spült man den Inhalt der Schale mit wenig Wasser in einen gewogenen Porzellantiegel, dampft ab, verjagt die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  über dem Finkener-Thurme, glüht den Rückstand stark und wägt ihn als  $\text{SbO}_2$ .  $\text{SbO}_2 \times 0,79221 = \text{Sb}$ .

Aus dem Filtrate vom metallischen Antimon wird das Zinn nach a) gefällt und schliesslich als  $\text{SnO}_2$  gewogen.  $\text{SnO}_2 \times 0,78667 = \text{Sn}$ .

Arsen ist meist nur in Spuren (aus dem Handelsantimon stammend) in diesen Legierungen enthalten. Soll es bestimmt werden, so löst man eine besondere Probe von mehreren g in Salzsäure und  $\text{KClO}_3$ , giesst von etwa abgeschiedenem  $\text{PbCl}_2$  ab, setzt starke Salzsäure hinzu, leitet  $\text{H}_2\text{S}$  ein und filtrirt das mit  $\text{CuS}$  verunreinigte  $\text{As}_2\text{S}_5$  durch ein Asbestfilter ab. Nach dem Auswaschen mit heissem Wasser entzieht man dem Niederschlage die kleine Menge Schwefelarsen durch heisses Ammoniak, dampft die Lösung in einer Porzellanschale ab, oxydiert mit starker  $\text{HNO}_3$  und fällt als Ammonium-Magnesiumarsenat. Die Spur in Lösung gegangenes Kupfer bleibt in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst.

c) Will man den Chloraufschluss (beste Methode für Legierungen, die unter 15% Blei und Kupfer enthalten) umgehen, so löst man 1 g der sehr zinnreichen Substanz in Salzsäure und  $\text{KClO}_3$ , setzt 13 g Weinsäure als Ammoniumtartrat hinzu, übersättigt die darauf verdünnte Lösung eben mit Ammoniak und fällt nunmehr  $\text{Cu}$  und  $\text{Pb}$  durch vorsichtigen Zusatz von  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser; die Weiterbehandlung des Niederschlages geschieht wie unter „Zinnanalyse“ angegeben wurde. (In diesem Falle findet sich auch  $\text{Fe}$  und event.  $\text{Zn}$  in dem Niederschlage.) Aus dem Filtrate fällt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch  $\text{H}_2\text{S}$  Zinn und Antimon und trennt sie nach dem oben angegebenen Verfahren durch Eisen u. s. w.

d) Einfache Methode von hinreichender Genauigkeit. Man zerlegt 1 g Späne durch Erwärmen mit 10 ccm  $\text{HNO}_3$  (1,4 spec. Gew.), setzt 100 ccm heisses Wasser hinzu, kocht 5 Minuten, filtrirt den alles  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$  und etwas Bleiantimonat enthaltenden Niederschlag ab und wäscht ihn mit heissem Wasser aus. Das Filtrat dampft man zur Bestimmung des Bleis mit 2 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab, bringt das  $\text{PbSO}_4$  auf ein Filter, fällt aus dem Filtrate hiervon das  $\text{Cu}$  elektrolytisch, dampft die entkupferte Lösung ab, verjagt die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und prüft den Rückstand (gewöhnlich nur ein Hauch von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) auf Eisen und Zink. Die un-

reine Zinnsäure spritzt man mit wenig Wasser vollständig von dem auf einem Uhrglase ausgebreiteten Filter herunter in eine tiefe Porzellanschale von etwa 11 cm Durchmesser, dampft ab, bis die Zinnsäure eben noch feucht erscheint, nimmt die Schale vom Wasserbade, setzt 30 cem rauchende Salzsäure hinzu, rührt einige Minuten um, verdünnt mit 30 cem Wasser (Trübung schadet nicht) und fällt das Antimon durch Eisen (Schwamm oder kupferfreie Späne) unter Erwärmen aus; Zinn und etwas Blei (aus dem Bleiantimonat) werden aus dem Filtrate mit  $H_2S$  zusammen gefällt, die daraus erhaltene, durch  $PbSO_4$  verunreinigte  $SnO_2$  nach dem Wägen mit Soda und Schwefel aufgeschlossen, das Pb als  $PbSO_4$  gewogen und als solches von der dadurch verunreinigten  $SnO_2$  in Abzug gebracht. Das durch Eisen verunreinigte metallische Antimon wird gelöst (wie oben) und schliesslich als  $SbO_2$  gewogen. Zur Bestimmung des Eisens und des etwa vorhandenen Zinks löst man 1 g Späne in Königswasser, verdünnt stark, fällt Pb, Sn, Sb und Cu durch  $H_2S$ , dampft das Filtrat vom  $H_2S$ -Niederschlage ab und bestimmt in dem Rückstande Fe und Zn, wie unter „Bronzeanalyse“ S. 240 angegeben ist.

e) Bleibestimmung. Im Altmetallhandel wird Weissmetall gewöhnlich nach dem Bleigehalt bewerthet, mit hohem Bleigehalt niedrig und umgekehrt. 1 g feine Späne werden in einem Bechergläschen mit 15 cem rauchender Salzsäure gelinde erwärmt und ab und zu ein Tropfen starke  $HNO_3$  hinzugefügt. Man lässt nach der Auflösung erkalten, fällt dann das  $PbCl_2$  durch das 3fache Volumen absoluten Alkohols unter Umrühren aus, filtrirt es nach 24 Stunden ab und bestimmt es, wie S. 272 beschrieben wurde. Im Filtrate vom  $PbCl_2$  scheidet sich beim Zusatz von  $H_2SO_4$  eine sehr kleine Menge  $PbSO_4$  aus, die vernachlässigt oder bestimmt werden kann.

Anmerkung. Barren, sogar Platten von Weissmetallen sind nicht homogen! Zur Probenahme (s. S. 111) lasse man mehrere Barren oder Platten mit einem kleinen Bohrer vollständig durchbohren und wäge von den gut durchgemischten feinen Spänen ab.

#### Neuere Analysen von Weissmetallen etc.

	Brit.-M.-Blech für Gasometer	Weissmetalle				
		Original-Babittmetall				
Sn	90,91	87,16	61,60	41,41	40,79	32,36
Sb	7,74	—	12,40	10,04	8,72	23,49
Cu	1,04	6,16	3,58	1,69	0,40	0,80
Pb	—	0,06	22,48	46,78	50,03	43,22
Hg	—	6,45!	—	—	—	—
Fe	0,28	0,12	0,08	0,10	0,10	0,19
	99,97%	99,95%	100,14%	100,02%	100,04%	100,06%

	Weissmetalle		Magnolia-Weissmetall Original	Typenmetall	
Sn	67,02	14,13	4,75	4,64	7,75
Sb	—	13,82	15,00	14,89	12,02
Cu	2,10	0,32	—	Spur	0,29
Pb	—	71,65!	80,00!	80,35	79,79
Bi	—	—	0,25	—	—
Zn	30,85	—	—	—	—
Fe	0,12	Spur	—	Spur	0,10
	100,09 %	99,92 %	100,00 %	99,88 %	99,95 %

**4. Zinnhärtinge,** Eisensauen von der Zinnengewinnung, enthalten bis zu 31 % Zinn, ausserdem Fe, Sb, As, Mo, Wo, Pb, Al, Cu etc. Zur annähernden Zinnbestimmung löst man 1 g des fein zerkleinerten Materials in Salzsäure und  $\text{KClO}_3$ , übersättigt die etwas verdünnte Lösung mit Ammoniak, setzt reichlich  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  hinzu, digerirt längere Zeit, filtrirt, fällt Sn, Sb, As (nebst Mo und Wo), trennt, wie oben beschrieben ist und erhält schliesslich eine durch etwas  $\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  verunreinigte Zinnsäure. Den Gang einer genauen Analyse von Zinnhärtingen beschreiben R. Fresenius und E. Hintz in der Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1885, S. 412 u. f.

**5. Phosphorzinn.** Dasselbe kommt in dunkelgrauen Blöcken in den Handel, die auf dem Bruche ein krystallinisches, stengelig-blättriges Gefüge zeigen und einen P-Gehalt bis zu 10 %, gewöhnlich 4 % besitzen; es dient als Zusatz bei der Herstellung von Phosphorbronze.

0,5 g feine Bohrspäne werden in einem geräumigen Becherglase mit 15 ccm rauchender Salzsäure übergossen, in der man durch Schütteln in der Kälte reichlich  $\text{KClO}_3$  aufgelöst hat. Man schwenkt das Glas um, trägt noch etwas festes  $\text{KClO}_3$  ein, erwärmt gelinde, verdünnt zu 200 ccm, fällt durch längeres Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  alles Zinn als Sulfid, erwärmt das Glas  $\frac{1}{2}$  Stunde im kochenden Wasserbade, filtrirt ab und wäscht mit stark verdünntem  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser aus, dem man Ammoniumacetat und Essigsäure zugesetzt hat. Das getrocknete Sulfid wird möglichst vom Filter gebracht, das Filter in einem gewogenen Porzellantiegel verascht, das  $\text{SnS}_2$  dazu gebracht, mit kleiner Flamme erhitzt und der Rückstand nach dem Verglimmen stark geglüht, zuletzt mit Zusatz eines Stückchens Ammoniumcarbonat. Die erhaltene Zinnsäure wird gewogen. Das Filtrat wird bis zu einem Volumen von etwa 30 ccm eingedampft und nach dem Zusatz von Magnesiasolution mit Ammoniak stark übersättigt. Nach 6 Stunden wird das Ammoniummagnesiumphosphat abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak (1:2) ausgewaschen, getrocknet, vom Filter gebracht, das am Filter Haftende in erwärmter schwacher  $\text{HNO}_3$

gelöst, die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel abgedampft, das getrocknete  $\text{NH}_4$ -Mg-Phosphat zugesetzt, ganz allmählich über der Bunsenflamme erhitzt und schliesslich 2 Minuten bedeckt über dem Gebläse geglüht. Das so erhaltene Magnesiumpyrophosphat wird gewogen.

$$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 0,27928 = \text{P.}$$

Zur Phosphorbestimmung schliesst Hempel<sup>1)</sup> einige deg im Chlorstrome auf, lässt die Chloride in einer kleinen Vorlage durch 10 ccm  $\text{HNO}_3$  (1,4 spec. Gew.) absorbiren, spült die Vorlage mit einer Mischung von 1 Vol. starker  $\text{HNO}_3$  und 2 Vol. Wasser aus und fällt die Phosphorsäure durch Molybdänsäurelösung, wie dies S. 234 (Phosphorkupfer) beschrieben wurde.

**6. Zinnkrätze und Zinnasche.** Die beim Verzinnen von Eisen (Weissblechfabrikation), Kupfer, Messing und Bronze auf feurig-flüssigem Wege fallenden Aschen oder Krätzen enthalten viel Zinn (als Oxydul, Oxyd und Metall), ferner Eisenoxyd und Kupferoxyd vermischt mit Koks und Salmiak.

Nach L. Rürup<sup>2)</sup> wird eine Durchschnittsprobe im Gewicht von 500 g nach Kerl's Vorschrift<sup>3)</sup> mit 100 g Weinstein, 400 g Soda und 60 g Kreide innig gemischt in einen entsprechend grossen hessischen Tiegel gebracht, eine Decke von Soda und 100 g Borax gegeben, der Tiegel in das Koksfeuer eines gutziehenden Windofens gestellt und seine Beschickung in einer halben Stunde (oder etwas mehr) dünnflüssig eingeschmolzen. Der Tiegel wird dann aus dem Ofen genommen, in ein passendes Gestell gesetzt und darin in 20 Minuten durch Luftkühlung mittels eines Wasserstrahlgebläses so weit abgekühlt, dass man ihn zur vollständigen Abkühlung in kaltes Wasser stellen kann. Man zerschlägt dann den Tiegel, reinigt den Metallkönig von der anhaftenden Schlacke und wägt ihn. Darauf bohrt man den König an mehreren Stellen an, wägt 1 g Späne ab, zerlegt sie mit Salpetersäure (s. „Bronzeanalyse“), scheidet die Zinnsäure ab, dampft das Filtrat davon mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab und fällt das Kupfer elektrolytisch. Die getrocknete Zinnsäure wird geglüht und gewogen. (Nach der von R. gegebenen Vorschrift erhält man stark eisenhaltige Zinnsäure — im vorliegenden Fall zu übersehen.)

W. Witter<sup>4)</sup>, Hamburg, entnimmt von gestampften und gesiebten Zinnaschen und Krätzen eine Durchschnittsprobe von 25 g im Verhältniss des Groben zum Feinen, mischt mit 5% Kohlenstaub und verschmilzt

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellschaft 1889, S. 2478.

<sup>2)</sup> Chemiker-Ztg. 1896, S. 406. — Berg- und Hüttm.-Ztg. 1896, S. 302.

<sup>3)</sup> Metallurgische Probirkunst, II. Aufl., S. 482.

<sup>4)</sup> Freundliche Privatmittheilungen.

mit Cyankalium (50—100 g<sup>2</sup>) in einem in den Windofen gestellten Tiegel. Von dem gewogenen König werden Bohrspähne entnommen und der Zinngehalt darin analytisch bestimmt.

**7. Zinndross** (das durch längeren Gebrauch zur Verzinnung von Kupfer u. s. w. auf feurigem Wege entstandene, stark verunreinigte Zinn) enthält Kupfer, Zink, Eisen etc. Bei der Erneuerung des Bades wird diese Legirung ausgeschöpft und in Barren gegossen. Zur Untersuchung bohrt man mehrere Barren durch, wägt 1 g ein und verfährt wie bei einer Bronzeanalyse; ein höherer Eisenoxydgehalt der geglühten Zinnsäure giebt sich an der bräunlichen Farbe zu erkennen.

**8. Zinnschlacken.** W. Witter<sup>1</sup>) schmilzt 1 g des sehr feinen Pulvers mit 5 g Aetznatron im Nickeltiegel, löst die Schmelze in Wasser, säuert die Lösung mit Salzsäure an, fällt das Sn durch H<sub>2</sub>S, filtrirt, wäscht aus, löst das SnS<sub>2</sub> in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, filtrirt u. s. w. und wägt schliesslich die erhaltene Zinnsäure. Bei einem Antimongehalt in der Schlacke erfolgt die Trennung vom Zinn durch Eisen nach der Methode von Tookey - Clark (s. „Weissmetallanalyse“). Sehr gute Resultate soll auch das Verfahren von Warren (Chemikerzeitung 1893, R. S. 16) geben.

Maassanalytische Bestimmungsmethoden<sup>2</sup>) werden selten angewendet, dasselbe trifft für die elektrolytischen Bestimmungsmethoden<sup>3</sup>) zu. In den meisten Fällen erhält man das Zinn bei der Analyse als SnO<sub>2</sub>, SnS oder SnS<sub>2</sub>, die schliesslich als geglühte Zinnsäure gewogen werden.

## Arsen.

Die im Handel vorkommenden Arsenverbindungen (Arsenikalien) werden nur zum kleinsten Theile direkt aus Arsenerzen gewonnen; sie entstammen in überwiegender Menge der beim Rösten arsenhaltiger Erze als Nebenprodukt in den Giftkanälen gewonnenen rohen arsenigen Säure (Giftmehl).

Eigentliche **Arsenerze** sind

Gediegen Arsen (Scherbenkobalt, Fliegenstein), oft Antimon und Silber sowie wenig Eisen, seltener Nickel und Kobalt enthaltend.

Arsenkies (Misspickel, Arsenopyrit), FeS<sub>2</sub> + FeAs<sub>2</sub>, mit 46%

<sup>1</sup>) Fresenius, Quant. Analyse, Bd. I. — Mohr-Classen, Die Titrimethode.

<sup>2</sup>) Freundliche Privatmittheilung.

<sup>3</sup>) Classen, Analyse d. Elektrolyse. — B. Neumann, Elektrolyse. — C. Engels, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 28, 3187.

Arsen, 34,4% Eisen und 19,6% Schwefel. Begleitet sehr häufig Zinnstein, Schwefelkies, Kupferkies, Bleiglanz, Blende, Fahlerz etc.

Arsenikalkies, Arsenikeisen, Leukopyrit,  $\text{Fe As}_2$ , mit 72,8% Arsen und Lillingit,  $\text{Fe}_2 \text{As}_3$  mit 66,8% Arsen. Führt nicht selten etwas Gold; das Reichensteiner Erz enthält 0,0022—0,0024% Gold.

Die natürlichen Sulfide des Arsens, Realgar ( $\text{As S}$ ) und Auripigment ( $\text{As}_2 \text{S}_3$ ), werden direkt verwendet.

Ausserdem findet sich Arsen in vielen anderen Erzen (Speiskobalt, Kupfernickerl etc.) und wird bei deren Verhüttung zum Theil gewonnen.

Zur Untersuchung gelangen: Arsenerze, Arsen, Giftmehl, weisses, gelbes und rothes Arsenikglas. Von besonderer Wichtigkeit ist der Nachweis des Arsens in Farben etc. und den rohen Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure) des Handels.

### Trockene oder dokimastische Proben<sup>1)</sup>.

Dieselben bezwecken die Bestimmung der aus Erzen gewinnbaren Mengen von Arsen, arseniger Säure oder Arsenschwefelverbindungen.

## Analytische Bestimmungsmethoden.

### 1. Gewichtsanalytische Methoden.

Man bestimmt das Arsen als Trisulfid ( $\text{As}_2 \text{S}_3$ ), Pentasulfid ( $\text{As}_2 \text{S}_5$ ), Magnesiumpyroarsenat ( $\text{Mg}_2 \text{As}_2 \text{O}_7$ ) und als Silberarsenat ( $\text{Ag}_3 \text{As O}_4$ ). Die Bestimmung als wasserhaltiges Ammoniummagnesiumarsenat ist nicht empfehlenswerth.

a) *Als Trisulfid*,  $\text{As}_2 \text{S}_3$ , kann man das Arsen aus Lösungen der arsenigen Säure (z. B. in Salzsäure) abscheiden, wenn keine den  $\text{H}_2\text{S}$  oxydirenden Substanzen zugegen sind. Eine solche Lösung erhält man z. B. durch Abdestilliren des Arsens als  $\text{As Cl}_3$  (siehe Bd. I S. 253, Bd. II S. 24 u. 225) und Kondensiren des Destillats ( $\text{As Cl}_3$  und  $\text{H Cl}$ ) in luftfreiem Wasser. Durch sofortiges Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  wird alles Arsen als  $\text{As}_2 \text{S}_3$  gefällt; beigemischte Spuren von Schwefel kann man dem mit Wasser ausgewaschenen Niederschlage, der auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt wurde, durch heissen Alkohol entziehen. Man trocknet bei 100—110° C. bis zur Gewichtskonstanz und wägt.



<sup>1)</sup> Kerl, Probirbuch, II. Aufl., S. 155 u. f.

Kleine Mengen von  $As_2S_3$  löst man in Ammoniak, dampft die Lösung ab, oxydirt den Rückstand mit rauchender Salpetersäure und bestimmt die gebildete  $As_2O_5$  als  $Mg_2As_2O_7$  oder  $Ag_3AsO_4$  (siehe unten).

b) *Als Pentasulfid*,  $As_2S_5$ , bestimmt man das Arsen, wenn man es (zur Trennung von Zinn und Antimon, siehe S. 286) aus der Lösung des schwefelarsenhaltigen Niederschlags in Salzsäure und  $KClO_3$  nach reichlichem Zusatz starker Salzsäure in der Kälte durch längeres Einleiten von  $H_2S$  gefällt hat. Es wird auf einem gewogenen Asbestfilter (Goochtiiegel) gesammelt, mit starker und  $H_2S$ -haltiger Salzsäure, dann mit kochendem Wasser und zuletzt mit heissem absoluten Alkohol ausgewaschen und nach dem Trocknen bei  $100-110^{\circ}C$ . bis zur Gewichtskonstanz, gewogen.



Nach Fred. Neher<sup>1)</sup> soll die betreffende Lösung (zur Trennung des Arsens von Sb, Bi, Pb etc.) auf 1 Volumen Wasser 2 Volumina rauchende Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,20 enthalten; ein noch höherer Gehalt an  $HCl$  beschleunigt die Ausfällung, die sich durch einen flotten Strom von  $H_2S$  gewöhnlich in 1 Stunde bewirken lässt. Erwärmung ist zu vermeiden; nach dem Zusatze der starken Salzsäure wird die Lösung zweckmässig abgekühlt. Ganz sicher ist die Fällung beendet, wenn die in einem verkorkten Kolben befindliche Flüssigkeit nach 2 Stunden noch stark nach  $H_2S$  riecht.

(Ueber die Benutzung des Goochtiiegels siehe Bd. I S. 30 und Fresenius, Zeitschr. 1892, S. 537 u. f.)

Bei Gegenwart von  $SnCl_4$  soll sich mit dem  $As_2S_5$  eine zinnhaltige Verbindung abscheiden, die in Salzsäure ganz unlöslich ist.

Als Bestimmungsmethode wurde das vorstehende Verfahren zuerst von Le Roy W. Mc Cay publicirt<sup>2)</sup>.

$As_2S_3$  und  $As_2S_5$  können auf dem Filter durch Uebergiessen mit einer erwärmten Mischung von Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd gelöst werden; aus der abgekühlten Lösung fällt man die Arsensäure wie gewöhnlich durch Zusatz von Magnesiummischung, Ammoniak und Alkohol. Leider ist nur selten wässriges  $H_2O_2$  käuflich zu erhalten, welches die nothwendige Reinheit besitzt; gewöhnlich ist es durch Phosphorsäure, Thonerde etc. verunreinigt.

c) *Als Ammoniummagnesiumarsenat* wird das Arsen sehr häufig abgeschieden und (bei Gegenwart von Weinsäure) auch von Antimon und Zinn geschieden. Man löst die S-Verbindungen des Arsens, Antimons

<sup>1)</sup> Ztschr. f. analyt. Chemie 1893, S. 45 u. f.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. analyt. Chemie 26, S. 635.

und Zinn durch gelindes Erwärmen mit Salzsäure und  $\text{KClO}_3$  ( $\text{As}_2\text{S}_3$  und  $\text{As}_2\text{S}_5$  werden mit rauchender  $\text{HNO}_3$  behandelt) und steigert die Temperatur nicht so weit, dass der ungelöst bleibende, beinahe weisse Schwefel schmilzt. Wenn Sb und Sn zugegen sind, setzt man etwas Weinsäure zu der Lösung, verdünnt etwas, filtrirt durch ein kleines Filter in ein Becherglas und wäscht das Filter mit wenig Wasser aus. Dann setzt man eine hinreichende Menge Magnesiasolution hinzu (bereitet durch Auflösen von 110 Theilen krystallisirtem Chlormagnesium und 140 Theilen Salmiak in 1300 Theilen Wasser und 700 Theilen concentrirtem Ammoniak), übersättigt stark mit Ammoniak, setzt  $\frac{1}{4}$  des Volumens absoluten Alkohol zu, rührt um und lässt bedeckt 48 Stunden unter einer Glaslocke stehen. Auf Kosten der Genauigkeit, aber ohne bedeutenden Fehler kann man schon nach 6—12 Stunden abfiltriren und mit einer Mischung von 2 Volumen starkem Ammoniak mit 2 Volumen Wasser und 1 Volumen Alkohol auswaschen. Von dem im Luftbade getrockneten Filter bringt man die Substanz so weit wie möglich herunter auf Glanzpapier, setzt das Filter wieder in den Trichter, übergiesst es mit heisser verdünnter  $\text{HNO}_3$ , dampft die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel ab, bringt die Substanz in den Tiegel, legt den Deckel auf und erhitzt zur Verflüchtigung von Ammoniak und Wasser bei langsam bis zur dunklen Rothgluth steigender Temperatur; dann nimmt man den Deckel ab, erhitzt zum Glühen, zuletzt über einem „Blaubrenner“ oder Bunsenbrenner mit grosser Flamme. (Wenn der Tiegel mit aufgelegtem Deckel geglüht wird, kann eine sehr starke Arsenverflüchtigung, veranlasst durch die reducirenden Verbrennungsgase, stattfinden!) Der noch über  $100^\circ$  heisse Tiegel wird in einen Schwefelsäureexsikkator gestellt und nach einer halben Stunde bedeckt gewogen.



d) *Bestimmung als Silberarsenat*,  $\text{Ag}_3 \text{AsO}_4$ . Versetzt man eine chlorfreie Lösung von Arsensäure nach dem annähernden Neutralisiren mit Ammoniak mit einer  $\text{AgNO}_3$ -Lösung und neutralisirt dann genau mit Ammoniak, so erhält man einen chokoladenbraunen Niederschlag von  $\text{Ag}_3 \text{AsO}_4$ , der sich beim Erwärmen der Lösung gut absetzt. Man sammelt das eventuell durch Dekantiren ausgewaschene Arsenat auf einem gewogenen Filter, trocknet bei  $100^\circ$  bis zum constanten Gewicht und wägt.



Auch durch Ansammeln des Arsenats in einem gewogenen Tiegel, Abdampfen des Wassers und Trocknen des Rückstandes im Luftbade kann sein Gewicht ermittelt werden; noch schneller ergibt sich der Arsengehalt, wenn man das ausgewaschene Silberarsenat in verdünnter

Salpetersäure löst, zu der verdünnten Lösung etwas Ferrisulfat zusetzt und das gelöste Silber durch Titration mit einer auf Silber gestellten Rhodanammoniumlösung (Volhard's Methode, siehe „Silber“) bestimmt.



Man nimmt einen reichlichen Ueberschuss von  $\text{AgNO}_3$ -Lösung und prüft das Filtrat vom  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  durch Zusatz einiger Tropfen von verdünntem Ammoniak, wodurch keine neue braune Trübung von  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  entstehen darf. (In der schwach überneutralisirten Lösung fällt kein  $\text{Ag}_2\text{O}$  aus, weil kleine Mengen davon, nach Le Roy W. McCay, in der  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -haltigen Lösung löslich sind.)

Wegen des hohen Molekulargewichtes und des geringen As-Gehaltes des  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  lässt Finkener kleine Mengen von Ammoniummagnesiumarsenat nach dem Trocknen in verdünnter  $\text{HNO}_3$  lösen, die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel abdampfen,  $\text{AgNO}_3$  im Ueberschuss zusetzen und mehrfach mit je 10—20 ccm Wasser abdampfen, bis beim erneuten Zusatze von Wasser zum Abdampfungsrückstande keine Neubildung von Arsenat (bez. kein Dunklerwerden des vorhandenen  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ ) mehr beobachtet wird; dann wird durch Dekantiren mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Eine etwaige Verunreinigung des Arsenats durch  $\text{AgCl}$  giebt sich beim Auflösen des gewogenen  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  in schwacher  $\text{HNO}_3$  zu erkennen; man würde entweder das  $\text{AgCl}$  auf einem kleinen Filter sammeln, als  $\text{Ag}$  wägen und von dem Gewichte des unreinen Arsenats in Abzug bringen, oder, wie oben, die salpetersaure Lösung des Arsenats titiren.

Anmerkung. Ein Chlorgehalt der betreffenden Lösung kann vorher, vor der Neutralisation mit Ammoniak, durch Zusatz von  $\text{AgNO}_3$ -Lösung konstatiert und das entstandene  $\text{AgCl}$  abfiltrirt werden. —  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltige Lösungen müssen wegen der Schwerlöslichkeit des Silbersulfats verdünnt werden.

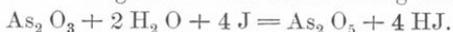
e) *Bestimmung als  $\text{As}_2\text{O}_5$*  nach Helge Bäckström<sup>1)</sup>. Schwefelarsen wird durch Erwärmen mit rauchender  $\text{HNO}_3$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  übergeführt, die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel eingedampft, die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch vorsichtiges Erhitzen (z. B. über dem Finkener-Thurme) verjagt und die zurückbleibende  $\text{As}_2\text{O}_5$  bis zur dunklen Rothgluth erhitzt, wobei sie noch nicht in  $\text{As}_2\text{O}_3$  übergeht. Der heisse Tiegel wird in einen Exsikkator neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  gestellt und späterhin schnell und bedeckt gewogen. Nach dem Wägen löst man die  $\text{As}_2\text{O}_5$  in Salzsäure und Wasser auf und prüft durch  $\text{BaCl}_2$  auf einen Rückhalt an  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

<sup>1)</sup> Ztschr. f. analyt. Chemie 1892, S. 663 u. f.

Die Schwierigkeit der Methode liegt in dem richtigen Treffen des Temperaturgrades, bei dem alle  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgetrieben ist und noch keine Reduktion der  $\text{As}_2\text{O}_5$  zu  $\text{As}_2\text{O}_3$  stattfindet; trotzdem dürfte die Methode für technische Bestimmungen, z. B. des Arsengehalts in gelbem und rothem Arsenikglas (Mischungen von Schwefelarsen mit arseniger Säure) ganz brauchbar sein.

## 2. Maassanalytische Methoden.

*a) Für arsenige Säure.* Die beste Methode ist die von Fr. Mohr, bestehend in einer Oxydation der durch  $\text{Na H CO}_3$  alkalisch gemachten Lösung durch Jod bei Gegenwart von Stärkelösung als Indikator:



(Zinnoxidul und antimonige Säure dürfen nicht zugegen sein; ihre mit Seignettesalz versetzte und dann mit  $\text{Na H CO}_3$  alkalisch gemachte Lösung kann ebenfalls mit Jodlösung titirt werden.)

Man benutzt eine Jodlösung, welche im Liter 5 g reines Jod und 8 g Jodkalium enthält. Zur Titerstellung benutzt man eine Lösung von arseniger Säure, die man durch Auflösen von 4,95 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  in 300 ccm einer kaltgesättigten Lösung von  $\text{Na H CO}_3$  durch gelindes Erwärmen (30—40° C.), Abkühlen, Eingiessen in einen Literkolben, Verdünnen, Auflösen von 20 g  $\text{Na H CO}_3$  in der Kälte und Auffüllen bis zur Marke hergestellt hat. Von dieser  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lösung werden 10 ccm mit 150 ccm Wasser verdünnt, frische Stärkelösung zugesetzt und mit der Jodlösung (Glashahnbürette) bis zum Eintritte der Blaufärbung titirt.

1 Gew.-Th. Jod entspricht 0,38976 Gew.-Thln.  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Die zu titirende Lösung (z. B. von Giftmehl oder Flugstaub etc.) enthält zweckmässig 0,1 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; sie wird mit Sodalösung neutralisirt, dann mit 20 ccm einer kaltgesättigten Lösung von  $\text{Na H CO}_3$  (hergestellt aus dem käuflichen, durch Abspülen mit Wasser von anhaftender Soda befreiten Salz) versetzt, Stärkelösung zugefügt und titirt. Alkalische Lösungen werden vorher mit Salzsäure schwach angesäuert, dann mit  $\text{Na H CO}_3$ -Lösung versetzt u. s. w.

Lösungen von Arsensäure werden zur Austreibung der  $\text{HNO}_3$  mit etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgedampft, der Rückstand mit einem grossen Ueberschusse gesättigter wässriger schwefliger Säure aufgenommen, gelinde erwärmt, die  $\text{SO}_2$  im Kolben vollständig fortgekocht, die Lösung abgekühlt, neutralisirt u. s. w. wie oben.

*b) Für Arsensäure.* Die empfehlenswertheste Methode (von Baedeker und Brügelmann) beruht auf der Fällung der Arsensäure durch eine Lösung von Uranylacetat oder Uranylnitrat ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ) unter Ermittlung des Reaktionsendes durch eine Tüpfelprobe mit Ferrocyankaliumlösung.

Die Uranlösung soll im Liter ca. 20 g Uranoxyd enthalten. Zur Titerstellung löst man eine abgewogene Menge (etwa 0,2 g)  $As_2O_3$  im Kolben in starker Salpetersäure unter Kochen auf, dampft ein, löst den Rückstand in Wasser, neutralisirt mit Natronlauge oder Ammoniak, macht stark essigsauer, lässt Uranlösung zu der kalten Lösung fließen, bis der grösste Theil der  $As_2O_3$  gefällt ist, erhitzt einige Minuten zum Kochen und titirt dann mit Uranlösung weiter, bis eben eine röthlichbraune Färbung mit den Tropfen von Ferrocyankaliumlösung auf der Porzellanplatte eintritt. (Da für diese Titerstellung Vorproben nothwendig sind, thut man gut, sich eine grössere Quantität von  $As_2O_3$  oder Natriumarsenatlösung herzustellen; bei der Vorprobe werden immer je 2—5 cem Uranlösung zugesetzt und dann mit Ferrocyankaliumlösung probirt.)

### Specielle Methoden.

#### 1. Für Erze, Speisen, Abbrände etc.

a) Man löst 1 g der sehr fein gepulverten Substanz in Königswasser oder in  $HNO_3$  und Weinsäure, verdünnt die Lösung, fällt durch Einleiten von  $H_2S$ , extrahirt den Niederschlag mit heisser  $K_2S$ -Lösung, fällt aus der erhaltenen Lösung die S-Verbindungen von As (Sb u. Sn?) mit verdünnter  $H_2SO_4$ , behandelt mit Salzsäure und  $KClO_3$ , fällt aus der mit Weinsäure versetzten, verdünnten Lösung das Arsen durch Magnesiumlösung (siehe 1 c), Ammoniak und Alkohol und wägt schliesslich als  $Mg_2As_2O_7$ . Aus dem Filtrate lässt sich Antimon und Zinn bestimmen, wie unter „Weissmetallanalyse“ beschrieben ist.

b) Verfahren der Freiburger Hüttenwerke von F. Reich und Th. Richter für rohe und geröstete Erze: 0,5—1 g Substanz wird in einem geräumigen Porzellantiegel mit  $HNO_3$  (1,2 sp. G.) übergossen, ein Uhrglas aufgelegt, auf dem Sandbade erhitzt, nach der Zersetzung das Uhrglas abgenommen und der Tiegelinhalt auf dem Sandbade eingedampft. Dann setzt man das 3fache Gewicht reine (chlorfreie) entwässerte Soda und ebensoviel Salpeter hinzu und erhitzt über dem Brenner oder sehr bequem in der Muffel bis zum ruhigen Fliessen der Schmelze. Die erkaltete Masse wird mit heissem Wasser ausgezogen, die Lösung mit  $HNO_3$  neutralisirt, die  $CO_2$  durch Erwärmen ausgetrieben, Silbernitratlösung zugesetzt, mit Ammoniak im ganz kleinen Ueberschusse versetzt und dadurch die Arsensäure (nach Methode 1 d) als  $Ag_3AsO_4$  gefällt. Der getrocknete Niederschlag wird vom Filter gebracht, das Filter auf einem Ansiedescherben verascht, die Substanz und etwa 10—20 g Probirblei zugesetzt, angesotten und der erhaltene Werkbleikönig auf der Kapelle abgetrieben (siehe „Silber“, Ansiedeprobe). Aus dem Gewicht des erhaltenen Silberkornes ergibt sich das in der Ein-

wage enthaltene Arsen. 100 Th. Silber entsprechen 23,16 Th. Arsen bez. 30,57 Th.  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Pearce kocht die mit  $\text{HNO}_3$  angesäuerte wässrige Lösung der Schmelze, neutralisirt nach der Abkühlung mit Ammoniak, filtrirt etwa ausgefallene Thonerdeverbindungen ab, fällt nach 1 d, löst das  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  in verdünnter  $\text{HNO}_3$  und titirt das Silber nach Volhard.

Rohe Erze können auch mit dem 10 fachen Gewichte der Mischung gleicher Theile Soda und Salpeter gemischt und mit einer starken Lage davon bedeckt geschmolzen werden.

c) Schmelzen des Erzpulvers mit dem 6 fachen Gewichte der Mischung gleicher Theile Soda und Schwefel, Auslaugen der Schmelze mit heissem Wasser u. s. w. wird seltener ausgeführt, gewöhnlich nur, wenn Blei, Kupfer bez. Antimon und Zinn in der Probe ausser Arsen bestimmt werden sollen.

d) Abbrände werden nach einer der vorstehenden Methoden untersucht, oder zweckmässiger, aus ihrer Lösung in Königswasser nach dem Eindampfen durch Zusatz von Eisenchlorür, rauchender Salzsäure und Abdestilliren, alles Arsen als Chlorür (siehe S. 225) verflüchtigt und in dem Destillate das Arsen als  $\text{As}_2\text{S}_3$  (analytische Methode 1 a) bestimmt, oder nach Fr. Mohr (maassanalytische Methode 2 a) titirt.

e) Maassanalytische Bestimmung des Arsens in Erzen etc. nach F. W. Boam<sup>1)</sup>. 1—1,5 g der feingepulverten Substanz wird mit 20—25 ccm starker  $\text{HNO}_3$  erhitzt und die Lösung zur Trockne eingedampft. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit 30 ccm starker Natronlauge (30 %-ig) übergossen, einige Minuten gekocht, etwas Wasser zugesetzt, filtrirt und das Filtrat zu 250 ccm verdünnt. 25 ccm dieser Lösung werden mit 50 %-iger Essigsäure, in der 10% Natriumacetat gelöst sind, angesäuert, zum Sieden erhitzt und mit Uranacetatlösung (maassanalytische Methode 2 b) titirt. Boam benutzt eine Uranlösung, von der 1 ccm 0,00125 g Arsen entspricht, hergestellt durch Auflösen von 17,1 g reinem Uranylacetat in 15 ccm starker Essigsäure und Wasser und Auffüllen der Lösung zu 2 Litern.

Die Methode ist für alle durch  $\text{HNO}_3$  zersetzbaren Erze (Ausnahmen sind Verf. nicht bekannt) anwendbar; etwa entstandenes Ferriarsenat wird durch Kochen mit einem stärkeren Ueberschusse von Natronlauge vollständig zersetzt.

**2. Für Arsen oder Fliegenstein.** Dieses Hüttenprodukt kann durch, bei der Sublimation mitgerissene, Arsenkiespartikelchen verunreinigt sein. Spuren von Schwefel weist man durch Lösen in Königswasser, Abdampfen, wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure und Fällung

<sup>1)</sup> Ztschr. f. analyt. Chemie 1891, S. 618.

der heissen und verdünnten salzsauren Lösung durch  $BaCl_2$ -Lösung nach. Eisen findet man als wägbares  $FeS$ , wenn man einige g der Probe, mit dem gleichen Gewichte Schwefel gemischt, im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome allmählich bis zum starken Glühen erhitzt und den Tiegel im H-Strome erkalten lässt.

Ein Silbergehalt im natürlichen, gediegenen Arsen wird durch die Aniedeprobe und Kupellation (siehe „Silber“) bestimmt.

**3. Für rohe arsenige Säure** (Giftmehl) und Flugstaub. Etwa 0,5 g Substanz wird im Kolben durch fortgesetztes Kochen in überschüssiger Kalilauge gelöst, die gewöhnlich durch Russ, Sand, Eisenoxyd etc. getrübe Lösung wird nach dem Abkühlen zu annähernd 100 ccm verdünnt und durch tropfenweise zugesetzte Salzsäure ganz schwach angesäuert. Dann setzt man 50 ccm einer kaltgesättigten Lösung von reinem  $NaHCO_3$  hinzu, verdünnt zu 500 ccm, entnimmt davon 25 ccm und titirt die arsenige Säure nach dem Verfahren von Fr. Mohr (maassanalytische Methode 2 a S. 298).

Das Arsenmehl des Handels ist nahezu reine  $As_2O_3$ , meist nur durch eine minimale Menge Flugasche (von der Feuerung des Röstofens) und durch Spuren von Schwefelarsen verunreinigt. Beide erkennt man bei der Auflösung in heisser Salzsäure, wobei Schwefelarsen sich in Flocken abscheidet. Beim vorsichtigen Sublimiren aus einer Porzellanschale giebt S-haltiges Arsenmehl im Anfange einen röthlich gefärbten Anflug auf der als Deckel benutzten Schale.

Weisses Arsenikglas ist nahezu chemisch reine  $As_2O_3$ .

**4. Für künstlich hergestelltes Realgar** (rothes Arsenglas) und **Auripigment** (gelbes Arsenglas). Diese entsprechen\* in ihrer Zusammensetzung den natürlichen S-Verbindungen ( $AsS$  bez.  $As_2S_3$ ) nur annähernd, namentlich das gelbe Arsenglas enthält viel arsenige Säure. Verunreinigungen (Erzpartikel etc.) bleiben beim Kochen der feingepulverten Substanzen mit Kalilauge und Schwefel ungelöst zurück. Zur Schwefelbestimmung löst man 0,1—0,2 g Substanz in Königswasser und behandelt die Lösung weiter, wie unter „2“, Arsen, beschrieben wurde. Zur Arsenbestimmung kocht man eine kleine Einwage mit starker Salpetersäure ein, löst den Rückstand in Wasser, fällt die  $As_2O_3$  durch Magnesia solution (gewichtsanalytische Methode c), oder titirt sie mit Uranlösung (maassanalytische Methode b). Erdige Verunreinigungen bleiben bei der Verflüchtigung einiger g im Glühschälchen zurück.

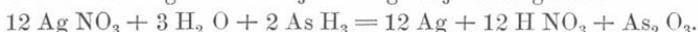
**5. Aus Fuchsin, Fuchsinrückständen** und arsenverdächtigen Farben destillirt man das Arsen als  $AsCl_3$  ab, indem man eine Mischung der Substanz mit Eisenvitriol und viel Kochsalz in einem sehr geräumigen

1) Chemiker-Ztg. 1891 No. 18. — Berg- und Httm.-Zeitung 1891, S. 186.

Kolben mit reiner (arsenfreier)  $H_2SO_4$  übergiesst, den Kolben auf dem Sandbade erwärmt und die Dämpfe durch eine gut gekühlte Kühlschlange verdichtet. (Von den sehr arsenreichen Fuchsinrückständen genügt eine kleine Einwage.) In dem Destillate bestimmt man das Arsen als  $As_2S_3$  (gewichtsanalytische Methode a), oder man titriert nach dem Verfahren von Mohr (maassanalytische Methode a).

**6. Für rohe Salzsäure und Schwefelsäure des Handels.** (Vgl. ausführlicher Bd. I S. 327 u. 359.) Arsenhaltige Säuren entwickeln bei der Benutzung zum Abbeizen von Eisen, bei der Herstellung von Wasserstoff, der Fabrikation von Chlorzink aus Zinkaschen u. s. w. entsprechende Mengen des furchtbar giftigen Arsenwasserstoffs und verursachen häufig schwere Erkrankungen und Todesfälle. Prauss<sup>1)</sup> fand im russischen Handel enorm stark verunreinigte Säuren, Schwefelsäure mit bis zu 120 g Arsen in 100 kg und Salzsäure, die bis zu 520 g Arsen in 100 kg enthielt! Zur Bestimmung des Arsengehaltes entwickelt P. mittels arsenfreien Zinks und der zu untersuchenden (verdünnten) Säure mit Arsenwasserstoff beladenen Wasserstoff, leitet das Gas durch eine Reihe von Waschflaschen, die mit einer gemessenen Menge titrierter neutraler Silberlösung besetzt sind, und titriert nach dem Versuche das noch in Lösung befindliche Silber im Filtrate vom ausgeschiedenen Metalle mit Rhodanammiumlösung (nach Volhard) zurück.

Die Umsetzung von  $AsH_3$  mit  $AgNO_3$  ist folgende:



Prauss erhielt nach seinem Verfahren für technische Zwecke hinreichend genaue Resultate, z. B. 0,10 % statt 0,12 % durch Gewichtsanalyse.

Natürlich kann man auch das Arsen durch längeres Einleiten von reinem  $H_2S$  (aus  $CaS$  oder  $Na_2S$  und reiner Salzsäure bezw. Schwefelsäure entwickelt) aus den verdünnten und mässig erwärmten Säuren als Schwefelarsen ausfällen und genau bestimmen.

**7. Schrot** (Hagel, Arsenblei) siehe unter „Blei“ S. 269.

#### Arsennachweis.

In vielen Erzen und Hüttenprodukten ist Arsen in erheblicher Menge enthalten und leicht durch Löthrohrversuche nachzuweisen, nämlich durch das Auftreten eines knoblauchähnlichen Geruchs beim Erhitzen der Probe durch die Löthrohrflamme auf der Kohle und durch die Bildung des metallisch glänzenden, schwarzbraunen Arsenspiegels beim Schmelzen der mit Soda und Cyankalium gemischten Substanz im einseitig geschlossenen Glasröhrchen. Viel schärfer sind die Proben auf nassem Wege, namentlich die bekannte Marsh'sche Probe, für deren Ausführung man nur vollkommen reine, besonders geprüfte Reagen-

ten benutzen darf. Hierbei ist zu beachten, dass Glasgefäße manchmal aus arsenhaltigem Glase hergestellt sind. Warren<sup>1)</sup> empfiehlt für die Benutzung im Marsh'schen Apparate an Stelle von Zink das stets arsenfreie Magnesium zu verwenden.

Die auf Arsen zu prüfende Substanz wird zweckmässig in gelinder Wärme mit reiner 25 %iger Salzsäure und etwas  $KClO_3$  digerirt, die erhaltene Lösung in einen vereinfachten March'schen Apparat (siehe Bronzeanalyse, Prüfung der unreinen Zinnsäure, S. 241) gebracht, darin mit reinem Zink Wasserstoff entwickelt, derselbe angezündet und eine Porzellanplatte in die Flamme gehalten. Die schwarzbraunen, glänzenden Arsenflecken verschwinden sofort beim Betupfen mit Eau de Javelle. Zur Unterscheidung von Antimonflecken löst G. Denigés<sup>2)</sup> die Flecken in einigen Tropfen Salpetersäure, erwärmt die Lösung und setzt dann 4—5 Tropfen der nach seiner Angabe bereiteten Molybdänsäurelösung hinzu. Bei Gegenwart von  $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{50}$  mg Arsen bildet sich sofort etwas gelbes Ammonium-Arsen-Molybdat, dessen reguläre Krystalle unter dem Mikroskope ein sehr charakteristisches Aussehen besitzen. Man beobachtet sie am besten im Polarisationsmikroskope bei gekreuzten Nicols.

Bringt man in eine salzsaure Antimon- und Arsenlösung reines Eisen (elektrolytisch abgeschiedenes oder aus ganz reinem  $Fe_2O_3$  durch H reducirtes), so entwickelt sich nur Arsenwasserstoff, das Antimon wird quantitativ als solches zusammen mit einer erheblichen Menge Arsen in der Lösung abgeschieden. Joh. Thiele<sup>3)</sup> benutzt dieses Verhalten zum Nachweis geringer Mengen Arsen neben viel Antimon. Während in einer Arsenlösung sich durch  $AsH_3$ -Entwicklung mittels reinen Eisens 0,1—0,15 mg Arsen nachweisen lassen, wird die Reaktion sehr viel empfindlicher, wenn man in den Apparat allmählich 2—3 ccm einer concentrirten Lösung von Antimonoxychlorid in Salzsäure von 1,124 spec. Gew. einfließen lässt. (Zur qualitativen Prüfung pharmaceutischer Antimonpräparate auf einen Arsengehalt scheint dieses Verfahren besonders geeignet zu sein.) Schwedische Handelschemiker<sup>4)</sup> untersuchen (nach einer Vereinbarung) mit Wasserfarben bedruckte oder bemalte Tapeten, Jalousien etc., indem sie ein 200 qcm grosses Stück des betr. Stoffes zerschnitten in einem Kolben von 300 ccm Inhalt nach dem Zusatze von 2 g arsenfreiem Eisenvitriol mit 50—80 ccm reiner Salzsäure (1,18—1,19 spec. Gew.) übergiessen und das Arsen als

1) Chemical News 60, 187.

2) Ztschr. f. analyt. Chemie 1891, S. 263.

3) Liebig's Ann. d. Chemie 265, 55.

4) Ztschr. f. analyt. Chemie 1895 S. 88.

As Cl<sub>3</sub> abdestilliren. Das aus dem Destillate erhaltene As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> wird in verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung mit 0,02 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf einem Uhrglase verdunstet, der Rückstand mit 0,3 g einer Mischung von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und K Cy zusammengerieben, die Mischung in eine Kugelhöhre (Durchmesser der Kugel 2 cm) gebracht, durch Erhitzen der Kugel daraus Arsen im Kohlensäurestrom verflüchtigt und in dem direkt an die Kugel sich anschliessenden Röhren (von 1,5—2 m lichter Weite) als Arsenspiegel verdichtet. Wenn so ein theilweiser undurchsichtiger Arsenspiegel erhalten wird, darf die betr. Waare<sup>1)</sup> nicht in den Verkehr gebracht werden.

### Antimon.

Das Metall (Regulus), die geschmolzene Schwefelverbindung Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Antimonium crudum) und die zahlreichen Antimonpräparate werden fast ausschliesslich aus dem häufigst vorkommenden Antimonerze, dem Antimonit (Grauspiessglanzerz, Antimonglanz), Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, mit 71,7 % Antimon gewonnen bzw. dargestellt. Als eigentliche Antimonerze sind noch zu erwähnen: die Antimonblüthe (Valentinit und Senarmontit), Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und der Antimonocker (Cervantit Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Stiblich Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 2H<sub>2</sub>O). Aus antimonhaltigen Blei- und Kupfererzen wird im Hüttenbetriebe Hartblei (Antimonblei) in grossen Quantitäten erzeugt; es kommt mit sehr verschiedenen Gehalten an Antimon (bis zu 30 %<sub>0</sub>) in den Handel.

Häufiger untersucht werden: Erze, metallisches Antimon, Hartblei und andere antimonreiche Legirungen (Weissmetalle etc.). — Die dokimastischen Proben für Erze (siehe Kerl's Probirbücher) sind recht ungenau, stehen aber auf den Hüttenwerken vielfach als Betriebsproben in Anwendung. Von den gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden ist namentlich die Bestimmung des Antimons als SbO<sub>2</sub> und die elektrolytische Fällung als Metall aus Sulfosalzlösungen zu empfehlen; es existiren auch einige für die Praxis geeignete Titrimethoden.

### Bestimmungsmethoden.

**1. Bestimmung als SbO<sub>2</sub>** (antimonige Säure). Das durch Ausfällung mittels H<sub>2</sub>S oder durch Ansäuern von Sulfosalzlösungen erhaltene Schwefelantimon wird zweckmässig mit starker HNO<sub>3</sub> oxydirt,

<sup>1)</sup> Nach schwedischem Gesetz.

der Säureüberschuss durch Abdampfen entfernt, die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorsichtig verjagt und der Rückstand stark geglüht und als  $\text{Sb O}_2$  gewogen.  $\text{Sb O}_2 \times 0,79221 = \text{Antimon}$ .

Einige mg  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  löst man in erwärmtem Schwefelammonium, dampft die Lösung in einem geräumigen, gewogenen Porzellantiegel ab und oxydirt dann den Rückstand mit starker  $\text{HNO}_3$ . Grössere Mengen von gefällttem  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und Schwefel bringt man vom Filter in eine geräumige Schale, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, bedeckt die Schale und oxydirt mit starker  $\text{HNO}_3$ ; hierbei wird sogar fast aller Schwefel momentan oxydirt. Nach kurzem Erwärmen wird der Schaleninhalt in einen gewogenen Tiegel gespült, abgedampft u. s. w. wie oben. (Siehe auch „Weissmetallanalyse“ S. 289.)

**2. Elektrolytische Bestimmung.** (Siehe „Hartbleianalyse“ S. 265.)

Nach Classen<sup>1)</sup> gelingt die Abscheidung des Metalls am besten aus einer Lösung des  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  in einem grossen Ueberschusse von konzentrierter Natriummonosulfidlösung; bei einem Gehalte der Lösung von 50—70 % einer kaltgesättigten  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung arbeitet man mit einem Strome von 1—2 Ampère, dessen Spannung zwischen 1,5 und 3 Volt schwanken kann. Durch Erwärmen der Lösung auf 60—80° C. wird die Ausfällung (in einer mattirten Platinschale) so beschleunigt, dass 0,3—0,4 g Antimon in  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden vollständig abgeschieden werden. Bei der Ausfällung in der Wärme muss die Schale ohne Stromunterbrechung ausgewaschen werden. Durch den gewöhnlichen Gang der Analyse von Erzen etc., durch Schmelzen mit Soda und Schwefel, oder durch Behandlung des  $\text{H}_2\text{S}$ -Niederschlages mit Schwefelnatrium- oder Schwefelkaliumlösung erhält man Antimonlösungen, die nach der Zerstörung der Polysulfide durch vorsichtigen Zusatz von Wasserstoffsperoxyd und reichlichem Zusatz von kaltgesättigter und reiner  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung sofort elektrolysiert werden können. Arsen wird dem  $\text{H}_2\text{S}$ -Niederschlage zweckmässig vorher durch eine gesättigte Ammoniumcarbonatlösung entzogen, Zinn kann zugegen sein und wird aus der konzentrirten Sulfosalzlösung nicht durch den Strom gefällt. Man kann es nach der Ausfällung des Antimons durch Ansäuern der verdünnten Lösung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als  $\text{Sn S}_2$  niederschlagen, dieses in  $\text{Sn O}_2$  überführen und als solches wägen.

**3. Titration des Antimonoxyds** mit Jodlösung nach Fr. Mohr. Die Oxydation vollzieht sich in schwach alkalischer Lösung nach folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse. IV. Aufl. S. 191.

B. Neumann, Die Elektrolyse als Hilfsmittel in der analytischen Chemie. S. 33.

Nach Fresenius wird eine etwa 0,1 g Antimonoxyd enthaltende, mit Weinsäure und Wasser hergestellte Lösung mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, mit 20 ccm einer kaltgesättigten Lösung von  $\text{NaHCO}_3$  und etwas Stärkelösung versetzt und mit einer Jodlösung (J in KJ) von bekanntem Gehalte bis zur Blaufärbung titrirt. Finkener setzt Jodlösung im geringen Ueberschusse hinzu und titrirt mit einer auf die Jodlösung gestellten Natriumthiosulfatlösung zurück, also bis zum Verschwinden der Blaufärbung.

1 Gew.-Th. Jod entspricht 0,5669 Gew.-Th.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  oder 0,4737 Gew.-Th. Antimon.

**4. Titration des Antimonoxyds und der Antimonsäure** nach F. A. Gooch und H. W. Gruener<sup>1)</sup>. Das Antimonoxyd wird wie oben mit einer Jodlösung titrirt, die auf eine Brechweinsteinlösung gestellt ist. In einem besonderen Theile der Lösung reducirt man nach dem Ansäuern mit etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die Antimonsäure durch HJ (Kochen der mit KJ versetzten Lösung) entfärbt durch vorsichtigen Zusatz einer verdünnten wässrigen Lösung von  $\text{SO}_2$ , kühlt ab, neutralisirt u. s. w. und findet so den ganzen Antimongehalt.

**5. Titration des aus Schwefelantimon entwickelten Schwefelwasserstoffs** nach R. Schneider<sup>2)</sup>.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  geben beim Kochen mit Salzsäure  $3\text{H}_2\text{S}$ ; aus  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  scheiden sich hierbei 2 S ab. Leitet man den entwickelten  $\text{H}_2\text{S}$  in, mit sehr viel Wasser verdünnte, überschüssige und abgemessene Jodlösung (die sich in einer geräumigen Retorte befindet), so scheidet sich nach der Gleichung  $\text{H}_2\text{S} + \text{J}_2 = 2\text{HJ} + \text{S}$  Schwefel ab und der Jodüberschuss kann mit einer, auf die Jodlösung gestellten Lösung von Natriumthiosulfat, zurücktitrirt werden. Hierbei wird die Stärkelösung erst zugesetzt, wenn die Lösung weingelb geworden ist.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  giebt  $3\text{H}_2\text{S}$ , der zur Oxydation 6 J erfordert. 1 Gew.-Th. verbrauchtes Jod entspricht daher 0,31647 Gew.-Th. Antimon.

Zur Ausführung bringt man das Filter mit dem Schwefelantimon (dem Schwefelarsen beigemischt sein kann) in einen Kolben mit weitem Hals, lässt durch das Trichterrohr 25 %ige Salzsäure einfließen, taucht das lange Entwicklungsrohr in den Bauch der mit verdünnter Jodlösung gefüllten und umgekehrt auf einen Strohkranz gelegten Retorte, erhitzt den Kolben, lässt die Flüssigkeit 10 Minuten siedend und zieht das Entwicklungsrohr während des Siedens aus der Jodlösung. Dann kühlt man die Vorlage (Retorte) unter der Wasserleitung ab, spült die Jodlösung in ein grosses Becherglas und titrirt den Jodüberschuss zurück. (Zur Kontrolle kann die Antimonlösung aus dem Kolben nach dem Zusatze

<sup>1)</sup> American Journal of science, 1891, S. 213—220.

<sup>2)</sup> Poggend. Ann. 110, S. 634. — Fresenius Quant.-Analyse Bd. 1, S. 360.

von Weinsäure, Verdünnen und Filtriren nach dem Verfahren von Mohr (No. 3 S. 305) titirt werden.) Da der Schwefelantimonniederschlag in den meisten Fällen etwas chlorhaltig ist, giebt diese Methode keine ganz genauen Resultate, für technische Bestimmungen kann sie indessen angewendet werden.

### Trennung von Antimon, Arsen und Zinn.

Die besten Trennungsmethoden sind unter „Hartbleianalyse“ S. 264 und „Weissmetallanalyse“ S. 285 ausführlich beschrieben. Arsen und Antimon trennt man, indem man die Lösung der Schwefelmetalle in Salzsäure und  $\text{KCl O}_3$  nach dem Zusatze von Weinsäure verdünnt, filtrirt, mit Ammoniak stark übersättigt und die Arsensäure durch Magnesia-lösung fällt u. s. w. Wenig Arsen kann dem Gemische der Schwefelmetalle durch eine gesättigte Ammoniumcarbonatlösung (zugekorkter Trichter) entzogen werden. Zinn und Antimon trennt man am besten durch Eisen, löst das met. Antimon wieder und bestimmt es schliesslich als  $\text{Sb O}_2$  — oder man fällt das Antimon elektrolytisch aus der Sulfosalzlösung (siehe Methode 2) als Metall und aus der vom Antimon befreiten Lösung das Zinn als Sulfid u. s. w. Ist Arsen und Zinn neben Antimon vorhanden, so wird am besten zunächst das Arsen aus der sehr stark salzsauren Lösung in der Kälte durch  $\text{H}_2\text{S}$  als  $\text{As}_2\text{S}_5$  gefällt, durch ein Asbestfilter abfiltrirt, das Filtrat mit Bromwasser im kleinen Ueberschusse oxydirt, etwas verdünnt, das Antimon durch reines Eisen gefällt u. s. w.

Hampe<sup>1)</sup> trennt in folgender Weise: Nachdem das Arsen aus der mit ziemlich viel Weinsäure versetzten Lösung als  $\text{Mg-NH}_4$ -Arsenat abgeschieden ist, wird das Filtrat angesäuert,  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet, die Sulfide von Zinn und Antimon in frisch bereiteter  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung aufgelöst und die concentrirte, kalte Lösung der Sulfosalze zur Oxydation derselben so lange mit kleinen Portionen von Natriumsuperoxyd versetzt, bis bei erneutem Zusatze Sauerstoff unter Aufschäumen entweicht. Zur vollständigen Abscheidung des entstandenen Natriumpyroantimonats wird nach dem Aufkochen und Abkühlen  $\frac{1}{3}$  des Volumens an Alkohol vom spec. Gew. 0,833 zugegeben, nach 24stündigem Stehen filtrirt, der Niederschlag nach Rose's Vorschrift zuerst mit einer Mischung gleicher Volumina Wasser und Alkohol (0,83 spec. Gew.) und dann mit einer Mischung von 1 Vol. Wasser und 3 Vol. Alkohol ausgewaschen; den Waschflüssigkeiten sind einige Tropfen Sodalösung zuzusetzen. Das Natriumpyroantimonat löst man in weinsäurehaltiger Salzsäure, fällt das Antimon durch  $\text{H}_2\text{S}$  und wägt es schliesslich als  $\text{Sb O}_2$ . Aus dem Filtrate

<sup>1)</sup> Chemiker-Ztg. 1894, S. 1900.

vom Natriumpyroantimonat wird der Alkohol verflüchtigt, die Lösung mit Salzsäure angesäuert,  $H_2S$  eingeleitet und der Niederschlag von Zinnsulfid durch vorsichtiges Rösten in  $SnO_2$  übergeführt, die zuletzt nach Zusatz eines Stückchens Ammoniumkarbonat stark geglüht wird.

### Specielle Methoden.

#### 1. Für Erze, Antimonium crudum und Schlacken.

a) Man schmilzt 0,5—1 g der feingepulverten Substanz mit dem 6fachen Gewichte der Mischung gleicher Theile Soda und Schwefel (oder dem 6fachen Gewichte bei  $210^0$  entwässerten Natriumthiosulfats) im bedeckten Porzellantiegel, bis kein Schwefel mehr entweicht, laugt die erkaltete Schmelze mit 40—50 ccm heissem Wasser aus, filtrirt in eine mattirte Classen'sche Schale, concentriert durch Eindampfen auf dem Wasserbade, zerstört die Polysulfide durch vorsichtigen Zusatz von  $H_2O_2$  oder  $NaO$  (Superoxyd), bringt das Volumen der Flüssigkeit durch Zusatz von 60—70 ccm kaltgesättigter  $Na_2S$ -Lösung auf 150 ccm und elektrolysiert in der Wärme (siehe Methode 2). Enthält die Substanz Arsen in reichlicher Menge, dann oxydirt man die Sulfosalze in der wässrigen Lösung der Schmelze vollständig durch wiederholte kleine Zusätze von Natriumsuperoxyd (Arsen geht in Natriumarsenat über), digerirt nach dem Zusatze der grossen Quantität kaltgesättigter  $Na_2S$ -Lösung bis zur vollständigen Auflösung des Natriumpyroantimonats und elektrolysiert; Arsensäure wird hierbei nicht reducirt. Nach dem Wägen der Schale + Antimon wird sie abwechselnd mit starker Salpetersäure und heisser Kalilauge (oder mit  $HNO_3$  und Weinsäure) erwärmt und so das Antimon entfernt.

Wenn elektrolytische Einrichtungen nicht vorhanden sind, fällt man die aus der Schmelze erhaltene Sulfosalzlösung durch Erwärmen mit überschüssiger verdünnter  $H_2SO_4$ , filtrirt, trennt, wenn nöthig, von Arsen und Zinn und bestimmt das Antimon schliesslich als  $SbO_2$  (Methode 1). Zinn kommt kaum in Antimonerzen vor, Arsen sehr häufig im Antimonit.

Die in Säuren schwer löslichen oxydischen Erze werden ebenfalls durch Schmelzen mit Soda und Schwefel aufgeschlossen u. s. w.; das Verfahren von Carnot (Umwandlung der Oxyde in Schwefelantimon durch längeres Erhitzen derselben in einer Atmosphäre von getrocknetem  $H_2S$  bei  $300^0 C.$ ) hat keinen praktischen Werth.

b) Man löst das feingepulverte Erz oder das geschmolzene Schwefelantimon des Handels (Antimonium crudum) in Königswasser oder in Salzsäure und  $KClO_3$ , macht die Lösung mit Kalilauge alkalisch, setzt  $Na_2S$ -Lösung hinzu, erwärmt, bis alles Natriumpyroantimonat gelöst ist, filtrirt, macht den grossen Zusatz von  $Na_2S$ -Lösung und elektrolysiert mit 2 Ampère Stromstärke. Arsen fällt nicht aus, da es als Arsensäure

vorhanden ist. Natürlich kann man auch in diesem Falle den gewöhnlichen analytischen Weg einschlagen.

c) Schwefelbestimmung. Man schliesst einige dgg des Erzes im Chlorstrom auf (siehe „Weissmetallanalyse“ S. 285), vertreibt aus der mit Weinsäure und Salzsäure versetzten Flüssigkeit in der Vorlage das freie Chlor durch längeres Digeriren und Einleiten von  $\text{CO}_2$ , fällt Sb, As, Sn durch Schwefelwasserstoff (Finkener), filtrirt die S-Metalle ab, kocht aus dem Filtrate den  $\text{H}_2\text{S}$  fort und fällt die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Chlorbaryumlösung in bekannter Weise.

**2. Für metallisches Antimon** (Regulus antimonii). Das Handelsantimon ist gewöhnlich durch Blei, Arsen, Kupfer, Eisen und wenig Schwefel verunreinigt, auch Wismuth, Nickel und Kobalt sind vereinzelt darin nachgewiesen worden. Die Farbe des reinen Metalls ist fast silberweiss, bleihaltiges Antimon ist mehr oder weniger bläulichweiss gefärbt und auf dem Bruche weniger grobkristallinisch als das reine Metall. Im Handel gilt der sogenannte Antimonstern<sup>1)</sup> auf der Oberfläche der Barren oder Kuchen als besonderes Kennzeichen der Reinheit, derselbe bildet sich indessen auf reinem Metall nur dann, wenn es unter einer Schlackendecke und geschützt gegen Erschütterungen erstarrt.

Zur Analyse werden einige g des feingepulverten Metalls in  $\text{HNO}_3$  und Weinsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt, durch vorsichtigen Zusatz von verd.  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser (Finkener's Methode, siehe „Weissmetallanalyse“ S. 285) Cu, Pb und Fe gefällt, die S-Metalle abfiltrirt und darin die Metalle auf bekannte Weise bestimmt. Eine besondere Probe von mehreren g Gewicht wird zur Arsenbestimmung in Salzsäure und  $\text{KClO}_3$  gelöst, das Chlor in gelinder Wärme abgedunstet, die Lösung abgekühlt, viel starke Salzsäure zugesetzt und durch längeres Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  Arsen und Kupfer als Sulfide gefällt und durch ein Asbestfilter abfiltrirt (siehe „Weissmetallanalyse“ S. 286). Man extrahirt das Schwefelarsen mit Ammoniumkarbonatlösung, dampft ab, oxydirt mit starker  $\text{HNO}_3$  und fällt die Arsensäure in bekannter Weise durch Magnesiasolution, wobei Kupfer in der ammoniakalischen Lösung bleibt.

Die Schwefelbestimmung wird nach „c“ ausgeführt.

Nach Kerl enthält Rohantimon aus Flammöfen 94,5—84 % Antimon, 3—10 % Eisen, 2—5 % Schwefel und 0,25—1 % Arsen; das in Schachtöfen aus oxydischen Erzen gewonnene Metall enthält 97,2 bis 95 % Antimon, 2,5—4 % Eisen, 0,2—0,75 % Schwefel und 0,1—0,25 % Arsen.

<sup>1)</sup> Ein mit Stern versehenes, ungarisches Antimon enthielt (nach Schnabel) folgende Verunreinigungen: Arsen 0,330 %, Eisen 0,052 %, Schwefel 0,720 %!

## Neuere Analysen von Handelsantimon

(aus Muspratt's Chemie, IV. Aufl., Bd. 1, S. 1074).

	a	b	c	d	e	f	g	h
Sb	93,94	98,27	98,98	98,81	98,87	98,840	97,580	99,081
Cu	3,60	0,54	0,01	0,02	0,02	0,021	0,066	0,051
Fe	1,06	0,63	0,35	0,34	0,16	0,144	0,027	0,039
Co	—	—	—	—	—	0,013	0,033	Spur
Bi	—	0,36	—	—	—	—	—	—
Pb	0,73	Spur	0,34	0,34	0,73	0,410	0,440	0,538
As	0,67	-	0,09	0,36	0,09	1,008	1,705	0,036
S	—	—	0,23	0,12	0,11	0,064	0,149	0,254

a und b Regulus von den Hütten von Dinec & Sohn zu Liptau in Ungarn, c—e von der Werft in Wilhelmshaven von verschiedenen Lieferanten bezogen und von Himly analysirt, f, g und h aus Californien.

3. *Für Antimonlegirungen.* Die Untersuchungsmethoden sind unter „Hartbleianalyse“ S. 264 u. f. und „Weismetallanalyse“ S. 285 u. f. ausführlich beschrieben.

4. *Für Antimonpräparate und Farben* (Oxyde, Brechweinstein, Goldschwefel, Antimonzinnober etc.). Diese werden entweder gelöst, oder mit Soda und Schwefel aufgeschlossen und ihr Antimongehalt nach den Methoden 1—5 bestimmt.

**Zink.**

(Siehe auch Bd I, S. 256—259.)

Zur technischen Untersuchung gelangen: Rohe und geröstete Erze und Abgänge von der Erzaufbereitung, Handelszink, Zinkstaub oder Poussière, Hartzink oder Bodenzink von der Verzinkung des Eisens, Zinkkrätzen und Aschen, zinkische Ofenbrüche (Ofengalmei) von der Verhüttung zinkischer Blei-, Kupfer- und Eisenerze, Zinkweissrückstände und Flugstaub. Speciell auf den Zinkhütten untersucht man ausserdem noch das Rohzink oder Werkzink und die Rückstände von der Destillation des Zinks, die sogenannte Räumasche.

Die wichtigsten *Zinkerze* sind:

Die Zinkblende oder Blende,  $ZnS$ , im reinsten Zustande 67% Zink enthaltend, ist fast immer durch Eisen (bis zu 18%) verunreinigt und enthält Spuren bis 3% Kadmium. Manche schwarze Blenden enthalten Mangan und Spuren von Zinn, seltener Spuren von Indium und Gallium. Häufige Begleiter der Blende sind: Pyrit, Bleiglanz, Kupferkies, Arsen- und Antimonerze.

Der Zinkspath oder edle Galmei,  $\text{Zn CO}_3$ , mit 52 % Zink, kommt selten in grossen Massen vor; gewöhnlich ist ein Theil des Zinks in dem Karbonate ersetzt durch Fe, Mn, Cd, Ca und Mg. Der grüne Galmei von Laurion ist durch Kupferkarbonat gefärbt; dort hat man auch starke Galmeiabsätze in antiken Wasserleitungen gefunden. Viel häufiger ist der gemeine Galmei, dem Thon, Eisenhydroxyde, Manganoxyde, Kalkstein und Dolomit eingemischt ist und dessen Zinkgehalt bis unter 30 % geht.

Kieselzinkerz, krystallisirt,  $\text{Zn}_2 \text{Si O}_4 + \text{H}_2 \text{O}$ , mit 53,7 % Zink, in der häufig vorkommenden erdigen, durch Thon etc. verunreinigten Varietät Kieselgalmei genannt.

Willemit,  $\text{Zn}_2 \text{Si O}_4$ , mit 58,1 % Zn und Troostit  $2(\text{Zn, Mn}) \text{O, Si O}_2$ , ferner Rothzinkerz (Zinkoxyd mit bis zu 12 % Mangan als Oxyd) und Franklinit  $3(\text{Fe Zn}) \text{O} + (\text{Fe Mn})_2 \text{O}_3$  kommen ausschliesslich im Staate New-Jersey in grossen Massen vor.

### Bestimmungsmethoden.

Hinreichend genaue dokimastische Proben existiren nicht. In der Praxis bestimmt man den Zinkgehalt der Erze etc. (ausgenommen die Legirungen des Zinks mit Kupfer, Nickel u. s. w.) mit Vorliebe auf maassanalytischem Wege, und zwar auf dem Kontinente durch Titration der ammoniakalischen Lösung mit Schwefelnatrium nach dem Verfahren von Schaffner, in England und Nord-Amerika durch die Ferrocyanalkaliummethode. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks als  $\text{Zn S}$ , Verfahren von Schneider und Finkener, wird im Erzhandel nur selten und als Schiedsprobe ausgeführt; sie ist die genaueste aller Bestimmungsmethoden. Von den vielen elektrolytischen Methoden hat bisher keine einzige Verwendung zur Zn-Bestimmung in Erzen gefunden, weil sie eine vorhergehende Abscheidung der anderen Metalle verlangen und zu langsam arbeiten.

#### 1. Bestimmung des Zinks als Schwefelzink, $\text{Zn S}$ .

Diese vorzügliche Methode ermöglicht eine einfache und scharfe Trennung des Zinks von den aus schwach mineralaurer Lösung durch  $\text{H}_2 \text{S}$  nicht fällbaren Metallen (Fe, Mn, Ni, Co) und gelingt am besten mit Benutzung einer ganz schwach schwefelsauren und stark verdünnten Lösung. Man löst 0,5—1 g der getrockneten und feingepulverten Substanz (rohe und geröstete Erze, Räumasche, Ofenbruch etc.) im Kolben in heissem Königswasser (aus starken Säuren) oder in, mit  $\text{K Cl O}_3$  gesättigter Salpetersäure durch Erhitzen auf, setzt überschüssige, vorher verdünnte  $\text{H}_2 \text{SO}_4$  hinzu und kocht ein, bis reichliche  $\text{H}_2 \text{SO}_4$ -Verdampfung eintritt. Der dickflüssige Rückstand wird mit Wasser (50 ccm) aufgenommen,  $\text{H}_2 \text{S}$  eingeleitet, der Niederschlag ( $\text{Cu S, Cd S, Pb SO}_4$ , Gangart

etc.) abfiltrirt und mit verdünntem, mit  $H_2SO_4$  angesäuertem  $H_2S$ -Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrate kocht man den  $H_2S$  fort, kühlt ab und neutralisirt es nach Zusatz eines Streifens Kongorothpapier mit Ammoniak, bis das Papier nur noch schwach violett gefärbt erscheint. Eine etwaige Trübung von Eisenhydroxyd etc. wird durch Zusatz einiger Tropfen Normalschwefelsäure beseitigt; hatte sich die Flüssigkeit (wegen hohen Säuregehaltes) stark erwärmt, so kühlt man sie nach dem annähernden Neutralisiren durch Eintauchen des Glases in kaltes Wasser ab und neutralisirt dann die abgekühlte Flüssigkeit weiter. (Lackmuspapier ist hierbei nicht verwendbar, da bekanntlich neutrale Lösungen von  $ZnSO_4$  und  $ZnCl_2$  auf Lackmus „sauer reagiren“). Je nach dem Zinkgehalte verdünnt man die Lösung, so dass 100 ccm nicht mehr als 100 mg Zink enthalten, und leitet nach dem Bedecken des Becherglases mit einem Uhrglase  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden hindurch ununterbrochen  $H_2S$  mittels eines Knierohres mit enger Oeffnung ein. Wenn die Ausfällung des weissen  $ZnS$  erst nach  $\frac{1}{4}$  Stunde oder noch später beginnt, enthält die Flüssigkeit zu viel freie Säure; man erkennt dies auch später daran, dass sich reichliche Mengen von  $ZnS$  ziemlich fest anhaftend an der Wandung des Glases absetzen. Nach 12—18 Stunden filtrirt man durch ein starkes, aschenfreies Filter ab, bringt das pulverige  $ZnS$  auf das Filter und wäscht es mit Wasser (200—300 ccm) aus, in dem man nach Zusatz von etwas  $H_2S$ -Wasser ca. 5 g reines  $(NH_4)_2SO_4$  aufgelöst hat. (Vor dem Aufgeben des Niederschlages auf das Filter stellt man ein anderes Becherglas unter den langhalsigen Trichter und giesst das hinterher etwa trübe ablaufende Filtrat zurück, bis die Poren des Filters sich verstopft haben und das Filtrat vollkommen klar erscheint.) Darauf trocknet man das Filter im Luftbade, bringt das  $ZnS$  möglichst herunter auf Glanzpapier, verascht das Filter in einem mit dem Deckel gewogenen Rose'schen Tiegel (was etwa 1 Stunde erfordert), bringt das  $ZnS$  und das gleiche Volumen Schwefel (gepulverter Stangenschwefel) in den erkalteten Tiegel, legt den Deckel auf, leitet reinen und getrockneten Wasserstoff mittels des Porzellanröhrchens ein, stellt nach der Verdrängung der Luft einen Bunsenbrenner mit kleiner Flamme darunter, steigert die Temperatur nach dem Entweichen des Schwefels zum starken Glühen, erhält darin 20 Minuten und lässt den Tiegel im H-Strome erkalten.  $ZnS \times 0,67031 = \text{Zink}$ .

Anmerkungen. Man bringe beim Losreiben des  $ZnS$  vom Filter möglichst keine Papierfäserchen hinein, weil sich sonst Kohle in dem gewogenen  $ZnS$  vorfindet. — Das Filtrat vom  $ZnS$  wird in einer geräumigen Porzellanschale über freiem Feuer eingedampft (bis auf etwa 200 ccm), nach dem Abkühlen bei Gegenwart von Kongorothpapier mit Ammoniak neutralisirt, mit wenig Normalschwefelsäure ganz schwach

angesäuert und dann eine Stunde  $H_2S$  eingeleitet. Hat sich nach längerem Stehen etwas  $ZnS$  abgeschieden, so ist es wie oben abzufiltrieren u. s. w. — Die Fällung aus verdünnter und ganz schwach saurer Lösung ist nicht zu empfehlen, weil ein geringer Rückhalt von  $NH_4Cl$  im getrockneten  $ZnS$  Veranlassung zur Verflüchtigung von etwas  $Zn$  als  $ZnCl_2$  beim Glühen im Wasserstoffstrome geben kann. — Ein gelblicher Beschlag auf der Unterseite des Deckels ist Schwefelkadmium; derselbe zeigt sich gewöhnlich bei der Bestimmung des  $Zn$  in Messing und Neusilber, wenn man die Lösung nach der Ausfällung des Kupfers auf elektrolytischem Wege, dem Neutralisieren und Verdünnen zur Fällung des Zinks mit  $H_2S$  behandelte. Man wägt den Beschlag als  $ZnS$  mit, da eine Trennung bezw. quantitative Bestimmung des minimalen Kadmiumgehaltes überflüssig ist.

[Bei der Analyse von Neusilber (siehe „Nickel“) setzt man dem Filtrate vom  $ZnS$  einige ccm destillirter  $H_2SO_4$  hinzu und dampft dann erst ab, weil sich sonst leicht Schwefelnickel fest an der Schalenwandung absetzt. Natürlich erhält man beim späteren Neutralisieren der Lösung durch Ammoniak eine entsprechende Menge  $(NH_4)_2SO_4$ , dessen Anwesenheit bei der elektrolytischen Ausfällung des Nickels von Vortheil ist.]

2. *Die elektrolytische Fällung des Zinks* hat nur geringe praktische Bedeutung, weil sie nur bei langsamer Fällung kompaktes, an der Elektrode festhaftendes Metall liefert und das Vorhandensein nahezu reiner Zinklösungen voraussetzt. Gute Resultate erhält man z. B. nach dem Verfahren von Classen, wenn man die einige deg Zink enthaltende schwefelsaure Lösung mit Kalilauge neutralisirt, 4—5 g neutrales Kaliumoxalat hinzusetzt, zur Auflösung des zunächst ausgefallenen Zinkoxalats erwärmt, dann noch 4—5 g  $K_2SO_4$  in der Flüssigkeit (100 ccm etwa) auflöst, sie abkühlt, anfangs mit 0,25—0,5 Ampère Stromstärke und zuletzt mit ein Ampère elektrolysirt. Man schlägt das Zink nicht direkt auf der Platinelektrode (Konus oder Schale) nieder, sondern überzieht diese vorher galvanisch mit einem blanken Kupferüberzuge oder mit Silber, weil sich direkt auf Platin gefälltes Zink nur mit Hinterlassung eigenthümlicher, dunkler Flecken (es scheint eine Legirung mit Platin auf nassem Wege zu entstehen) durch Säuren von der Elektrode lösen lässt, die selbst nicht nach wiederholtem Glühen und Behandeln mit Salzsäure konstantes Gewicht besitzt. Zur Verkupferung benutzt man eine mit  $HNO_3$  angesäuerte Vitriollösung oder eine Kaliumkupfercyanidlösung, zur Versilberung die gewöhnliche Versilberungsflüssigkeit von Kaliumsilbercyanid mit 4—10 g Silber und 10—25 g  $KCy$  in einem Liter. Praktischer ist die Verwendung von Schalen aus Feinsilber; im gewerkschaftlichen Laboratorium zu Eisen schlägt man

das Zink auf einem Kupfercylinder nieder. Eine neuerdings von H. Paweck-Leoben<sup>1)</sup> empfohlene Methode verdient besondere Beachtung; sie besteht in der Ausfällung des Metalls auf amalgamirtem Messingdrahtgeflecht und verläuft verhältnissmässig schnell. Bei Anwendung des versilberten oder verkupferten Konus oder der Schale überzeugt man sich von der Beendigung der Ausfällung, indem man ca. 20 ccm kaltgesättigte  $K_2SO_4$ -Lösung zusetzt und noch eine Stunde elektrolysiert, oder durch Herausnehmen einiger ccm der Flüssigkeit mit der Pipette, Zusatz von  $(NH_4)_2S$  und Erwärmen. Man wäscht ohne Stromunterbrechung aus, taucht den Konus in Wasser, dann in absoluten Alkohol und trocknet ihn schnell über einer erhitzten Schale. Geringe Mengen von Eisen scheiden sich metallisch zusammen mit dem Zink ab; man löst das eisenhaltige Zink in warmer verdünnter  $H_2SO_4$  von der versilberten oder silbernen Elektrode, kühlt die Lösung ab, titriert das Eisen mit Kaliumpermanganat und bringt es als Fe in Abzug. Ueber die zahlreichen sonstigen Methoden siehe „Classen, Analyse durch Elektrolyse“ und „B. Neumann, die Elektrolyse als Hilfsmittel in der analytischen Chemie“.

### 3. *Maassanalytische Bestimmung des Zinks.*

a) Titration nach Schaffner (siehe auch Bd. I, S. 256—258). Sie beruht auf der Fällung des Zinks aus ammoniakalischer Lösung als  $ZnS$  durch eine  $Na_2S$ -Lösung, von der so lange zugesetzt wird, bis sich ein kleiner Ueberschuss davon durch einen Indikator zu erkennen giebt. Störend wirken Eisen, Kupfer, Blei, Kadmium, Mangan, Nickel und Kobalt, die vorher beseitigt werden müssen; die beiden letzteren kommen fast nie in nennenswerther Menge in Zinkerzen vor. Geschwefelte Erze (rohe und geröstete Blende) und Räumasche löst man in starker Salpetersäure, Königswasser, Bromsalzsäure oder in  $HNO_3$  und  $KClO_3$ , Galmei in Königswasser, Kieselgalmei am sichersten in 50 %-iger  $H_2SO_4$  mit Zusatz von Flusssäure (in der Platinschale), Abdampfen und Oxydiren des Eisens durch wenig  $HNO_3$ . Die Ausfällung der durch  $H_2S$  fällbaren Metalle (Pb, Cu, Cd) geschieht durch Einleiten desselben in die mässig verdünnte Lösung; das Filtrat wird gekocht, zur Oxydation des Ferrosalzes dabei  $HNO_3$  oder Königswasser zugesetzt, stark verdünnt, mit Bromwasser versetzt, mit Ammoniak und Ammoniumkarbonatlösung übersättigt, gelinde erwärmt und die ammoniakalische Lösung von dem Eisenmanganniederschlag abfiltriert. Bei einem Eisengehalte des Erzes von über 5 % wird der Niederschlag nach kurzem Auswaschen mit Wasser nochmals in verdünnter  $H_2SO_4$  gelöst, der verdünnten Lösung Bromwasser (10—20 ccm) zugesetzt und die Fällung

<sup>1)</sup> Chemiker-Ztg. 1898, S. 646.

wiederholt, weil in den Eisenhydroxydniederschlag erhebliche Mengen von  $Zn(OH)_2$  eingehen. [Schnelle Methode. Man kann auch die Fällung in einem Messkolben ( $\frac{1}{2}$  Liter) vornehmen, nach dem Abkühlen zur Marke auffüllen, umschwenken und, unter Vernachlässigung des Volumens des im Niederschlage enthaltenen  $Fe_2O_3$ , einige hundert ccm durch ein trocknes Filter abfiltriren und je 100 ccm titriren; in diesem Falle thut man gut, die als „Titer“ zu verwendende Auflösung von chemisch reinem Zink in einem eben solchen Messkolben mit annähernd der gleichen Menge Eisen (in Form von  $Fe_2Cl_6$ -Lösung) zu versetzen, nach dem Verdünnen durch Ammoniak und Ammoniumcarbonat zu fällen, zu 500 ccm aufzufüllen u. s. w. Es ist dann der Zinkrückhalt im Eisenhydroxydniederschlage in beiden Fällen der gleiche.]

Der Ammoniaküberschuss der zu titirenden Lösungen muss ein geringer sein; gewöhnlich lässt man die abpipettirten Lösungen über Nacht unbedeckt stehen. Die  $Na_2S$ -Lösung stellt man aus einer kaltgesättigten Lösung von reinem krystallisirten Schwefelnatrium durch Verdünnen mit dem 10—20-fachen Volumen destillirten Wassers her und bringt die grosse Vorrathsflasche mit einer Zu- und Abflussbürette in Verbindung. Als Indikator für das Reaktionsende ist „Polkapapier“, ein geleimtes, mit Bleiweiss überzogenes Papier am beliebtesten; dasselbe wird nur noch für den Bedarf der Zinkhüttenlaboratorien (z. B. von der Aschaffburger Buntpapierfabrik) hergestellt. Die Titration wird mit Benutzung starker Gläser (Batteriegläser) ausgeführt und dabei mit einer Glasröhre umgerührt, mit der man auch die zur Prüfung nöthige kleine Menge der Flüssigkeit jedesmal heraushebt und auf das empfindliche Papier tropfen lässt. Die mit der Schaffner'schen Methode zu erreichende Genauigkeit genügt für alle technischen Zwecke.

b) Die Ferrocyanalkaliummethode von Galletti<sup>1)</sup> und in den Abänderungen von Fahlberg<sup>1)</sup>, von v. Schulz, Low<sup>2)</sup> u. A. besteht in der Fällung der von Fe, Mn, Cu, Pb, Cd befreiten, mit Salzsäure angesäuerten und auf 40—50° erhitzten Lösung durch eine Ferrocyanalkaliumlösung und Erkennung des Reaktionsendes durch eine Tüpfelprobe mit Uranacetatlösung als Indikator. Der einzige Vorzug gegenüber der Schaffner'schen Methode besteht in der Haltbarkeit der Titerflüssigkeit, die Genauigkeit ist nicht grösser.

### Specielle Methoden.

**1. Für Erze**, geröstete Erze, Ofenbrüche, Räumasche etc.

Glühverlust. Von Galmei und Kieselgalmei werden einige g im Porzellantiegel abgewogen, allmählich zum starken Glühen erhitzt und

<sup>1)</sup> Fresenius, Quant. Analyse Bd. 2, S. 369 u. 370.

<sup>2)</sup> Berg- und Hüttenw. Ztg. 1893, S. 338.

nach dem Erkalten der Gewichtsverlust (Kohlensäure + Wasser) ermittelt.

Schwefelbestimmung siehe Bd. 1, S. 256.

Geröstete Blende prüft man im Betriebe der Rösthütten auf hinreichende Abröstung (nach Fr. Meyer), indem man eine abgemessene Menge des feinen Pulvers in einem Kölbchen mit 10 ccm Salzsäure von 11—12° Bé. gelinde erwärmt, während man einen mit schwach alkalischer Bleiacetatlösung getränkten Papierstreifen in den Kolbenhals hält. An der nach kurzer Zeit eintretenden, mehr oder weniger intensiven Braunfärbung des Streifens erkennt man den Grad der Abröstung.

Zinkbestimmung. Sie geschieht durchweg maassanalytisch und am besten nach der Bd. 1, S. 256 u. f. beschriebenen abgeänderten Schaffner'schen Methode (oben 3 a). Bei Differenzen von 1% und darüber wird die gewichtsanalytische Bestimmung als Zn S (Methode 1) als Schiedsprobe ausgeführt. Es sei noch besonders auf die Abhandlung von H. Nissenon und B. Neumann über „technische Zinkbestimmung“ in der Chemiker-Ztg. 1895, S. 1624 u. f. hingewiesen.

**2. Für metallisches Zink** (Rohzink, Handelszink und Zinkstaub).

a) Rohzink. Dasselbe ist fast immer durch Blei, etwas Eisen, Cadmium, suspendirte Kohle und Spuren von Schwefel verunreinigt; ausserdem finden sich häufig darin geringe Mengen von Zinn, Kupfer, Silber und Arsen, selten Spuren von Antimon und Silicium. In grösserer Menge (mehrere Zehntelprocente) hat man Silicium bisher nur in einigen nordamerikanischen Zinksorten nachgewiesen.

Auf den Hüttenwerken bestimmt man gewöhnlich nur den Gehalt an Blei und Eisen. 5 g zerschnittene, von mehreren Platten entnommene Bohrspäne werden in einer bedeckten Porzellanschale mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:4) erwärmt, nach dem Aufhören der H-Entwicklung 1 ccm  $\text{HNO}_3$  (1,2 spec. Gew.) zugesetzt, abgedampft, bis zum beginnenden Fortrauchen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf dem Sandbade oder über dem Finkener-Thurme erhitzt, der erkaltete Rückstand längere Zeit auf dem kochenden Wasserbade mit 50 ccm Wasser erwärmt, die Lösung abgekühlt, das Bleisulfat auf einem kleinen Filter gesammelt und in bekannter Weise bestimmt. Dem Filtrate, etwa 100 ccm, setzt man 5 ccm der gewöhnlichen 25%-igen Salzsäure zu und leitet  $\text{H}_2\text{S}$  ein; hierbei ausfallendes  $\text{CdS}$  kann (wie unten beschrieben) bestimmt werden. Zur Eisenbestimmung löst man 5—10 g Späne in heisser verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dekantirt vom ungelösten Blei ab und titrirt das Eisen in der abgekühlten Lösung mit Kaliumpermanganat.

b) Handelszink, raffinirtes Zink. Es enthält die Verunreinigungen des Rohzinks in geringerer Menge. Sehr gute Resultate giebt

das Verfahren von F. Mylius und O. Fromm<sup>1)</sup>: Eine Durchschnittsprobe von 100 g Gewicht wird in einem etwa 2 Liter fassenden Kolben mit 200 ccm Wasser übergossen, die zur Auflösung nöthige  $\text{HNO}_3$  in mehreren Portionen zugesetzt und zuletzt erhitzt. Dann kühlt man die Lösung etwas ab, übersättigt sie mit Ammoniak, bis sich alles  $\text{Zn(OH)}_2$  wieder gelöst hat, verdünnt zu etwa 2 Litern und setzt dann unter Umschwenken so lange kleine Portionen von stark verdünnter  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung hinzu, bis der neu ausfallende Niederschlag wie reines  $\text{ZnS}$ , also weiss aussieht. Durch Erwärmen der Flüssigkeit auf  $80^\circ$  setzt sich das gefällte  $\text{ZnS}$  schnell mit den übrigen Metallsalzen um, so dass alles  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Bi}$  in den Niederschlag geht. Nach der freiwilligen Klärung der Flüssigkeit wird filtrirt; beim Zusatze von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  zum Filtrate fällt rein weisses  $\text{ZnS}$ , das vollkommen frei ist von  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$  etc. Man löst darauf den Niederschlag auf dem Filter in heisser verdünnter Salzsäure, wobei etwa vorhandenes  $\text{Cu}$  und  $\text{Ag}$  als  $\text{S}$ -Metalle ungelöst zurückbleiben und in bekannter Weise getrennt und bestimmt werden können. Die salzsaure Lösung dampft man zur Abscheidung des Bleis mit überschüssiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, kühlt ab, setzt etwas Alkohol hinzu und filtrirt das  $\text{PbSO}_4$  ab. Aus dem Filtrate verdampft man den Alkohol, neutralisirt mit Ammoniak, setzt pro 100 ccm Flüssigkeit 10 ccm 25% -ige Salzsäure (spec. Gew. 1,125) hinzu<sup>2)</sup>, fällt das Kadmium durch längeres Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  als zinkfreies  $\text{CdS}$ , bringt es auf ein Filter, löst es in heisser  $\text{HNO}_3$  (1,2 spec. Gew.), dampft die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel) mit einem kleinen Ueberschusse von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab, verjagt die freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , glüht den Rückstand mässig und wägt ihn als Kadmiumsulfat.



Aus dem salzsauren Filtrate vom  $\text{CdS}$  kocht man den  $\text{H}_2\text{S}$  fort, oxydirt das Eisen durch Bromwasser, übersättigt die Lösung mit Ammoniak, filtrirt das Eisenhydroxyd ab, löst es in wenig Salzsäure, erwärmt die mit  $\text{KJ}$  versetzte Lösung auf ca.  $70^\circ$ , kühlt sie schnell ab und titirt das freie Jod mit einer gestellten Lösung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bei Gegenwart von Stärkelösung. Man kann auch die salzsaure Lösung des (zinkhaltigen) Eisenhydroxyds nach dem Verdünnen mit Wasser wieder mit Ammoniak übersättigen und erwärmen, das so erhaltene reine Hydroxyd abfiltriren und schliesslich als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wägen.

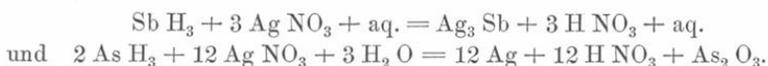
Schwefel, Arsen und Antimon bestimmt man nach dem Verfahren von Günther<sup>1)</sup>. 100 g der beim vollständigen Durchbohren meh-

1) Zeitschrift für analytische Chemie 1897, S. 37 u. f.

2) Siehe Kadmium.

3) Zeitschrift für analytische Chemie 20, S. 503.

rerer Platten erhaltenen Späne werden in einem geräumigen Kolben, aus dem man zunächst die Luft durch Einleiten von reinem Wasserstoff verdrängt hat, in absolut reiner verdünnter  $H_2SO_4$  aufgelöst und das entwickelte Gas zuerst durch eine Waschflasche mit Cyankadmium-Cyanalkaliumlösung und dann durch eine zweite mit Silbernitratlösung geleitet. Durch das, bis auf den Boden des Kolbens führende Trichterrohr, das unten umgebogen ist, leitet man nach dem Aufhören der H-Entwickelung noch einige Zeit reinen Wasserstoff ein. In der ersten Waschflasche scheidet sich aller Schwefel als  $CdS$  ab, das man abfiltrirt und (wie oben) in  $CdSO_4$  überführt und wägt. In der zweiten Waschflasche hat sich Antimonsilber und metallisches Silber abgeschieden, während alles Arsen als arsenigsaures Silber in Lösung ist:



Man filtrirt den Niederschlag (Silber und Antimonsilber) ab, löst ihn in  $HNO_3$  und Weinsäure, fällt durch Salzsäure das Silber als  $AgCl$  und aus dem Filtrate davon (nach dem Verdünnen und annähernden Neutralisiren) das Antimon durch  $H_2S$  und bestimmt es schliesslich als  $SbO_2$ . Aus den vorstehenden Umsetzungsgleichungen ergibt sich das vorhandene Arsen, wenn man von dem, aus dem gewogenen  $AgCl$  berechneten Gesamtsilber, das an Antimon gebunden gewesene Silber in Abzug bringt und berücksichtigt, dass  $12 Ag = 2 As$  entsprechen.

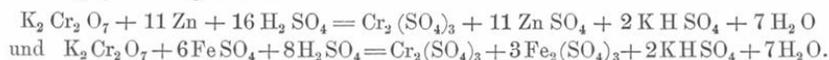
Handelt es sich nur um Arsen, so oxydirt man 10 g (oder mehr) Zink nach und nach durch starke  $HNO_3$ , dampft ab und wiederholt das Abdampfen mit reichlichen Mengen von reiner Salzsäure, bringt die Lösung mit rauchender reiner Salzsäure in einen Kolben, setzt Ferrosulfat hinzu und destillirt alles Arsen als  $AsCl_3$  ab (siehe S. 225). Man kann in diesem Falle auch das Verfahren von Prauss (siehe „Arsen“, spezielle Methode b) einschlagen und wie oben eine grössere Einwage in reiner verdünnter Schwefelsäure lösen.

Anmerkung. Für die absolut genaue Bestimmung des Schwefelgehaltes im Zink empfiehlt sich (nach Elliot und Storer) die Auflösung des Metalls in einer Salzsäure, die man aus einer reinen Chlorcalciumlösung mit reiner Oxalsäure hergestellt hat.

Zinn bestimmt man, indem man eine grössere Einwage mit einer zur vollständigen Lösung nicht hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure digerirt, den durch Dekantiren ausgewaschenen Rückstand mit starker  $HNO_3$  zerlegt, nach dem Zusatze von Wasser kocht, und die Zinnsäure abfiltrirt. In dem durch Einschmelzen von altem Zink hergestellten Handelszinn finden sich manchmal (aus Loth stammend) mehrere Zehntelprocente Zinn.

Das selten im Handelszink vorkommende Silicium wird in derselben Weise wie im Aluminium bestimmt. Man löst eine grössere Einwaage in chemisch reinem Aetznatron (aus Natrium hergestellt) und Wasser durch Erwärmen in einer Platinschale auf, übersättigt mit Salzsäure, dampft zur Trockne ab, macht die  $\text{Si O}_2$  durch längeres Erhitzen des Rückstandes auf  $150^\circ \text{C}$ . unlöslich, erwärmt mit Salzsäure und Wasser, filtrirt die Kieselsäure ab, wäscht sie mit vielem heissen Wasser aus, glüht sie und behandelt sie nach dem Wägen mit etwas Flusssäure und 1 Tropfen  $\text{H}_2 \text{SO}_4$ , dampft ab, verjagt die  $\text{H}_2 \text{SO}_4$ , glüht den (?  $\text{Sn O}_2$  enthaltenden) Rückstand, wägt ihn und ermittelt das Gewicht der reinen Kieselsäure aus der Differenz.  $\text{Si O}_2 \times 0,46667 = \text{Silicium}$ .

c) Zinkstaub (poussière). Der Zinkstaub besteht aus einem innigen Gemisch von feinertheiltem metallischen Zink (bis über 90%) und Zinkoxyd mit etwas Kadmium, Eisen, Blei, Arsen, mitgerissenen Erzpartikelchen und Kohle. Im Handel wird gewöhnlich ein Produkt mit einem garantirten Metallgehalte von 90% verlangt. Der wirkliche Gehalt an metallischem Zink lässt sich nur durch eine vollständige Analyse feststellen. Bei der technischen Untersuchung wird die reducirende Wirkung des Zn auf Chromsäure, Ferrisalze etc. bestimmt bez. das Volumen des mit verdünnten Säuren daraus zu entwickelnden Wasserstoffs gemessen und hieraus der Zinkgehalt berechnet. Von den vielen Methoden sei hier nur die auf den oberschlesischen Zinkhütten allgemein übliche von Drewsen<sup>1)</sup> beschrieben: Sie beruht auf der Reduktion von Chromsäure zu Chromoxyd durch die Einwirkung verdünnter  $\text{H}_2 \text{SO}_4$  auf Zinkstaub in Gegenwart einer abgemessenen Menge einer Kaliumbichromatlösung von bekanntem Gehalte und dem Zurücktitriren des Ueberschusses von  $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$  mit einer Ferrosulfatlösung. Die Umsetzungsleichungen sind:



Durch Auflösen von 40 g des reinen, geschmolzenen Salzes zu 1 Liter stellt man die  $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$ -Lösung her; die Ferrosulfatlösung wird durch Auflösen von ungefähr 200 g des noch nicht verwitterten Salzes in verdünnter  $\text{H}_2 \text{SO}_4$  (1:10) zu 1 Liter bereitet. Zur Feststellung des Verhältnisses beider Lösungen zu einander werden 20 ccm der Eisenlösung genau abgemessen, in ein Becherglas gebracht, einige ccm  $\text{H}_2 \text{SO}_4$  und 50 ccm Wasser zugesetzt und von der Bichromatlösung aus der Bürette so lange hinzufliessen gelassen, bis ein Tropfen der Eisenlösung mit einem Tropfen einer Ferridcyankaliumlösung auf der Porzellanplatte

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chemie 19, S. 50. — Fresenius, Quant. Analyse, Bd. 2, S. 378.

keine blaue oder grünliche Färbung mehr giebt. (Man macht zweckmässig eine „Vorprobe“ mit 20 ccm der Eisenlösung und lässt dabei jedesmal 1 ccm der Chromatlösung einfließen, rührt um, nimmt einen Tropfen heraus, prüft u. s. w. und stellt dadurch zunächst den annähernden Verbrauch an Bichromatlösung fest — oder man berechnet diesen aus der Umsetzungsgleichung, wenn man reines Ferrosulfat bez. Mohr'sches Salz angewendet hatte).

Ausführung. 0,5 g Zinkstaub werden in ein Becherglas geschüttet, 50 ccm der Bichromatlösung und 5 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:3) zugesetzt, mehrfach umgerührt, nochmals 5 ccm verdünnte  $H_2SO_4$  zugesetzt und während  $\frac{1}{4}$  Stunde häufig umgerührt. Wenn alles bis auf einen kleinen erdigen Rest gelöst ist, setzt man etwa 100 ccm Wasser, 10 ccm destillierte  $H_2SO_4$  und 25 ccm der  $FeSO_4$ -Lösung hinzu, rührt um und lässt von der  $FeSO_4$ -Lösung aus der Bürette Mengen von je 1 ccm so lange unter Umrühren einfließen, bis ein Tropfen der Lösung beim Zusammenbringen mit einem Tropfen Ferricyankaliumlösung auf der Porzellanplatte eine deutlich-blaue Färbung giebt. Darauf wird mit der Bichromatlösung bis zum Verschwinden dieser Reaktion zurücktitirt. Man zieht von dem Gesamtverbrauche an Bichromatlösung die Anzahl ccm ab, welche dem zugesetzten Ferrosulfat entsprechen, multiplicirt das in den übrig bleibenden ccm Bichromatlösung enthaltene Gewicht des  $K_2Cr_2O_7$  mit 0,6613 und findet so das in der angewendeten Menge Zinkstaub enthaltene metallische Zink. (Da die kleinen Mengen von metallischem Eisen und Kadmium ebenfalls entsprechende Mengen von Chromsäure reduciren, findet man natürlich den Gehalt stets etwas zu hoch.) Arsen bestimmt man im Zinkstaub wie im Handelszink (siehe b).

#### Analysen von Handelszink.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Pb	1,4483	1,1921	0,633	0,670	4,220	0,0701	0,027		Spur
Fe	0,0280	0,0238	0,032	0,019	0,019	0,7173	0,020	0,0405	0,019
Cd	0,0245	—	0,054	Spur	Spur				
Cu	0,0002	0,0002	Spur			0,1123			
Ag	0,0017	0,0007	Spur						
Sn				Spur	Spur				
As						0,0603			
Sb		Spur				0,0249			
S	Spur	Spur				0,0035			Spur
Si						0,0346		0,2390	
Kohle						0,1775			

I Georgshütte O.-S., II Recke-Hütte, O.-S., III Sagor-Hütte, Oesterreich, IV und V belgisches Zink (nach Prost und Hassreidter), VI Missouri-Zink, VII Passaic-Zink, VIII von Bethlehem (Pennsylvanien), IX das reinste Handelszink, von Pulaski, Virginia, Ver.-Staaten, aus Silikaten gewonnen.

**Zinkstaub (Poussière).**

	I	II
	Anfangs-Poussière von Theresiahütte O.-S.	Durchschnitts-Poussière von Silesiahütte O.-S.
	%	%
Zn	80,000	84,463
Zn O	8,324	4,888
Cd	1,651	2,654
Pb	2,018	4,276
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,022	0,903
Al	0,200	—
Mn	1,815	—
Ca O	2,804	2,464
Mg O	0,675	0,239
Rückstand und Kohle	1,250	0,120

**3. Für Legirungen.** Zinkhaltige Legirungen (Messing, Tombak etc.) werden nach den S. 245 u. f. beschriebenen Methoden untersucht. Mit wenig Zinn (bis zu 5%) legirt, wird Zink für Guss manchmal angewendet. Zur Analyse behandelt man 1—2 g mit starker HNO<sub>3</sub> (wodurch sich die Zinnsäure dichter abscheidet als bei Anwendung der gewöhnlichen Säure vom spec. Gew. 1,2), setzt 100 ccm kochendes Wasser hinzu, kocht 5 Minuten, filtrirt die Zinnsäure ab u. s. w. wie bei der Bronzeanalyse.

Hartzink oder Bodenzink vom Verzinken (Galvanisiren) des Eisens enthält bis zu 6% Eisen und einige Procente Blei. Man erwärmt einige g Späne im Kolben mit einem grossen Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), bis die H-Entwickelung aufhört, dekantirt die Lösung von dem abgeschiedenen, schwammigen Blei, kühlt sie ab und titirt das Eisen darin mit Permanganat. Das Blei löst man in wenig HNO<sub>3</sub>, dampft die Lösung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ab und bestimmt es in gewöhnlicher Weise als PbSO<sub>4</sub>. Eine besondere Zinkbestimmung wird bei diesem Metallabfalle gewöhnlich nicht verlangt.

**4. Für Zinkkrätzen und Aschen.** Von Zinkkrätzen vom Einschmelzen alten Zinks (Schmelzereiasche) und Zinkaschen vom Verzinken des Eisens (Salmiakschlacken) wird eine grössere Probe durch Sieben in eine feine und eine grobe Partie getrennt und die letztere im eisernen Mörser so lange gestampft, bis die Metallkörner von der Oxydschicht befreit sind. Man siebt das Gestampfte, wägt das Grobe und das Feine nebst dem zuerst Abgesiebten für sich und wägt im Verhältniss beider zusammen 10 g ab. Diese werden in starker Salzsäure (bei sehr blei-

reichen Aschen ist besser  $\text{HNO}_3$  anzuwenden) gelöst und die Lösung, ohne zu filtriren, zu 1 Liter aufgefüllt. In 100 ccm dieser Lösung wird Pb und Cu. durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt, das Filtrat zur Vertreibung des  $\text{H}_2\text{S}$  gekocht, nach dem Abkühlen in ein grosses Becherglas gespült, mit einigen Tropfen Kongorothlösung versetzt und mit verdünntem Ammoniak so lange neutralisirt, bis die Lösung schwach roth erscheint. Darauf wird die Lösung zu 600 ccm verdünnt und bis zur Sättigung ( $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden)  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Nach mehrstündigem Stehen wird das Schwefelzink abfiltrirt, nach Methode 1 weiter behandelt und schliesslich als  $\text{ZnS}$  gewogen. Aus dem Filtrate lassen sich noch ca. 3 mg Zink erhalten.

Chlorbestimmung in Salmiakschlacken. Eine Durchschnittsprobe von 5 g wird in der Kälte mit einem grossen Ueberschusse von verdünnter  $\text{HNO}_3$  (1 Vol. vom spec. Gew. 1,2 mit 1 Vol. Wasser verdünnt) einige Zeit geschüttelt, die Lösung in einen  $\frac{1}{2}$  Literkolben filtrirt, das Filtrat aufgefüllt, 100 ccm davon entnommen und mit einem Ueberschusse von Höllesteinlösung gefällt. Man wägt das  $\text{AgCl}$  schliesslich als solches und berechnet daraus den Gehalt an Chlor.

$$\text{Ag Cl} \times 0,2473 = \text{Chlor.}$$

Zinkweisrückstände bestehen aus gröberen Zinkoxydpartikeln mit wenig Metall und Sand. Man löst 1 g in heisser Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure, übersättigt mit Ammoniak, erhitzt, filtrirt und titrirt je  $\frac{1}{5}$  des Filtrats mit  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung nach dem Schaffner'schen Verfahren (siehe maassanalytische Methode a) S. 314).

Ofenbrüche und Räumasche werden wie Erze untersucht, desgleichen Flugstaub, der ausser  $\text{ZnO}$  gewöhnlich grössere Mengen von  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbSO}_4$  etc. enthält.

### **Kadmium.**

Man kennt nur ein Kadmiummineral, den Greenockit,  $\text{CdS}$ , mit 77,6% Cd, der am häufigsten als gelber, erdiger Anflug auf Zinkblende angetroffen wird und keine technische Bedeutung besitzt; viel häufiger kommt Kadmium als  $\text{CdS}$  bez.  $\text{CdCO}_3$  in Zinkerzen vor, die Spuren bis zu 6% Cd enthalten. Das Metall wird auf den Zinkhütten aus Nebenprodukten von der Zinkgewinnung, dem Zinkrauch, der Anfangspoussière und Flugstaub dargestellt und durch fraktionirte Destillation gereinigt.

### Bestimmung des Kadmiams.

Das aus mässig sauren Lösungen durch  $H_2S$  gefällte  $CdS$  kann, wenn frei von Schwefel, auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  als  $CdS$  gewogen werden. Nach Dr. Th. Fischer<sup>1)</sup> von der Kgl. chemisch-technischen Versuchsanstalt zu Berlin fällt es quantitativ und frei von Zink aus Lösungen, die in 100 ccm 13 ccm der gewöhnlichen 25%igen Salzsäure (spec. Gew. 1,125) und 1 g krystallisirtes  $Cd$ -Sulfat enthalten. Man bestimmt das Cadmium am besten als  $CdSO_4$ , indem man das  $CdS$  in heisser, schwacher  $HNO_3$  löst, die Lösung in einem gewogenen Tiegel mit einem kleinen Ueberschusse von  $H_2SO_4$  eindampft, die  $H_2SO_4$  verjagt und den Rückstand mässig glüht.  $CdSO_4 \times 0,53846 = \text{Kadmium}$ .

Die maassanalytischen und die elektrolytischen Bestimmungsmethoden<sup>2)</sup> haben keinen praktischen Werth.

Trennung des Kadmiams von anderen Metallen (siehe auch Analyse von „Handelsblei“, „Woodmetall“ und „Handelszink“). Vorhandenes Blei wird als Sulfat abgeschieden; fällt man die 10—13 Vol.-Proc. Salzsäure (siehe oben) enthaltende Lösung durch  $H_2S$  und behandelt den ausgewaschenen Niederschlag mit  $(NH_4)_2S$ , so kommen nur noch  $Cu$  und  $Bi$  in Frage. Man löst die S-Metalle in heisser schwacher  $HNO_3$ , dampft ab, beseitigt das Wismuth als Oxychlorid, fällt aus dem Filtrate davon  $Cd$  und  $Cu$  durch  $H_2S$  und löst geringe Mengen von  $Cu$  aus dem Niederschlage durch erwärmte Cyankaliumlösung. Ist reichlich  $Cu$  vorhanden, so löst man den Niederschlag in  $HNO_3$ , dampft ab und fällt aus der über 5%  $H_2SO_4$  enthaltenden Lösung nur das Kupfer elektrolytisch, oder man neutralisirt die salpetersaure Lösung mit Kali oder Natron, erwärmt sie mit einem Ueberschusse von Cyankalium, fällt durch Zusatz von wenig  $(NH_4)_2S$ -Lösung das  $Cd$  als  $CdS$  aus und bestimmt es schliesslich als  $CdSO_4$ . Von sehr viel Zink, etwas Eisen und Mangan (Erzlösungen) trennt man Kadmium nach der Abscheidung des Bleis als Sulfat, indem man die Lösung mit einem reichlichen Ueberschusse von Aetznatron erwärmt, verdünnt, abkühlt, filtrirt, den Niederschlag mit natronhaltigem Wasser auswäscht, ihm das Kadmiumhydroxyd durch Ammoniak entzieht, die ammoniakalische Lösung neutralisirt, mit 10—13 Vol.-Proc. Salzsäure versetzt, durch Einleiten von  $H_2S$  in der Kälte reines  $CdS$  ausfällt und dies in  $CdSO_4$  überführt. Aus den sehr Fe- und Al-reichen Lösungen von gemeinem Galmei

<sup>1)</sup> Freundliche Privatmittheilung.

<sup>2)</sup> Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse. — Neumann, Die Elektrolyse als Hilfsmittel in der analytischen Chemie.

scheidet man zunächst das Blei ab, behandelt das Filtrat mit  $H_2S$ , löst das etwas  $ZnS$  enthaltende  $CdS$  in einer abgemessenen Menge heisser Salzsäure, verdünnt die Lösung bis zu einem Gehalte von 10—13 Vol.-Proc. Salzsäure und fällt dann durch  $H_2S$  reines  $CdS$ .

### Untersuchung kadmiumhaltiger Zinkerze und Hüttenprodukte.

Erze, Zinkrauch und Flugstaub. Minor<sup>1)</sup> löst Erze etc. in Salzsäure bezw. Königswasser, dampft zur Abscheidung des Bleis mit überschüssiger  $H_2SO_4$  ab, filtrirt, fällt aus der Lösung durch  $H_2S$  zinkhaltiges  $CdS$ , löst dieses in heisser Salzsäure, verjagt den  $H_2S$ , trägt die Lösung in heisse Natronlauge ein, kocht, filtrirt das Kadmiumhydroxyd ab, wäscht es zuerst mit 1 $\frac{1}{6}$ -iger Natronlauge, dann mit heissem Wasser aus, trocknet, verkohlt das Filter im Rose'schen Tiegel bei mässiger Hitze, legt den Deckel auf, leitet Sauerstoff in den Tiegel und erhitzt zum schwachen Glühen. Das zurückbleibende  $CdO$  wird gewogen.  $CdO \times \frac{7}{8} = \text{Kadmium}$ . (Beim zu starken Erhitzen der Filterkohle kann sich etwas  $Cd$  verflüchtigen; man löst besser das ausgewaschene Hydroxyd in heisser verdünnter Salzsäure, dampft die Lösung im gewogenen Porzellantiegel mit einem kleinen Ueberschusse von  $H_2SO_4$  ab und bestimmt das  $Cd$  als  $CdSO_4$ . Siehe oben.)

Wenn eine heisse, salzsaure oder schwefelsaure Zinkerzlösung mit  $Na_2S_2O_3$  versetzt und gekocht wird, fällt kein  $CdS$  aus.

Zinkstaub (Poussière). Man löst eine Durchschnittsprobe von 20—40 g in einem mässigen Ueberschusse von Salzsäure, filtrirt, entnimmt von dem (zu 1 bezw. 2 Litern aufgefüllten) Filtrate 50 bezw. 100 ccm, verdünnt zu 300—500 ccm, fällt durch  $H_2S$ , löst den zinkhaltigen  $CdS$ -Niederschlag in einer abgemessenen Menge heisser Salzsäure, verdünnt die Lösung bis zu einem Gehalte von 10 Vol.-Proc. Salzsäure, fällt durch  $H_2S$  reines  $CdS$  und wägt es als  $CdSO_4$  wie oben.

Rohzink und Handelszink. Man behandelt eine grössere Einwaage (50—100 g) mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge verdünnter  $H_2SO_4$  in der Wärme, dekantirt die Lösung ab, löst den alles  $Cd$  und  $Pb$  enthaltenden Rückstand in verdünnter  $HNO_3$ , dampft zur Abscheidung des Bleis mit einem kleinen Ueberschusse von  $H_2SO_4$  ab, nimmt mit Wasser auf, bringt das  $PbSO_4$  auf ein Filter, setzt dem Filtrate 10 Vol.-Proc. Salzsäure (1,125 spec. Gew.) zu, leitet 1 Stunde  $H_2S$  ein, filtrirt, übergiesst das Filter mit heisser Salzsäure (wobei etwa vorhandenes  $CuS$  ungelöst bleibt), verdünnt entsprechend, fällt durch  $H_2S$  reines  $CdS$  u. s. w. Oder man dampft die salzsaure Lösung sofort mit etwas  $H_2SO_4$  ab und bestimmt das  $CdSO_4$ .

<sup>1)</sup> Chemiker-Ztg. 1890 No. 3.

### Metallisches Kadmium.

Das Handelsmetall enthält gewöhnlich ca. 99 % Cd und ist hauptsächlich durch Zn, wenig Pb und Fe, seltener Cu verunreinigt.

Zur Analyse löst man 2 g in 50 ccm 10 %-iger  $H_2SO_4$  unter Zusatz von etwas  $HNO_3$  in einer bedeckten Schale in der Wärme auf, dampft ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt vom  $PbSO_4$  ab in einen grossen Platintiegel und fällt aus der etwa 100 ccm betragenden Flüssigkeit das Kupfer elektrolytisch. Die entkupferte Lösung wird in einem Becherglase zu etwa 400 ccm verdünnt, 40 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,125) hinzugefügt, durch längeres Einleiten von  $H_2S$  alles Kadmium als  $CdS$  ausgefällt und dieses mit verdünntem  $H_2S$ -Wasser, dem 10 Vol.-Proc. Salzsäure zugesetzt worden sind, ausgewaschen. Das Filtrat vom  $CdS$  dampft man zur Beseitigung der Salzsäure ab, verjagt die meiste  $H_2SO_4$ , nimmt den erkalteten Rückstand mit Wasser auf, setzt einen kleinen Ueberschuss von  $Na_2CO_3$  hinzu, kocht 10 Min., filtrirt das Fe-haltige Zinkkarbonat ab (s. Zink), wäscht es mit heissem Wasser aus, trocknet das Filter, bringt die Substanz herunter, verascht das Filter im gewogenen Porzellantiegel, bringt das  $ZnCO_3$  in den Tiegel, glüht und wägt. Nach dem Wägen löst man das unreine  $ZnO$  in Salzsäure, verdünnt die Lösung, erwärmt sie auf  $70^\circ C.$ , setzt  $KJ$  hinzu, kühlt ab und titirt das freie Jod bei Gegenwart von Stärkelösung mit einer gestellten Lösung von  $Na_2S_2O_3$ . Das so bestimmte Eisen wird als  $Fe_2O_3$  von dem gewogenen unreinen Zinkoxyd in Abzug gebracht.

In zwei Proben von als „chemisch rein“ bezogenem Kadmium fand Th. Fischer<sup>1)</sup>

a) 0,022% Fe, 0,004% Cu, 0,011% Zn; b) 0,020% Fe, 0,006% Cu, 0,017% Zn.

### Kadmiumlegirungen.

Die mit Kadmiumzusätzen hergestellten, leicht schmelzbaren Legirungen werden wie das Woodmetall (s. „Wismuth“ S. 280) analysirt. (Seit einigen Jahren wird viel Kadmium zu einer Legirung, die als „Loth“ für Aluminiumgegenstände benutzt wird, verbraucht. In „altem Aluminium“ lässt sich daher häufig eine Spur Cd sowie Bi und Sn nachweisen.) Aus dem in der Zahnheilkunde benutzten Kadmiumamalgame lässt sich zur analytischen Bestimmung das Quecksilber wegen der Flüchtigkeit des Kadmiums nicht abdestilliren. Man löst 1 g Substanz in  $HNO_3$ , dampft ab, nimmt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf, fällt das Quecksilber aus der Lösung durch phosphorige Säure ( $PCl_3$  und Wasser) als Chlorür und aus dem Filtrat hiervon nach dem Verdünnen mit Wasser das Cd durch Einleiten von  $H_2S$  als  $CdS$  u. s. w.

<sup>1)</sup> Freundliche Privatmittheilung.

## Nickel und Kobalt.

Diese beiden in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlichen Metalle begleiten sich stets in ihren Erzen, sammeln sich gemeinsam in den daraus gewonnenen Hüttenprodukten an und werden zuletzt von einander geschieden. Auch bei der Ausführung der trockenen und der nassen Proben werden zunächst immer Gemische von Verbindungen der beiden Metalle mit anderen Elementen erhalten. Die trockenen oder dokimastischen Proben (s. Kerl, Metallurgische Probirkunst, II. Aufl. und Probirbuch II. Aufl.) nach Plattner geben namentlich mit kupferarmen Erzen dem geübten Probierer sehr gute Resultate und sind auf den Nickel- und Kobaltwerken als Betriebsproben in Anwendung. Zur genauen Bestimmung von Nickel, Kobalt, der sonst vorhandenen nutzbaren Metalle und der Verunreinigungen werden ausschliesslich gewichtsanalytische Methoden befolgt und die beiden Metalle selbst fast nur noch durch die Elektrolyse abgeschieden. Die wichtigsten **Erze** sind:

KupfERNickel, Rothnickelkies,  $\text{NiAs}$ , mit 43,5 % Ni; das Arsen ist in manchen Varietäten stark (bis zu 28 %) durch Antimon ersetzt.

Weissnickelkies,  $\text{NiAs}_2$ , mit 28,2 % Ni; häufig ist darin Nickel durch Kobalt und Eisen (bis zu 17 % Fe) vertreten.

Nickelkies, Haarkies,  $\text{NiS}$ , mit 64,5 % Ni.

Antimonnickel,  $\text{NiSb}$ , mit 32,2 % Ni. Antimonnickelglanz, Ullmannit,  $\text{NiSbS}$ , mit 27,35 % Ni. Arsennickelglanz, Gersdorffit,  $\text{NiAsS}$ , mit 35,15 % Ni.

Wasserhaltige Ni-Mg-Silikate. Rewdanskite, bis zu 18 % Ni enthaltend, Garnierit (Noumeit) mit bis zu 30 % Ni und viele ähnliche Ni-haltige Silikate. In grossen Massen kommen vor: nickelhaltige Magnetkiese, Schwefelkiese und Kupferkiese.

Speiskobalt,  $\text{CoAs}_2$ , mit 28 % Co im reinsten Zustande, sehr häufig beträchtlich Eisen und Nickel enthaltend.

Glanzkobalt,  $\text{CoAsS}$ , mit 35,5 % Co, häufig mit hohem Eisengehalte.

Kobaltnickelkies  $2\text{RS}$ ,  $3\text{R}_2\text{S}_3$  ( $\text{R} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ ) mit 11—40,7 % Co und 14,6—42,6 % Ni.

Schwarzer Erdkobalt oder Kobaltmanganerz, enthält bis zu 15 % Kobalt.

## I. Trennung des Nickels und Kobalts von anderen Metallen und gemeinsame Abscheidung beider als Metalle.

Fein gepulverte Erze, Speisen und Steine löst man durch Erwärmen mit Königswasser (20 ccm für 1 g Substanz) im Kolben, kocht die Lösung ein, dampft den Rückstand mit Salzsäure zur Trockne, nimmt ihn mit verdünnter Salzsäure wieder auf und fällt durch längeres Einleiten von  $H_2S$  in gelinder Wärme As, Sb, Cu, Pb, Bi etc. Die Lösung arsenikalischer Erze und Speisen wird vorher wiederholt mit Zusätzen von wässriger  $SO_2$  gekocht, um alle  $As_2O_5$  zu  $As_2O_3$  zu reduciren, und dann erst mit  $H_2S$  behandelt; sehr zu empfehlen ist auch das vorhergehende Rösten derartiger Substanzen, wodurch der grösste Theil des vorhandenen Arsens, Antimons und Schwefels entfernt wird. Das auf Röstscherven ausgebreitete Pulver wird zuerst in dunkler Rothgluth in der Muffel geröstet, dem erkalteten Röstgute das gleiche Volumen Holzkohlenpulver eingemischt, die Röstung bei hoher Hitze ausgeführt und noch einmal wiederholt. (Auch Ni- und Co-arme Kiese und Steine, deren Lösung man nach dem Rothe'schen Verfahren, S. 330, weiter behandeln will, werden vorher geröstet bezw. todtgeröstet.) Zur Beseitigung etwa vorhandenen Zinks wird aus dem Filtrate vom  $H_2S$ -Niederschlage der  $H_2S$  fortgekocht, etwas Bromwasser zugesetzt, die abgekühlte Lösung nach dem Zusatze einiger Tropfen Kongorothlösung fast vollständig neutralisirt und durch längeres Einleiten von  $H_2S$  alles Zink als  $ZnS$  gefällt (siehe „Zink“). Das Filtrat vom  $ZnS$  wird über freiem Feuer eingedampft, im concentrirten Zustande durch wenig  $HNO_3$  das Eisen darin oxydirt, die abgekühlte Lösung durch Natronlauge (oder  $Na_2CO_3$ -Lösung) neutralisirt, Natriumacetat (das 6 fache Gewicht vom vermutheten Fe-Gehalte) zugesetzt, mit viel Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und 5 Minuten darin erhalten. Man filtrirt dann den sehr voluminösen, alles Fe und Al als basische Acetate enthaltenden Niederschlag ab und wäscht ihn mit heissem Wasser aus. Da er stets Ni und Co zurückhält, muss er mindestens noch einmal wieder gelöst und die Lösung (nach dem Neutralisiren und dem Zusatze von Natriumacetat) gekocht werden; bei hohem Eisengehalte der Substanz lässt sich selbst in dem vierten Filtrate noch Ni nachweisen! Die vereinigten Filtrate werden in einer Porzellanschale erhitzt, NaHO und Bromwasser im Ueberschusse zugesetzt. Der alles Ni, Co und Mn enthaltende schwarzbraune Niederschlag wird nach dem Zusammenballen abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, in, mit wässriger  $SO_2$  versetzter, verdünnter und heisser  $H_2SO_4$  gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Wenn der Mangengehalt der Substanz nicht

mehr als einige Procente beträgt, wird die Lösung in ein Becherglas (200 ccm Inhalt) gespült, mit Ammoniak (30—50 ccm) stark übersättigt, etwa 30 ccm einer kalt gesättigten  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung hinzugefügt<sup>1)</sup>, die etwa 150 ccm Vol. besitzende Flüssigkeit umgerührt, Konus und Spirale eingetaucht und Ni + Co elektrolytisch als fest auf dem Platinokonus haftende Metalle durch einen Strom von 2,8—3,3 Volt Spannung und 0,5 bis 1,5 Ampère pro 100 qcm Kathodenfläche bei gewöhnlicher Temperatur ausgefällt. Hierbei scheidet sich alles Mangan als wasserhaltiges  $\text{MnO}_2$  ab, das in Flocken in der Flüssigkeit schwimmt und nur zum kleinsten Theile die Spirale überzieht. Ein hoher Mangangehalt beeinträchtigt die Elektrolyse. In diesem Falle wird die Lösung der Sulfate von Ni, Co und Mn (siehe oben) in eine Druckflasche von ca.  $\frac{1}{2}$  Liter Inhalt gespült, mit Ammoniak neutralisirt, 30 ccm einer durch Neutralisiren von Essigsäure mit Ammoniak hergestellten Ammoniumacetatlösung und 20 ccm 50 %ige Essigsäure zugesetzt, zu 300—400 ccm verdünnt, 1 bis 2 Stunden hindurch  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet, der Verschluss verschraubt, die Flasche in ein kaltes Wasserbad gestellt und dieses innerhalb einer Stunde zum Sieden erhitzt. Ni und Co scheiden sich als schwarze Schwefelmetalle, z. Th. fest an der Flaschenwandung haftend, ab. Man lässt die Flasche im Kochtopfe auf ca. 50° C. abkühlen, nimmt sie heraus, öffnet den Verschluss, bringt die S-Metalle auf ein Filter, wäscht mit Wasser aus, dem etwas Essigsäure und  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser zugesetzt worden ist, spült die S-Metalle vom Filter in eine Porzellanschale und verdampft das Wasser. Das Filter wird verascht und die Asche in die Schale gebracht, in der man jetzt (nach dem Bedecken mit einem Uhrglase) NiS und CoS durch starke  $\text{HNO}_3$  mit kleinen Zusätzen von Salzsäure durch Erwärmen löst. Die in der Flasche gebliebene Menge der S-Metalle löst man ebenfalls in heissem Königswasser, bringt die Lösung in die Schale, setzt einen Ueberschuss von 50 %iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu, dampft ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt die Lösung von dem abgeschiedenen, blassgelben Schwefel ab, übersättigt sie stark mit Ammoniak, setzt reichlich (siehe oben)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  hinzu und fällt jetzt Ni und Co elektrolytisch mit Benutzung des Cylinders, des Konus, der Schale oder des Tiegels (siehe „elektrolytische Kupferbestimmung“). Je nach der Intensität des Stromes wird die Lösung, wenn mehrere decg bis 2 g Ni + Co auszufallen sind, nach 6—12 Stunden dadurch auf etwa noch in der Lösung befindliches Metall geprüft, dass man 1—2 ccm mit der Pipette herausnimmt, einige ccm  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser hinzusetzt und im Reagensglase erhitzt; wenn hierbei keine gelbliche oder bräunliche Färbung auftritt, ist die Ausfällung beendet. (Beson-

<sup>1)</sup> Verfahren von Fresenius und Bergmann.

ders zu beachten ist, dass geringe Mengen von Nitraten oder Chloriden in der Lösung die vollständige Ausfällung durch den Strom sehr erheblich verzögern.) Das Auswaschen geschieht ohne Stromunterbrechung. Man spült die Kathode wiederholt mit reinem Wasser, zuletzt mit absol. Alkohol ab, trocknet Schale bezw. Tiegel auf dem kochenden Wasserbade, den Cylinder bezw. den Konus über einer erhitzten Schale und wägt nach einer halben Stunde. (Verfasser hält die vielfach empfohlene Benutzung von Aether zum Trocknen von elektrolytischen Metallniederschlägen für ganz überflüssig, zumal Aether ein Sauerstoffüberträger ist.) Elektrolytisch gefälltes Nickel ist metallisch rein und besitzt eine gelblich-graue Farbe; Kobalt ist dunkler grau und enthält nach Cl. Winkler<sup>1)</sup> stets etwas Sauerstoff, und zwar bis zu 1,88% der ganzen Kobaltmenge als  $\text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Genauigkeit der technischen Bestimmung wird hierdurch nicht nennenswerth beeinträchtigt.

Bei der schnellen elektrolytischen Abscheidung von Nickel und Kobalt durch einen Strom von 1—1,5 Ampère erwärmt sich die Lösung stark und verliert viel Ammoniak; um dies zu verhindern, kühlt man z. B. den als Kathode dienenden Tiegel durch Einstellen in eine z. Th. mit Wasser gefüllte Platinschale.

Vor der Einführung der Elektrolyse fällte man Ni und Co allgemein aus der Lösung der S-Metalle durch Uebersättigen mit reinem Aetznatron, Erhitzen und Zusatz von Chlor- oder Bromwasser als Hydrate der Sesquioxide ( $\text{Ni}(\text{OH})_3$  und  $\text{Co}(\text{OH})_3$ ), wusch den auf einem aschenfreien Filter gesammelten Niederschlag anhaltend mit heissem Wasser aus, trocknete ihn, veraschte das Filter in einem kleinen und ausschliesslich hierzu benutzten Platintiegel und reducirte darin die Oxide durch fortgesetztes und starkes Glühen im H-Strome. Wegen des unvermeidlichen Alkalirückhaltes musste das schwammige Metall mit heissem Wasser extrahirt und dann im Luftbade getrocknet werden. Wo elektrolytische Einrichtungen fehlen, ist diese Methode auch jetzt noch durchaus angebracht. —

Besonders langwierig ist die genaue Ni- und Co-Bestimmung in eisenreichen Substanzen, weil der Niederschlag von basischem Ferriacetat (bezw. Sulfat) selbst aus stark verdünnter Lösung erhebliche Mengen von Ni und Co mitreisst und sich erst nach 4—5 maliger Fällung (z. B. bei der Analyse von Nickelstahl) fast frei davon abscheidet. Dieser grosse Uebelstand ist durch die Aethermethode

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1894: „Die Atomgewichte von Nickel und Kobalt“.

von J. Rothe<sup>1)</sup> (stellvertret. Vorsteher der Kgl. chemisch-technischen Versuchsanstalt zu Berlin) vom Jahre 1892 vollständig beseitigt! Das Verfahren (siehe „Eisen“ S. 10 u. f.) verlangt das Vorhandensein des Fe als  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  in konzentrierter salzsaurer Lösung. Man dampft das Filtrat vom  $\text{H}_2\text{S}$ -Niederschlage ein, oxydirt mit  $\text{HNO}_3$ , dampft auf dem Wasserbade ab, wiederholt dies mit 30—50 ccm Salzsäure, bringt die dickflüssige Lösung in den Rothe'schen Schüttelapparat (neuerdings ein Doppelscheidetrichter, dessen untere Kugel seitlich tubulirt ist) und spült 3 mal mit kleinen Portionen reiner Salzsäure vom spec. Gew. 1,1 (20% ige) nach. Bei hohem Eisengehalte der Substanz (z. B. nickelarmer Pyrit oder Magnetkies) setzt man darauf für je 1 g vermuthetes Fe 6 ccm mit Aether (durch Schütteln unter Abkühlung) gesättigter, rauchender Salzsäure hinzu; bei mässigem Eisengehalte ist dieser Zusatz nicht nöthig. Dann lässt man 75—100 ccm alkoholfreien Aether einfließen, kühlt den Apparat unter der Wasserleitung ab, schüttelt ihn kräftig und überlässt ihn 5 Minuten der Ruhe. Alles Eisen (bis auf 1—2 mg) geht in den Aether, Ni, Mn, Al und fast alles Co in die wässrigsalzsaure Lösung. Durch wiederholtes Ausschütteln der nach dem Ablassen der wässrigsalzsauren Lösung in der oberen Kugel verbliebenen Aether- $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ -Lösung mit je 10 ccm der mit Aether gesättigten Salzsäure von 1,1 spec. Gew. lässt sich alles Kobalt in kurzer Zeit daraus entfernen. Zuletzt schüttelt man die in der unteren Kugel befindliche wässrigsalzsaure Lösung zur Entfernung des geringen Eisenchloridrückhaltes mit 75—100 ccm Aether aus, lässt sie in eine flache Porzellanschale (15 cm Durchmesser) fließen, setzt einen Ueberschuss von 50% iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu, bedeckt, erwärmt zur Verflüchtigung des gelösten Aethers gelinde ( $\frac{1}{4}$  Stunde) auf dem Wasserbade, dampft ab, wiederholt dies mit Zusatz einiger ccm Wasser, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, versetzt die Lösung mit viel Ammoniak und Ammoniumsulfat und elektrolysirt (siehe oben). Wenn viel Mangan, Aluminium, Magnesium, auch etwas Zink in der Substanz enthalten ist, fällt man zweckmässig die Thonerde durch Na-Acetat und Kochen, aus dem mit Ammoniumacetat und Essigsäure versetzten Filtrate Ni und Co als S-Metalle in der Druckflasche (siehe oben), löst etwa mitgefallenes Zn S durch Behandeln der S-Metalle mit heisser, verdünnter und mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser versetzter Salzsäure, löst das reine Ni S und Co S in Königswasser, dampft die Lösung mit überschüssiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab und elektrolysirt schliesslich. Nach einem älteren, von Mackintosh<sup>2)</sup> empfohlenen und

<sup>1)</sup> Mitthlg. der Kgl. techn. Versuchsanstalten 1892 (10), S. 132. — Chemiker-Ztg. 1892 R. S. 277. Mitthlg. des Ver. z. Beförd. des Gewerbflusses 1893 (Aprilheft).

<sup>2)</sup> Ztschr. f. analyt. Chemie 1888, S. 508.

für technische Zwecke hinreichend genauen Verfahren bestimmt man Ni und Co in armen und eisenreichen Substanzen (Magnetkiesen etc.), indem man das salzsaure Filtrat vom  $H_2S$ -Niederschlage mit Ammoniak schwach übersättigt, reichlich  $(NH_4)_2S$  zusetzt, erwärmt und dann mit einem grossen Ueberschusse von 5%iger Salzsäure einige Zeit digerirt; FeS, ZnS, MnS,  $Al_2O_3$  und Spuren von NiS und CoS gehen in Lösung. Der mit schwach salzsaurem  $H_2S$ -Wasser ausgewaschene Niederschlag (NiS, CoS, wenig FeS) wird in Königswasser gelöst, die Lösung mit  $H_2SO_4$  abgedampft, bis Dämpfe von  $H_2SO_4$  entweichen, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, Ammoniak zugesetzt und Ni + Co elektrolytisch abgeschieden. In Erzen mit hohem Mangangehalte bestimmt W. Witter<sup>1)</sup> Ni und Co in folgender Weise: Fe und Al werden wie gewöhnlich als basische Acetate gefällt, aus den vereinigten Filtraten Ni, Co und Mn durch Natron und Bromwasser in der Wärme niedergeschlagen, gelöst und die Lösung elektrolytisch. Nachdem (nach mehreren Stunden) das meiste Ni und Co ausgefällt ist, wird der Konus abgespült, getrocknet und gewogen. Die Flüssigkeit im Becherglase wird mit Zusatz von Salzsäure erwärmt, bis sich alles Mangandioxydhydrat gelöst hat, dann ammoniakalisch gemacht,  $(NH_4)_2S$  zugesetzt, wieder erwärmt, mit 5%iger Salzsäure angesäuert (wobei alles MnS in Lösung geht), filtrirt u. s. w. wie oben. Man erhält so alles von Mangandioxyd zurückgehaltene Ni und Co, das demselben selbst bei sehr lange fortgesetzter Elektrolyse nicht vollständig entzogen werden kann.

## II. Trennung von Nickel und Kobalt.

### 1. Durch Kaliumnitrit (nach Fischer und Stromeyer).

Man löst das elektrolytisch gefällte Gemisch beider Metalle von der Elektrode durch heisse, verdünnte  $HNO_3$  (1 Vol. Säure v. sp. G. 1,2:3 Vol. Wasser) und dampft die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade ab. Den Rückstand nimmt man mit wenigen cem Wasser auf, setzt etwa 5 g Kaliumnitrit (in kaltgesättigter wässriger Lösung) und so viel Essigsäure hinzu, bis salpetrige Säure entweicht. Das Kobalt scheidet sich als bräunlichgelbes Kobalti-Kaliumnitrit ab; nach etwa 24 Stunden ist die Abscheidung eine vollständige. Man filtrirt alsdann und wäscht die Kobaltverbindung mit einer kaltgesättigten Lösung von  $K_2SO_4$  aus, löst sie in heisser, verdünnter Schwefelsäure, dampft die rosenrothe Lösung auf dem Wasserbade ab, spült sie in einen grossen Platintiegel, übersättigt sie stark mit Ammoniak,

1) Freundliche Privatmittheilung.

setzt reichlich  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  hinzu, fällt das Kobalt elektrolytisch und ermittelt den Nickelgehalt der Substanz aus der Differenz. Hatte man Ni + Co durch Reduktion der Sesquioxyde im Platintiegel bestimmt, so schüttet man den Metallschwamm aus, löst ihn u. s. w. und wägt den Tiegel zurück; etwas Ni und Co legirt sich bei dem starken Glühen im H-Strome oberflächlich mit dem Platin.

Diese Methode ist für alle Fälle geeignet, namentlich wenn viel Kobalt neben wenig Nickel vorhanden ist.

Aus dem Filtrate vom Kobalti-Kaliumnitrit kann man durch Erhitzen mit Salzsäure im Ueberschuss, Verdünnen, Uebersättigen mit Natron, Zusatz von Bromwasser und Erwärmen das Nickel als Trihydroxyd fällen, dieses auswaschen, trocknen und im H-Strome reduciren; oder in verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und wässriger  $\text{SO}_2$  lösen, abdampfen und das reine Ni durch Elektrolyse abscheiden.

## 2. Durch Nitroso- $\beta$ -Naphthol (nach Ilinski und von Knorre)<sup>1)</sup>.

Dieses bildet mit Nickel und Kobalt Verbindungen, von denen die Co-Verbindung,  $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})]_3\text{Co}$ , in verdünnter Salzsäure unlöslich ist. Man dampft die Lösung beider Metalle in verdünnter  $\text{HNO}_3$  mit einem kleinen Ueberschusse von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab und treibt die  $\text{HNO}_3$  vollständig aus. Den Rückstand löst man in Wasser, setzt 5 ccm gew. Salzsäure hinzu, erwärmt die Lösung und macht so lange Zusätze einer frisch bereiteten, heissen Lösung von Nitroso- $\beta$ -Naphthol<sup>2)</sup> in 50%-iger Essigsäure, bis nach dem Absetzen des Niederschlages ein erneuter Zusatz des Fällungsmittels keine Fällung mehr bewirkt. Nach mehrstündigem Digeriren in gelinder Wärme filtrirt man den sehr voluminösen Niederschlag, der aus der Kobalti-Verbindung und viel Nitroso- $\beta$ -Naphthol besteht, ab, wäscht ihn zuerst mit kalter, dann mit erwärmter 12%-iger Salzsäure und schliesslich mit heissem Wasser aus. Das Filter wird dann zusammengelegt, in einen gewogenen Platintiegel gebracht, der Deckel aufgelegt und der Tiegel durch einen Blaubrenner mit grosser Flamme erhitzt. Wenn keine brennbaren Dämpfe mehr entweichen, nimmt man den Deckel ab, legt den Tiegel schräg und äschert die schwer verbrennliche, koksartige Kohle vollständig ein, was längere Zeit ( $\frac{1}{2}$ —1 Stunde) erfordert. Wenn man hierbei für reichlichen Luftzutritt sorgt, bleibt das Co als  $\text{Co}_3\text{O}_4$  von schwarzer Farbe zurück; durch reducirende Verbrennungsgase kann eine erhebliche Bildung von Co O und sogar von metallischem Kobalt eintreten:



<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellschaft 1885, S. 699. — Ztschr. f. angew. Chemie 1893, Heft 9 (von Knorre).

<sup>2)</sup> Von C. A. F. Kahlbaum, Berlin SO., Schlesische Str., oder E. Merck, Darmstadt, zu beziehen.

Die Methode giebt vorzügliche Resultate; wegen des bedeutenden Volumens der Kobaltverbindung fällt man grössere Mengen von Kobalt besser nach der Nitritmethode 1.

**Kobaltnachweis.** Man versetzt die von  $\text{HNO}_3$  freie, salzsaure Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol, erwärmt, setzt frisch bereitete Nitroso- $\beta$ -Naphthollösung hinzu und kocht, wodurch sich dann das schön purpurrothe Kobalti-Nitroso- $\beta$ -Naphthol abscheidet; ganz geringe Spuren fallen erst nach einigem Stehen aus. Etwa ausgeschiedenes, braunes Nitroso- $\beta$ -Naphthol kann durch Erwärmen in 50 %-iger Essigsäure gelöst werden.

**Nickelnachweis.** Man versetzt die ammoniakalische,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthaltende nickelhaltige Kobaltlösung mit etwas unterchlorigsaurem Natrium und erwärmt, wodurch sich das Co schnell oxydirt und dann in der dunkelrothgelben Lösung hauptsächlich als Luteo-Salz enthalten ist. Wird die abgekühlte und verdünnte Lösung mit etwas Kalilauge versetzt, so trübt sie sich bei Gegenwart von Nickel durch Abscheidung von Nickeloxydulhydrat.

### Spezielle Methoden.

**1. Für Erze etc.** Arsen- und antimonhaltige Erze und Speisen löst man in der Wärme in  $\text{HNO}_3$ , Königswasser oder (nach Hampe) in  $\text{HNO}_3$  und Weinsäure; der Zusatz von Weinsäure (Hampe nimmt für 1 g Speise etc. 30 ccm gew.  $\text{HNO}_3$  und 10 g Weinsäure!) empfiehlt sich besonders, wenn eine vollständige Analyse der Substanz ausgeführt werden soll. Für die gewöhnlich vorzunehmende Bestimmung von Cu, Ni und Co empfiehlt sich, die Substanz zuerst zu rösten, das Röstgut in Königswasser zu lösen, die Lösung einzukochen, den Rückstand mit Salzsäure zu erwärmen, nach dem Verdünnen mit Wasser längere Zeit  $\text{H}_2\text{S}$  einzuleiten und das Filtrat vom  $\text{H}_2\text{S}$ -Niederschlag nach I weiter zu behandeln. Bei einem höheren Eisengehalte der Substanz wende man die Rothe'sche Methode an.

Nickelhaltige Pyrite, Magnetkiese und Nickelsteine werden ebenfalls am besten zuerst geröstet, das feingepulverte Röstgut in Königswasser gelöst u. s. w. wie oben.

Garnierit und ähnliche Silikate werden entweder durch Schmelzen mit dem 3—4fachen Gewicht Kalium-Natriumkarbonat und etwas Salpeter, oder mit dem 6fachen Gewichte  $\text{KHSO}_4$  im Platintiegel aufgeschlossen. Die alkalische Schmelze weicht man mit Wasser auf, dampft mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne, macht die  $\text{SiO}_2$  unlöslich, fällt aus dem salzsauren Filtrate zunächst das Cu durch  $\text{H}_2\text{S}$  und trennt im Filtrate vom Cu S Al, Fe, Mn, Cu und Mg nach den unter I beschriebenen Methoden. Die mit  $\text{KHSO}_4$  und etwas Salpeter erhaltene

Schmelze behandelt man mit Wasser und etwas Salzsäure, filtrirt die  $\text{Si O}_2$  ab, fällt im Filtrat das Cu durch  $\text{H}_2\text{S}$  u. s. w. wie oben. Sehr fein geriebener Garnierit kann auch durch Kochen mit Salzsäure, Königswasser oder 50 %-iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zerlegt werden. Man kocht die schwefelsaure oder mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzte Lösung bis zum beginnenden Entweichen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Dämpfen ein, behandelt die erkaltete Masse mit Wasser, filtrirt, fällt aus dem Filtrate das Cu u. s. w.

Betriebsprobe: Das schwefelsaure Filtrat vom Cu S-Niederschlage wird gekocht, zuletzt unter Zusatz einiger Tropfen Bromwasser, abgekühlt, in ein Becherglas gebracht, mit Ammoniak stark übersättigt (wenn nöthig auch noch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zugesetzt) und Ni + Co auf dem Konus elektrolytisch niedergeschlagen. Die reichlich vorhandene Thonerde und Magnesia, auch das Mangan stören hierbei nicht; wenn reichlich Eisen vorhanden ist, kann etwas Eisen metallisch in das Nickel und Kobalt gehen. Man prüft hinterher die salpetersaure Lösung von Ni und Co durch Uebersättigen mit Ammoniak, filtrirt etwa abgedehntes Eisenhydroxyd ab, wägt es als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und bringt die berechnete Menge Eisen ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 0,7 = \text{Eisen}$ ) in Abzug.

Garnierit enthält: 9—17% Ni O (inkl. Co O), 41—46%  $\text{Si O}_2$ , 5—14%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1—7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6—9% Mg O und 8—16%  $\text{H}_2\text{O}$  (Schnabel, Metallhüttenkunde, Bd. II).

Nickelkupfersteine. a) Man löst 1—2 g Substanz in Königswasser, kocht ein, erwärmt den Rückstand mit Salzsäure, setzt Wasser hinzu, kocht, fällt das Cu durch Natriumthiosulfat und führt das Cu S durch Rösten im Porzellantiegel in CuO über (siehe S. 199). Aus dem Filtrate vom Cu S wird die  $\text{SO}_2$  fortgekocht, das Ferrisalz oxydirt, die erkaltete Lösung mit NaHO neutralisirt, Natriumacetat zugesetzt u. s. w., wie unter I beschrieben. Wenn der Stein bleihaltig ist, dampft man die Lösung in Königswasser mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt das  $\text{Pb SO}_4$  ab, kocht das Filtrat, setzt  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  hinzu u. s. w. wie oben.

b) Man röstet 1—2 g, löst das Röstgut in Königswasser, dampft die Lösung ab und wiederholt dies mit Salzsäure (20—40 ccm), bringt die concentrirte Lösung in den Rothe'schen Schüttelapparat (siehe I), fällt aus der mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingedampften Lösung (von Cu, Ni, Co, Mn) das Kupfer elektrolytisch, dampft die entkupferte Lösung zur Austreibung der  $\text{HNO}_3$  ab, nimmt mit Wasser auf, übersättigt mit Ammoniak und fällt Ni + Co auf dem Konus. Etwa vorhandenes Zink wird aus der entkupferten Lösung nach dem Neutralisiren mit Ammoniak (schwach mineralisauer zu machen) und dem Verdünnen durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  als Zn S gefällt. Kleine Mengen von Blei finden sich bei Cu, Ni und Co und werden beim Eindampfen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeschieden;

wenn der Pb-Gehalt mehr als einige Zehntelprocente beträgt, fällt man besser Cu und Pb zusammen aus der salzsauren, verdünnten Lösung durch  $H_2S$ , trennt die S-Metalle in bekannter Weise (Pb als  $PbSO_4$  bestimmt, das Cu elektrolytisch als Metall), kocht aus dem Filtrate von den S-Metallen den  $H_2S$  fort, oxydirt, dampft ein und schüttelt die konzentrierte Lösung mit Aether aus.

Schlacken (z. B. nickelhaltige Kupferraffinirschlacken etc.) zerlegt man durch Königswasser, dampft ab, behandelt das Filtrat von der  $SiO_2$  mit  $H_2S$ , filtrirt, oxydirt durch  $HNO_3$  nach dem Fortkochen des  $H_2S$ , neutralisirt mit  $NaHO$ , fällt Fe und Al in gewöhnlicher Weise, fällt aus dem Filtrate durch  $NaHO$  und Brom die Trihydroxyde von Ni und Co, löst dieselben und bestimmt die Metalle durch Elektrolyse bei Gegenwart von Mangan.

Smalte. 1 g des feinen Pulvers wird in der Platinschale mit 5 ccm 50 %-iger  $H_2SO_4$  verrührt, etwa 20 ccm Flusssäure zugesetzt, 1 Stunde gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, dann abgedampft und bis zum Entweichen von  $H_2SO_4$ -Dämpfen über dem Finkener-Thurme (Fig. 75 S. 235) erhitzt. Der erkaltete Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, etwa abgeschiedenes  $PbSO_4$  abfiltrirt und in das Filtrat  $H_2S$  eingeleitet, wobei As, Cu, Bi ausfallen können. Nach dem Fortkochen des  $H_2S$  wird das Fe im Filtrate durch  $HNO_3$  oxydirt und späterhin als basisches Acetat zusammen mit der Thonerde abgeschieden, aus dem Filtrate hiervon Co (Ni und Mn) durch  $NaHO$  und Bromwasser gefällt, die Oxyde ausgewaschen, in verdünnter  $H_2SO_4$  und  $SO_2$  gelöst, nach dem Abdampfen u. s. w. Co und Ni elektrolytisch gefällt, die Flocken von  $MnO_2$ -Hydrat auf einem Filter gesammelt, getrocknet, das Filter verascht und das stark geglühte  $Mn_3O_4$  gewogen. Co und Ni werden vom Konus gelöst und nach Methode 1 mittelst Kaliumnitrit getrennt u. s. w.

Schwefel bestimmt man in Erzen, Steinen und Speisen nach dem Verfahren von Hampe (siehe S. 213).

**2. Für Handelsnickel.** Das Metall kommt als gefritteter Metallschwamm (in kleinen Würfeln und in schweren Cylindern von ca. 50 mm Durchmesser und 30 mm Höhe), ferner im geschmolzenen Zustande (in Form von Anodenplatten und von Granalien) in den Handel.

Der Gehalt an Verunreinigungen (Fe, As, S, Si, C bez. Kohle) pflegt unter 1 % zu betragen; Kobalt findet sich immer vor (meist ca. 1 %, häufig bedeutend höher, Mangan gelangt durch das Raffinirverfahren (von Krupp in Berndorf, Basse & Selve in Altena, Henry Wiggin in Birmingham) in das Metall und ist kaum als Verunreinigung zu bezeichnen. Spuren von Magnesium (ca. 0,1 %) sind in dem nach dem Patente Fleitmann hergestellten, geschmolzenen Nickel enthalten. Zinn

wird selten angetroffen; W. Witter<sup>1)</sup> fand grössere Zinngehalte in japanischem Würfelnickel. Geschmolzenes Nickel kann bis zu mehreren Procenten Kohlenstoff und etwas Silicium enthalten, in dem gefritteten Metall scheint der C überwiegend nichtgebunden enthalten zu sein. Von der Reduktion des NiO durch Mehl etc. herrührend fanden sich im Würfelnickel geringe Mengen von CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Alkalien und Sand.

Nickelkupfer mit bis zu 30% Kupfer, in der Farbe nicht von Nickel zu unterscheiden, wird von einigen Werken (für die Neusilberfabriken) hergestellt und in Granalien in den Handel gebracht.

Analyse. Von Würfelnickel und dem englischen Nickel in Cylinderform schlägt man mit einem scharfen Meissel kleine Stücke ab; Granalien verwendet man als solche oder theilt sie mit dem Meissel, von Anodenplatten entnimmt man Bohrspähne. Durch Auflösen von ca. 1 g Substanz in HNO<sub>3</sub> im grossen Reagensglase, Verdünnen mit Wasser und Kochen prüft man auf einen etwaigen Zinngehalt; wenn solches vorhanden ist, löst man 5 g Metall in 40 ccm HNO<sub>3</sub> (spec. Gew. 1,4) in der Schale, verfährt wie bei der Bronzeanalyse (S. 237 u. f.), glüht die SnO<sub>2</sub> im Platintiegel und behandelt sie zur Verflüchtigung von etwa beigemischter SiO<sub>2</sub> nach dem Wägen mit etwas Flusssäure und 1 Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Das Filtrat von der Metazinnsäure dampft man mit überschüssiger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ab u. s. w. wie nachstehend. Von in HNO<sub>3</sub> nahezu klar löslichem Metall wägt man 10 g ab, übergiesst in einer bedeckten Porzellanschale mit 70 ccm HNO<sub>3</sub> (vom spec. Gew. 1,4) und 10 ccm Wasser, erwärmt auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung, setzt 40 ccm 50%-ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzu, dampft ab und erhitzt schliesslich über dem Finkenerthurme (S. 235) oder auf dem Sandbade bis zum beginnenden Entweichen von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Dämpfen. Der erkaltete Rückstand wird mit 150 ccm Wasser unter Umrühren auf dem kochenden Wasserbade gelöst und die Kieselsäure (Sand, etwas Kohle) abfiltrirt. [Geschmolzenes Nickel enthält Silicium. Wenn das Metall viel Kupfer enthält, wird dasselbe aus der Sulfatlösung nach Zusatz von etwas HNO<sub>3</sub> (z. B. in der Classen'schen Schale) elektrolytisch ausgefällt (siehe „elektrolytische Cu-Bestimmung“ S. 185 u. f.)] Das Filter mit der Kieselsäure wird in einem gewogenen Platintiegel verascht, die gewogene SiO<sub>2</sub> mit Flusssäure und 1 Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erst längere Zeit mässig erwärmt (Sand löst sich sehr langsam), abgedampft, die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verjagt, geglüht und der meist aus wenig Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestehende Rückstand gewogen. Man leitet in die warme Sulfatlösung längere Zeit H<sub>2</sub>S und fällt dadurch das Cu als CuS, löst dasselbe in HNO<sub>3</sub> (siehe „Kupfer“), fällt das Cu elektrolytisch und setzt die Elektrolyse etwas länger, als zur Cu-Fällung nöthig,

<sup>1)</sup> Freundliche Privatmittheilung.

fort, um vorhandenes Arsen nachzuweisen. Handelt es sich nur um einige mg Cu, so führt man das Cu S durch Rösten im Porzellantiegel in Cu O über und wägt dieses. Wenn sich Arsen nachweisen lässt, bringt man das aus 10 oder 20 g Metall erhaltene  $\text{HNO}_3$ -freie Sulfat in einen Kolben, setzt 5–10 g  $\text{Fe SO}_4 + \text{aq}$ , viel reine und rauchende Salzsäure hinzu und destillirt das Arsen als  $\text{As Cl}_3$  ab (siehe „Arsen“). Das Filtrat vom Cu S wird eingedampft, dadurch der  $\text{H}_2 \text{S}$  entfernt, abgekühlt und im Messkolben zu 500 ccm aufgefüllt. Aus 100 ccm hiervon (2 g Substanz entsprechend) fällt man Ni + Co elektrolytisch auf dem Konus (siehe I), wägt beide Metalle, bestimmt das Co als  $\text{Co}_3 \text{O}_4$  nach der Methode von Ilinski und von Knorre (siehe II), filtrirt die von Ni und Co befreite Lösung und fällt etwa vorhandenes Mg durch Zusatz einiger Tropfen wässriger Phosphorsäure. Zur Bestimmung von Eisen und Mangan werden die übriggebliebenen 400 ccm Lösung (8 g Substanz entsprechend) in einem Becherglase mit 1–2 Liter Wasser verdünnt, die Flüssigkeit in einem Kochtopfe angewärmt, stark mit Ammoniak übersättigt, die geklärte Lösung nach einigen Stunden abgehebert und der Niederschlag auf einem eisenfreien Filter gesammelt und kurze Zeit ausgewaschen. Man löst ihn in heisser schwacher Salzsäure, verdünnt die Lösung stark und fällt nochmals mit Ammoniak, löst wieder in Salzsäure, übersättigt die verdünnte Lösung in einer Porzellanschale stark mit Ammoniak, erwärmt, filtrirt, wäscht aus, trocknet das Filter, verascht es in einem gewogenen Porzellantiegel, glüht stark bei gutem Luftzutritte und wägt das Gemisch von  $\text{Fe}_2 \text{O}_3$  und  $\text{Mn}_3 \text{O}_4$ . Die Oxyde werden dann in Salzsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit einigen Tropfen Salzsäure und Wasser aufgenommen, in eine Porzellanschale gespült, auf ca.  $70^\circ$  erhitzt, KJ zugesetzt, umgerührt, abgekühlt und das freie Jod bei Gegenwart von Stärkelösung mit einer gestellten Lösung von Natriumthiosulfat<sup>1)</sup> titirt. Das so ermittelte  $\text{Fe}_2 \text{O}_3$  wird in Abzug gebracht, der Rest ist  $\text{Mn}_3 \text{O}_4$ . Wenn reichlich Fe und Mn vorhanden ist, trennt man beide in der bekannten Weise durch Natriumacetat, fällt aus dem Filtrate das Mn als Dioxyd oder Mn S, löst den Fe-Niederschlag nochmals in Salzsäure, fällt durch Ammoniak und wägt schliesslich das  $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ . Das Mangan wird als  $\text{Mn}_3 \text{O}_4$  oder als Mn S gewogen.

Schwefelbestimmung. Man löst 10 g in reiner  $\text{HNO}_3$ , dampft den Säureüberschuss ab, dampft 2mal mit je 100 ccm reiner Salzsäure

<sup>1)</sup> Man kann das  $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$  auch mit Zinnchlorür u. s. w. titiren, oder die Lösung mit  $\text{H}_2 \text{SO}_4$  abdampfen, mit etwas Wasser verdünnen, mit Zink reduciren und das Ferrosulfat mit Kaliumpermanganat titiren (siehe „Eisen“).

zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf, filtrirt, verdünnt zu etwa 300 ccm und fällt mit  $BaCl_2$ .

**Kohlenstoffbestimmung.** Die beim Auflösen von 10 g Würfelnickel in  $HNO_3$  zurückbleibende Kohle (nebst Sand) wird auf einem Asbestfilter gesammelt, ausgewaschen, das Filter auf ein Porzellanschiffchen gebracht, getrocknet, der C im Porzellanrohre verbrannt und die entstandene  $CO_2$  im Kaliapparate aufgefangen.  $CO_2 \times \frac{3}{11} = \text{Kohlenstoff}$ . Wegen des geringen Gehaltes wird diese Bestimmung selten ausgeführt.

Geschmolzenes Nickel (Anodenplatten, Granalien) kann mehrere Procente Kohlenstoff enthalten. 3 g möglichst feine Spähne oder Körnchen werden in einem Becherglase mit einer konzentrirten Lösung von Kupferammoniumchlorid (150 g!) 24—48 Stunden, bez. bis zur vollständigen Auflösung des Nickels auf dem kochenden Wasserbade erwärmt, der Rückstand auf ein Asbestfilter gebracht, ausgewaschen u. s. w. wie oben. Das Nickel scheint nur graphitischen Kohlenstoff zu enthalten. Die Bestimmung der im Würfelnickel vorkommenden geringen Mengen von Thonerde, Kalk und Alkalien bietet keine Schwierigkeiten, ist aber sehr zeitraubend und wird deshalb bei technischen Untersuchungen nicht ausgeführt.

**3. Für metallisches Kobalt.** Das Metall kommt in Würfeln in den Handel und enthält nur geringe Mengen von Verunreinigungen (Ni, Fe, Cu, Kohle, Sand); es besitzt keine technische Bedeutung und wird wegen seines hohen Preises auch nicht zur Herstellung von Legirungen verwendet.

**Analysen von Handelsnickel** (vom Verf.).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	
Ni	97,08	98,21	98,58	96,86	97,48	95,17	92,58	
Co	0,89	1,19	0,75	1,26	1,05	1,71	0,94	
Cu	0,15	0,07	0,10	0,06	0,06	1,13	3,77	
Mn	—	—	—	—	—	0,91	1,49	
Fe	1,22	0,25	0,24	1,05	0,79	0,58	0,31	
Sb	—	—	—	—	—	—	0,04	
As	—	—	—	—	—	Spur	Spur	
Pb	—	—	—	0,40	—	—	—	
S	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	
C	0,02	Spur	Spur	0,09	Spur	0,22	0,18	
Si	—	—	0,26	—	—	—	—	
Si O <sub>2</sub>	0,35	0,24	—	0,10	0,38	0,16	0,39	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12	} Spuren	—	} Spuren	0,22	0,03	0,14	
Ca O und Alkalien	Spuren		—		Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
P	—		—		—	—	—	—
	99,83%	99,96%	99,93%	99,82%	99,98%	99,91%	99,89%	

I und II deutsches Würfelnickel, III Granalien von Königswarter & Ebell, Linden vor Hannover, IV englisches Würfelnickel, V Nickel von Landore, Cylinder-Form, VI und VII unbek. Herkunft.

**Nickelfabrikate** von Basse & Selve, Altena (1890)

enthalten ausser Nickel und Kobalt:

	Draht	Blech	Münzplättchen	Würfelnickel
Mn	1,34	1,58	2,21	2,80
Fe	1,10	1,37	0,80	0,81
Cu	0,37	0,14	0,17	0,52
	2,81%	3,09%	3,18%	4,13%

**4. Für Nickellegirungen.** Es handelt sich hauptsächlich um Legirungen mit Kupfer (Münzlegirungen, z. B. deutsche, mit 75% Cu und 25% Ni; Legirung für Geschossmäntel, ca. 80% Cu und 20% Ni) und solche mit Kupfer und Zink (Neusilber oder Argentan, Alpaccaneusilber, Nickelin etc.).

Man löst 1 g Späne in 10—15 ccm  $\text{HNO}_3$  (1,2 spec. Gew.) in einer bedeckten Porzellanschale auf dem Wasserbade, dampft die Lösung mit 5 ccm 50%-iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab, bringt etwa abgeschiedenes Bleisulfat (aus dem Handelszink stammend) auf ein Filter und fällt aus dem mit etwas  $\text{HNO}_3$  versetzten Filtrate hiervon das Cu im Tiegel oder der Schale elektrolytisch (siehe „Kupfer“ S. 193 u. f.). (Wenn man das Cu durch  $\text{H}_2\text{S}$  als Cu S fällen will, verdünnt man das Filtrat vom  $\text{PbSO}_4$  zu ca. 300 ccm und setzt 30—50 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,124) hinzu, um Mitfällen von Zn S zu vermeiden. Hat man diesen Zusatz unterlassen, so wäscht man den Cu S-Niederschlag zuerst mit Salzsäure aus, der etwas  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser zugesetzt ist, und dann mit stark verdünntem  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser, das mit 1 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert ist. Das Filtrat wird abgedampft, die zurückbleibende Sulfatlösung etwas verdünnt, mit Ammoniak beinahe neutralisirt, zu 4—500 ccm verdünnt und zur Ausfällung des Zn als Zn S längere Zeit (1—2 Stunden)  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet.) Die vollständig entkupferte Lösung aus dem Tiegel oder der Schale wird bis zum beginnenden Fortrauchen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgedampft und dadurch alle  $\text{HNO}_3$  ausgetrieben; den erkalteten Rückstand nimmt man mit etwa 100 ccm Wasser auf, neutralisirt nach Zusatz eines Streifens Kongorothpapier bis zur ganz schwach sauren Reaktion der Flüssigkeit, verdünnt stark und fällt das Zn durch  $\text{H}_2\text{S}$  (siehe „Zink“). Das Zn S wird nach 12 Stunden abfiltrirt und mit verdünntem  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser ausgewaschen, in dem einige g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gelöst sind. Man bringt das Filtrat in eine Porzellanschale, setzt 5 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu (um Abscheidung von Ni S beim Eindampfen zu vermeiden), dampft bis zu etwa 100 ccm Vol. ab, bringt die abgekühlte Flüssigkeit in ein etwa 200 ccm

fassendes Becherglas, setzt 50 ccm starkes Ammoniak hinzu, kühlt ab und fällt Ni + Co auf dem Konus. Eisen und Mangan scheiden sich hierbei ab, werden aus der von Ni und Co befreiten Lösung abfiltrirt und, wie unter „Nickelanalyse“ beschrieben, getrennt und bestimmt. An der Anode haftendes Mangandioxydhydrat wird mit dem Gummwischer losgerieben. Eine Trennung von Nickel und Kobalt ist nicht nothwendig.

**Kupfernickel- und Neusilber-Analysen (vom Verf.).**

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Cu	79,68	58,02	60,01	61,60	65,78	62,09	70,94
Ni + Co	20,02	24,91	22,69	17,00	11,43	7,47	4,99
Zn	—	16,68	16,62	20,94	22,19	29,61	23,63
Mn	0,24	—	—	0,18	—	—	—
Fe	0,05	0,25	0,48	0,10	0,26	0,25	0,21
Pb	—	0,11	0,16	0,20	0,24	0,53	0,24
	99,99%	99,97%	99,96%	100,02%	99,90%	99,95%	100,01%

I Kupfernickellegirung zu Geschosshülsen, II und III Alpaccaeusilber von Krupp in Berndorf, IV—VII Prima-, Sekunda-, Tertia- und Quarta-Neusilber. V—VII für Versilberung (Alfévide) bestimmt.

In Neusilber und ähnlichen Legirungen findet sich manchmal auch etwas Zinn (zur Verbesserung der Metallfarbe zugesetzt), das sich beim Auflösen der Substanz, Verdünnen der Lösung und Kochen zu erkennen giebt. Man bestimmt es wie in einer Bronze (siehe S. 238). Kupfernickellegirungen für Maschinentheile enthalten nicht selten einige Procente Aluminium; bei der Analyse scheidet man zuerst das Cu elektrolytisch ab, dann das Ni aus der stark mit Ammoniak übersättigten, vorher von HNO<sub>3</sub> befreiten Lösung ebenfalls auf elektrolytischem Wege, neutralisirt dann die durch Thonerdehydrat getrübe Lösung mit Essigsäure, verdünnt, kocht, filtrirt ab, wäscht aus, glüht und wägt die durch etwas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verunreinigte Thonerde, schliesst sie durch Schmelzen mit dem 6 fachen Gewichte KHSO<sub>4</sub> im Platintiegel auf, löst die Schmelze in heisser, verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, reducirt das Ferrisalz durch Zink und titirt das Fe mit Kaliumpermanganat.

Alfévide und Alpaccasilber (galvanisch versilbertes Neusilber).

Zur Bestimmung des Silberüberzuges auf der Waare hängt man die gutgereinigten Gegenstände (Löffel, Gabeln etc.) in einen mit 2—3%-iger KCy-Lösung gefüllten Cylinder an Eisen- oder Platindrähten ein (die mit dem + Pol der Stromquelle verbunden sind) und fällt das Silber galvanisch auf einem als Kathode benutzten dünnen Kupferblechstreifen. Die entsilberten Gegenstände werden herausgenommen, die Lösung unter einem gutziehenden Abzuge mit Salzsäure im Ueber-

schuss versetzt (Blausäure-Entwicklung!) und zur Abscheidung das Ag als AgCl abgedampft; das Kupferblech mit dem darauf niedergeschlagenen Silber wird in  $\text{HNO}_3$  gelöst und das Silber aus der verdünnten Lösung durch einen kleinen Ueberschuss von Salzsäure gefällt. (Der Zahlenstempel auf den Fabrikaten giebt die Menge Silber in g an, welche auf 1 Dutzend der betreffenden Gegenstände aufgelegt ist.)

Abbeizen der Silberauflage durch  $\text{HNO}_3$  ist nicht möglich, weil die betreffende Neusilberlegirung immer wieder Silber aus der Lösung auf sich niederschlägt. Abschaben des Silbers mit geeigneten Instrumenten ist sehr langwierig, ergibt auch leicht ein zu niedriges Resultat, weil durch die, der Versilberung vorangehende, „Verquickung“ des nickelreicheren Neusilbers etwas von dem galvanisch niedergeschlagenen Silber ziemlich tief in die Legirung eindringt. Wenn die zu untersuchenden Gegenstände zerstört werden dürfen, kann man sie auch vollständig in  $\text{HNO}_3$  lösen u. s. w., oder im Tiegel im Kokswindofen einschmelzen, einen Barren giessen, ihn wägen, eine abgewogene Menge Bohrspäne davon in  $\text{HNO}_3$  auflösen und in der Lösung das Silber bestimmen.

**5. Für Eisen-Nickel-Legierungen** (Nickelstahl). Siehe „Eisen“ S. 78 u. f. Man bestimmt den Nickelgehalt am schnellsten und genauesten nach dem unter I. beschriebenen Rothe'schen Verfahren, das auch von Ledebur empfohlen wird.

**6. Bestimmung des Nickels auf vernickelten Eisenfabrikaten.** Man beizt den Nickelüberzug mit heisser, verdünnter  $\text{HNO}_3$  (1 Vol. v. 1,2 spec. Gew. + 1 Vol. Wasser) herunter, dampft die Lösung zur Trockne ab, wiederholt dies 2 mal mit Salzsäure, trennt Ni und Fe durch das Rothe'sche Verfahren und bestimmt das Nickel elektrolytisch.

**7. Nickelbestimmung in Bädern für galvanische Vernickelung.** Lecoeuvre<sup>1)</sup> titirt das Nickel in der schwach ammoniakalisch gemachten Lösung mit einer 10 %-igen KCy-Lösung (1 ccm = 22—23 mg Ni), deren Titer mit einer Auflösung von reinem Nickelammoniumsulfat (mit 14,93 % Nickelgehalt) gestellt worden ist. Man bringt die abgemessene Menge Nickellösung in einen Kolben, macht sie mit 5 %-igem Ammoniak schwach alkalisch und lässt unter beständigem Umschütteln so lange KCy-Lösung aus der Bürette einfließen, bis die Lösung plötzlich durchscheinend und gelblich wird. Von Nickelbädern, die gewöhnlich annähernd 10 g Ni im Liter enthalten, wendet man 100 ccm an und erreicht nach Lecoeuvre eine Genauigkeit bis auf 0,02 g pro Liter. — In längere Zeit benutzten Bädern, die durch Fe, Cu, Zn etc. verunreinigt sind, bestimmt man den Ni-Gehalt und die Verunreinigungen auf dem gewöhnlichen gewichtsanalytischen Wege.

<sup>1)</sup> Berg- u. Httm. Ztg. 1895, S. 122; Revue univers. 1894, Decbr., p. 331.

## Mangan.

Von den zahlreichen, eigentlichen Manganerzen besitzen nur die oxydischen („Braunstein“) technische Bedeutung, von diesen speciell der Pyrolusit oder Weichmanganerz,  $MnO_2$ , und der Psilomelan, Hartmanganerz, nach Rammelsberg  $RO \cdot 4 MnO_2$  (worin  $R = Mn, Ba$  und  $K_2$ ), der gewöhnlich auch noch etwas  $SiO_2$  und kleine Mengen von  $Cu, Co, Mg$  und  $Ca$  enthält. Etwa  $\frac{9}{10}$  aller Manganerze und manganhaltigen Erze werden im Eisenhüttenwesen zur Herstellung von Eisen-Mangan-Legirungen (Spiegeleisen und Ferromangan) verbraucht, während der Rest in der chemischen Industrie (Chlor- und Chlorkalkfabrikation, Manganate und Permanganate, Glasfabrikation, Firnisbereitung u. s. w.) und in minimaler Menge zur Erzeugung von Mangan-Kupfer-Legirungen Verwendung findet.

Die Bestimmung des Mangangehaltes in Manganerzen und manganhaltigen Eisenerzen ist im Abschnitte „Eisen“ (S. 12—19) ausführlich beschrieben. Als genaueste gewichtsanalytische Bestimmungsmethode ist die Bestimmung als  $MnS$  nach H. Rose zu bezeichnen; sie wird wegen ihrer Umständlichkeit nur bei der Ausführung ganzer Analysen und bei Schiedsproben angewendet. Von den unter „Eisen“ aufgeführten maassanalytischen Methoden ist die von Volhard am verbreitetsten und für die Untersuchung aller manganhaltigen Substanzen anwendbar.

Ueber Eisen-Mangan-Legirungen siehe „Eisen“ S. 71—77. Die Untersuchung der  $Mn-Cu$ -Legirungen ist S. 236 (Mangankupfer) und S. 240 (Manganbronze) beschrieben. Untersuchungsmethoden für „Braunstein“ finden sich in Bd. I, „Die Industrie des Chlors“, S. 421—426.

## Chrom.

Der in grossen Massen vorkommende Chromeisenstein (annähernd nach der Formel  $Cr_2O_3 \cdot FeO$  zusammengesetzt) bildet das Rohmaterial für die Herstellung aller Chromverbindungen und der Chrom-Eisen-Legirungen. In der Mineralsubstanz selbst ist stets mehr oder weniger  $Fe_2O_3, Al_2O_3$  und  $MgO$  enthalten; der  $Cr_2O_3$ -Gehalt des in den Handel kommenden Erzes schwankt zwischen 30 und 62 %.

Die Werthbestimmung des Erzes geschieht allgemein durch Schmelzen einer kleinen Einwage (0,35—0,5 g) des sehr feingepulverten

Materials mit Oxydations- und Flussmitteln, Auslaugen der Schmelze mit Wasser und Titration der in der Lösung enthaltenen Chromsäure. Bei fast allen älteren Methoden der Aufschliessung durch Schmelzen blieb stets ein unaufgeschlossener Rest, der nochmals in Arbeit genommen werden musste und die Bestimmung zu einer langwierigen machte. Diese Schwierigkeit ist durch die Anwendung des Natriumsuperoxyds<sup>1)</sup> (entweder allein oder mit NaHO gemischt) vollständig beseitigt. Das für alle Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- oder Cr-haltigen Substanzen anwendbare Schmelzverfahren von J. Spüller und S. Kalman ist in dem Abschnitte „Eisen“, S. 19, beschrieben; in der von überschüssigem NaO befreiten Lösung titriert man die Chromsäure nach dem Verfahren von Schwarz (siehe „Eisen“, S. 85).

J. Rothe<sup>2)</sup> schmilzt 0,5 g des sehr fein gepulverten Erzes mit dem 4fachen Gewichte einer Mischung von gleichen Theilen Salpeter und vorher entwässertem NaHO im Platintiegel, erhitzt nicht über dunkle Rothgluth und erreicht vollständige Zersetzung der Substanz.

In allen löslichen Chromaten titriert man die CrO<sub>3</sub> nach der Methode von Schwarz, indem man mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ansäuert, abgewogenes Ferro-Ammoniumsulfat im Ueberschuss zusetzt und den Ueberschuss davon mit Kaliumpermanganat zurücktitriert. Bleichromat wird nach Schwarz mit überschüssigem Mohr'schen Salz und Salzsäure innig verrieben, dann viel Wasser zugesetzt und die Lösung mit Permanganat titriert.

Chromnachweis. Beim Schmelzen der mit Soda gemischten Substanz im Platinlöffelchen (auch auf dem Blech bzw. am Platindrahte) bei hoher Temperatur und reichlichem Luftzutritte entsteht eine gelbe Chromatschmelze, die, in Wasser gelöst, nach dem Zusatze von Essigsäure mit Bleiacetatlösung einen gelben Niederschlag von Bleichromat hervorrufft. In Eisen und Stahl erkennt man selbst minimale Chromgehalte bei der Bestimmung des Mangans nach der Hampe'schen Chloratmethode an der Gelbfärbung des Filtrates vom Mangandi-oxyd.

---

<sup>1)</sup> Rein zu beziehen von Königswarter & Ebell, Linden vor Hannover, Merck in Darmstadt, Kahlbaum in Berlin u. A.

<sup>2)</sup> Freundliche Privatmittheilung.

## Wolfram.

Rohmaterialien für die Darstellung des Metalls, der Wolfram-Eisen-Legierungen und der Wolframpräparate sind nur zwei Erze, der Wolframit (Wolfram), aus isomorphen Mischungen von  $MnWO_4$  und  $FeWO_4$  bestehend, mit bis zu 76%  $WO_3$  und der Scheelit (Tungstein),  $CaWO_4$ , mit 80,5%  $WO_3$ . Beide kommen gewöhnlich als Begleiter des Zinnsteins vor.

Zur Bestimmung ihres Gehaltes an  $WO_3$  zerlegt man die sehr fein gepulverten Erze durch anhaltendes Kochen mit Königswasser oder Salpetersäure, oder man schmilzt sie mit Kalium-Natrium-Karbonat in Platintiegel, wenn sie kein Arsen (Arsenkies etc.) enthalten.

### a) Methode von Scheele.

1—2 g des sehr fein gepulverten und bei 100° getrockneten Minerals (Wolframit bezw. Scheelit) werden in einer Porzellanschale mit einem Ueberschusse von Salzsäure, der man zuletzt etwas Salpetersäure zusetzt, wiederholt zur Trockne verdampft und der Rückstand jedesmal bis auf ca. 120° C. erhitzt. Dann digerirt man mit Salzsäure und Wasser, bringt die fast immer durch  $SiO_2$  verunreinigte  $WO_3$  auf ein Filter, wäscht mit heissem Wasser aus, spritzt sie in ein Becherglas, löst sie in schwach erwärmtem Ammoniak, filtrirt durch dasselbe Filter in eine gewogene Platinschale, dampft die Ammoniumwolframatlösung ab, trocknet den Rückstand scharf und führt ihn schliesslich durch starkes Glühen in gelbe Wolframsäure über.



### b) Methode von Berzelius.

1—2 g Substanz werden mit dem 3—4fachen Gewichte  $NaKCO_3$  1—2 Stunden im Platintiegel geschmolzen, die erkaltete Schmelze mit heissem Wasser ausgelaugt, die Lösung mit  $HNO_3$  neutralisirt, die  $CO_2$  durch Erwärmen ausgetrieben, dann so lange von einer kaltgesättigten Lösung von Mercuronitrat hinzugefügt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, und schliesslich einige Tropfen Ammoniak bis zur beginnenden Bräunung des Niederschlages zugesetzt. Man lässt den Niederschlag sich absetzen, bringt ihn auf ein Filter, wäscht ihn mit Wasser aus, dem etwas von der Mercuronitratlösung zugegeben worden ist, trocknet ihn und führt ihn durch vorsichtiges Glühen im Platintiegel (unter dem Abzuge!) in  $WO_3$  über. Durch Abdampfen mit einigen cem Flusssäure

und 1 Tropfen  $H_2SO_4$  und Glühen des Rückstandes kann etwa mitgefallene  $SiO_2$  entfernt werden.

**Anmerkung.** Durch Zinnstein oder Arsenkies verunreinigte Wolframite behandelt man besser nach Methode a). Zur Bestimmung des Zinns in durch  $SnO_2$  verunreinigter  $WO_3$  schmilzt man diese nach H. Talbott mit dem 6fachen Gewichte  $KCy$   $\frac{1}{2}$  Stunde im Porzellantiegel, löst die Schmelze in heissem Wasser, sammelt und wägt das metallische Zinn und bringt die entsprechende Menge  $SnO_2$  vom Gewichte der unreinen  $WO_3$  in Abzug.

Die Methoden zur Untersuchung von metallischem Wolfram und Wolfram-Eisen-Legirungen sind unter „Eisen“ S. 86 und 87 beschrieben. Wolframbronzen, besonders die häufiger verwendeten gelben, rothen und blauen Natriumwolframbronzen, werden nach dem in den Berichten d. dtsh. chem. Gesellsch. 15, 499 beschriebenen Verfahren von J. Philipp untersucht.

## Uran.

Die besonders in der Glasfabrikation und der Porzellanmalerei verwendeten sehr werthvollen Uranpräparate (Na- und  $NH_4$ -Uranat) und das Uranylнитrat werden aus dem hauptsächlich im Erzgebirge vorkommenden Uranpfecherze (Uranoxydoxydul,  $U_3O_8$ , bis zu 80%, innig gemischt mit Pyrit, Arsenkies, Bleiglanz etc.) und in geringerer Menge aus natürlichen, wasserhaltigen Kupfer-Uran- und Calcium-Uran-Phosphaten (Kupferuranit und Kalkuranit, Uranglimmer) dargestellt.

In den Handel kommende ärmere Erze enthalten 30–60%  $U_3O_8$ , die Uransande (von Carolina, Connecticut, Colorado) nur 8 bis 18%.

### Untersuchungsmethoden.

**1. Von Heinrich Rose.** Etwa 1 g feingepulverte und bei  $100^\circ$  getrocknete Substanz wird im Kolben mit 100 ccm starker  $HNO_3$  erwärmt, die Lösung zur Trockne gedampft, dies mit 20 ccm Salzsäure wiederholt, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen, 50 ccm gesättigte wässrige  $SO_2$  zugesetzt, zur Reduktion der  $As_2O_5$  erwärmt, eingekocht und in die wieder verdünnte Lösung längere Zeit  $H_2S$  eingeleitet. Man filtrirt, übersättigt das Filtrat stark mit einer kaltgesättigten Lösung von Ammoniumkarbonat und setzt  $(NH_4)_2S$  hinzu; die noch in Lösung gewesenen Metalle (Zn, Fe, Mn, Ni, Co) scheiden sich als Schwefelmetalle ab, während alles Uran als Oxydulkarbonat gelöst bleibt. Nach dem Absetzen der S-Metalle giesst man die Lösung durch ein Filter,

wäscht den Niederschlag wiederholt durch Dekantiren mit Wasser aus, dem etwas  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ - und Ammoniumkarbonatlösung zugesetzt worden ist, bringt dann erst den Niederschlag auf das Filter und wäscht ihn vollständig aus. Das Filtrat wird einige Zeit gekocht, zur Zerstörung des  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  etwas Salzsäure zugesetzt, noch  $\frac{1}{4}$  Stunde gekocht, dann das Uranoxydul durch wenig  $\text{HNO}_3$  und Aufkochen oxydirt, alles Uran durch einen kleinen Ueberschuss von Ammoniak als Hydroxyd gefällt, der Niederschlag mit verdünnter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung ausgewaschen, getrocknet und durch Glühen im Platintiegel bei reichlichem Luftzutritt in  $\text{U}_3\text{O}_8$  oder  $(\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3)$  übergeführt, das man wägt.  $\text{U}_3\text{O}_8 \times 0,84868 = \text{Uran}$ . Man giebt den Gehalt der Erze gewöhnlich nach Procenten Uranoxyd-oxydul ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ) an.

Zur Kontrolle der Bestimmung kann das gewogene  $\text{U}_3\text{O}_8$  durch starkes Glühen im Wasserstoffstrom in  $\text{UO}_2$  (Uranoxydul) übergeführt und dieses gewogen werden.  $\text{UO}_2 \times 0,88205 = \text{Uran}$ .

**2. A. Pateras' technische Probe.** Man löst 1—5 g feingepulvertes Erz in einem geringen Ueberschusse von  $\text{HNO}_3$  (spec. Gew. 1,2) durch längeres Erhitzen auf, verdünnt, übersättigt mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung, kocht kurze Zeit, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus. Das Filtrat enthält alles Uran und nur Spuren fremder Metalle; es wird mit Salzsäure neutralisirt, die  $\text{CO}_2$  durch Kochen ausgetrieben, durch Natronlauge orangefarbiges Natriumuranat gefällt, dieses abfiltrirt, mit wenig heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Man versacht das Filter im Platintiegel, bringt das getrocknete Uranat hinzu, glüht stark, bringt den erkalteten Tiegelinhalt auf ein kleines Filter, wäscht das im Uranat enthaltene freie Natron mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt das reine Natriumuranat (Urangelb),  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ . 100 Th. entsprechen 88,6 Th.  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Anmerkungen. Nach Cl. Winkler erhält man bei der Analyse kupferreicher Erze ein etwas zu hohes Resultat, weil eine kleine Menge Kupfer in die alkalische Lösung geht.

H. Bornträger<sup>1)</sup> konstatarie, dass bei der Analyse ärmerer Erze und besonders der Uransande erhebliche Mengen von Kieselsäure (bis zu 4%) in das Natriumuranat gehen und empfiehlt, den Uranatniederschlag nach dem Glühen in Salzsäure zu lösen, von der  $\text{SiO}_2$  abzufiltriren, das Uran aus dem Filtrate durch Ammoniak zu fällen und schliesslich als  $\text{U}_3\text{O}_8$  (siehe Methode 1) zu wägen.

**3. Bestimmung des Urans in  $\text{P}_2\text{O}_5$ - und  $\text{As}_2\text{O}_5$ -haltigen Erzen nach R. Fresenius und E. Hintz<sup>2)</sup>.** „Man scheidet zunächst aus der sal-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. analyt. Chemie 1898, S. 436.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. analyt. Chemie 1895, S. 437 u. f.

petersauren, salzsauren oder Königswasserlösung die  $\text{SiO}_2$  wie üblich ab, versetzt die schwach salzsaure Lösung mit Ferrocyankalium im Ueberschuss und sättigt die Flüssigkeit mit Chlornatrium. Der sich bald absetzende Niederschlag, welcher Uran-, Kupfer- und Eisenferrocyanid enthält, wird erst durch Dekantation, dann auf dem Filter mit  $\text{NaCl}$ -enthaltendem Wasser vollständig ausgewaschen und hierauf mit verdünnter Kalilauge ohne Erwärmen behandelt. Nachdem sich die Umsetzung der Ferrocyanide vollzogen hat und die Oxyhydrate sich abgesetzt haben, giesst man die Flüssigkeit durch ein Filter ab, wäscht noch einmal mit Wasser durch Dekantation aus, bringt sie mit etwas  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_3$  enthaltendem Wasser auf das Filter und wäscht sie mit solchem ohne Unterbrechung aus, bis im anzusäuern den Filtrate Ferrocyankalium nicht mehr nachzuweisen ist.

Man behandelt alsdann die Oxyhydrate mit Salzsäure. Dieselben lösen sich, sofern die beschriebenen Operationen richtig ausgeführt wurden, vollständig. Blicke ein unlöslicher Rückstand von Ferrocyaniden, so müsste dieser nach dem Auswaschen wieder, wie oben angegeben, mit Kalilauge etc. behandelt werden.

Die Lösung der Metallchloride, welche, wenn der Niederschlag der Ferrocyanide gut ausgewaschen ist, keine Phosphorsäure und Arsensäure mehr enthält, concentrirt man, wenn nöthig, stumpft den grössten Theil der freien Säure mit Ammon ab, versetzt die noch klare Flüssigkeit mit kohlen-saurem Ammon in mässigem Ueberschuss, lässt längere Zeit stehen, filtrirt das ungelöst gebliebene Eisenhydroxyd ab, wäscht es mit etwas kohlen-saures Ammon enthaltendem Wasser aus, erhitzt das mit den Waschwassern vereinigte Filtrat, um den grössten Theil des kohlen-sauren Ammons zu entfernen, säuert mit Salzsäure an, wobei sich der beim Kochen entstandene gelbliche, flockige, einen Theil des Urans enthaltende Niederschlag wieder löst, und fällt unter Erhitzen das in der Lösung noch enthaltene Kupfer mit Schwefelwasserstoff. Das Kupfer-sulfid wurde stets frei von Uran erhalten. Die von ersterem abfiltrirte Flüssigkeit wird concentrirt, das Uran mit Ammon abgeschieden und das gefällte Uranoxyhydrat zunächst durch Glühen im unbedeckten Tiegel in Uranoxydoxydul übergeführt und als solches gewogen. Zur Kontrolle führt man dasselbe dann durch Glühen im Wasserstoffstrome in Uranoxydul über und bestimmt dessen Gewicht ebenfalls.“

Nach den mitgetheilten Belegen ist die vorstehende Methode sehr empfehlenswerth; sie eignet sich besonders für die Untersuchung der Uranglimmer (Phosphate) und Uranarsenate enthaltenden Erze.

Vanadin enthaltende Erze werden nach W. Witter<sup>1)</sup> ausschliess-

<sup>1)</sup> Freundliche Privatmittheilung.

lich nach der Methode von Heinrich Rose (siehe oben) untersucht. In einem derartigen Erze fand das Hamburgische Staatshüttenlaboratorium 21,9%  $U_3O_8$ , de Haën (nach eigener Methode) 17,5, Gilbert (Hamburg) nach der Probe von Patera 18,7, Fresenius 19,5, ein amerikanisches Laboratorium 21,5 und Friedel (Paris) nach einer für vanadinhaltige Erze ausgearbeiteten Methode 21,0%  $U_3O_8$ .

**Das Urangelb des Handels**, fast chemisch reines Natriumuranat, ( $Na_2U_2O_7$ ), wird nach Post<sup>1)</sup> hauptsächlich nach seinem Aussehen im Vergleiche mit notorisch guten Mustern beurtheilt. Es soll sich in Salzsäure ohne Rückstand lösen. Wird die klare Lösung mit Ammoniak neutralisirt, mit Ammoniumkarbonat übersättigt und gelinde erwärmt, so darf keine Trübung entstehen. Ein Tropfen  $(NH_4)_2$ -Lösung darf in dieser Lösung keinen Niederschlag, sondern nur eine dunkle Färbung hervorrufen.

### Molybdän.

Man bestimmt den **Molybdängehalt** in den beiden in Frage kommenden Erzen, dem Molybdänglanz ( $MoS_2$ ) und dem Gelbbleierze ( $PbMoO_4$ ), indem man 0,5—1 g des feingepulverten und bei 100° getrockneten Materials mit dem 6fachen Gewichte Soda und Schwefel im Porzellantiegel aufschliesst, die Schmelze mit heissem Wasser auslaugt, die Lösung filtrirt, mit Salzsäure ansäuert, einige Zeit erwärmt, das sehr voluminöse S-haltige Schwefelmolybdän durch ein gewogenes Filter abfiltrirt und bis zum konstanten Gewichte trocknet. Ein erheblicher Theil des getrockneten und gewogenen, durch Schwefel verunreinigten Schwefelmolybdäns wird dann im Rose'schen Tiegel im H-Strome stark geglüht, dadurch in schwarzes  $MoS_2$  übergeführt und als solches gewogen.  $MoS_2 \times 0,5901 = Mo$ .

Zur „**Bestimmung des technisch verwerthbaren Molybdäns im Molybdänglanz**“ wird nach H. Bornträger<sup>2)</sup> ca. 1 g des feingeriebenen getrockneten Minerals in einem Erlenmeyerkolben mit 25 ccm starker  $HNO_3$  bis zur vollständigen Zersetzung (etwa 2 Stunden), digerirt und dann die  $HNO_3$  fast vollständig verjagt. Den Rückstand extrahirt man mit Ammoniak, filtrirt die Lösung, behandelt den Rückstand nochmals mit  $HNO_3$  und dann mit Ammoniak, vereinigt die Filtrate und dampft sie mit  $HNO_3$  zur Trockne. Der aus  $MoO_3$  und  $NH_4NO_3$  bestehende Abdampfungsrückstand wird zur Beseitigung des  $NH_4NO_3$  mit 50%-igem

<sup>1)</sup> Chemisch-Technische Analyse, II. Aufl., Bd. 1, S. 648.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chemie 1898, S. 438.

Alkohol behandelt, die  $\text{MoO}_3$  auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  gewogen; oder man löst sie in 50 ccm Normal-Ammoniak und titriert mit Normal-Schwefelsäure zurück. Man findet auf diese Weise den nutzbar zu machenden Molybdängehalt.

$$\text{MoO}_3 \times 0,667 = \text{Molybdän.}$$

## Aluminium.

Das Handelsaluminium ist stets durch Silicium, Eisen und wenig Kupfer verunreinigt und schwankt im Aluminiumgehalt zwischen 96 und 99 %.

Nach Otis Handy<sup>1)</sup> enthält amerikanisches Prima-Aluminium: 99,0—99,9 % Al, 0,3—0,05 % Si (gebunden und graphitisch), bis 0,5 % Cu und bis 0,2 % Fe. Gewöhnliches Aluminium enthält 96—98 % Al und 4—2 % (Si, Fe, Cu). — Diese Angaben sind auch für die Fabrikate des Aluminiumwerkes zu Neuhausen u. a. zutreffend.

Von sonstigen Verunreinigungen kommen vor: C, N, Na, Pb und Spuren von As, Sb, P und S. Besonders schädlich für die Verwendung des Aluminiums zu Schiffsblechen, Kochgefäßen, Feldflaschen etc. ist ein höherer Natriumgehalt, der nach Moissan zwischen 0,1 und 0,4 % schwankt, vereinzelt jedoch (von Meissonnier) bis zu 4 % konstatiert worden ist.

## Technische Aluminiumanalyse.

### I. Gewöhnliche Untersuchung

Sie beschränkt sich auf die Bestimmung des Gehalts an Si, Fe und Cu.

**1. Silicium-(Gesamt-Si-)Bestimmung.** Man bringt zu 1—3 g Metallspäne in einer geräumigen bedeckten Platinschale das 5—6fache Gewicht von chemisch reinem Aetznatron<sup>2)</sup> (aus metallischem Natrium hergestellt) und 25—75 ccm Wasser, erwärmt nach der ersten, stürmischen Einwirkung gelinde, spritzt dann das Uhrglas (besser ist ein Platindeckel) ab, übersättigt mit Salzsäure, dampft ab, macht die  $\text{SiO}_2$  in gewöhnlicher Weise unlöslich, bringt den Rückstand durch Erwärmen mit Salzsäure unter Zusatz von Wasser in Lösung, kühlt ab, sammelt die  $\text{SiO}_2$  auf einem Filter und glüht sie im Platintiegel. Nach dem Wägen wird sie

<sup>1)</sup> Berg- und Hüttenm. Ztg. 1897, S. 54 u. f.

<sup>2)</sup> Regelsberger, Werthbestimmung des Aluminiums und seiner Legierungen, in der Ztschr. f. angew. Chemie 1891, S. 360.

zur Kontrolle mit einigen ccm reiner Flusssäure und 1 Tropfen  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade behandelt, die Lösung eingedampft, die  $H_2SO_4$  vorsichtig verjagt, der Rückstand stark geglüht und gewogen.

Die Differenz beider Wägungen ist  $SiO_2$ .

$$SiO_2 \times 0,46667 = \text{Silicium.}$$

(Aus dem Filtrate von der  $SiO_2$  kann man das Kupfer durch Einleiten von  $H_2S$  als  $CuS$  fällen, dieses abfiltriren, in wenig heisser  $HNO_3$  lösen und das  $Cu$  in der Lösung entweder nach der Cyankaliummethode von Parkes titriren, oder kolorimetrisch bestimmen (siehe „Kupfer“). Im Filtrate von  $CuS$  kann das Eisen nach dem Beseitigen des  $H_2S$  durch halbstündiges Kochen wie gewöhnlich mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt werden, wenn man die abgekühlte  $Al-Fe$ -Lösung stark verdünnt, mit einigen ccm  $H_2SO_4$  und etwa 5–10 g krystallisirtem  $Na_2SO_4$  versetzt.)

Otis-Handy (loc. cit.) löst die Metallspäne zum Zwecke der  $Si$ -Bestimmung in einer Mischung von 100 ccm  $HNO_3$  vom spec. Gew. 1,42, 300 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,20) und 600 ccm 25 %iger  $H_2SO_4$ ; bei der Anwendung dieser Säuremischung geht kein  $Si$  als  $SiH_4$  fort. — Man übergiesst 1 g Substanz in einer bedeckten Porzellanschale mit 20–30 ccm des Säuregemisches, erwärmt gelinde bis zur vollständigen Zersetzung des Metalls, dampft ab und erhitzt den Rückstand bis zur Entwicklung von  $H_2SO_4$ -Dämpfen. Der erkaltete Rückstand wird zunächst mit 100 ccm 25 %iger  $H_2SO_4$  einige Zeit erwärmt; dann setzt man 100 ccm kochendes Wasser hinzu, kocht bis zur vollständigen Auflösung der Sulfate, filtrirt das Gemisch von  $SiO_2$  und  $Si$  ab, verascht das Filter im Platintiegel, schmilzt den Rückstand mit 1 g  $Na_2CO_3$ , scheidet aus der Schmelze die  $SiO_2$  in bekannter Weise (Zerlegen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, Abdampfen u. s. w.) ab, wägt sie und prüft sie (wie oben) durch Abdampfen mit Flusssäure u. s. w. auf ihre Reinheit. Die so ermittelte  $SiO_2$  entspricht dem Gesamtsiliciumgehalte.

**1a. Bestimmung des Gehalts an graphitischem (krystallinischem) Silicium.** Das (wie vorstehend erhaltene) Gemisch von  $SiO_2$  und  $Si$  aus einer zweiten Einwage wird im Platintiegel mit einigen ccm Flusssäure und 1 Tropfen  $H_2SO_4$  behandelt, die Lösung abgedampft, die  $H_2SO_4$  verjagt, der braune Rückstand ( $Si$ ) stark geglüht und nach  $\frac{1}{2}$  Stunde gewogen. Die Differenz gegen das Gewicht des durch die vorhergehende Bestimmung ermittelten Gesamtsiliciums ergibt den Gehalt an gebundenem Silicium.

Anmerkung: Gewöhnliches Aetzkali oder -Natron darf wegen seines ständigen Gehaltes an  $SiO_2$  nicht für die Bestimmung des  $Si$ -Gehaltes im Aluminium verwendet werden.

**2. Eisenbestimmung** (siehe auch 1). Man löst nach Otis-Handy 1 g Substanz in 20—30 ccm des von ihm angegebenen Säuregemisches, dampft die Lösung bis zur reichlichen Entwicklung von  $H_2SO_4$ -Dämpfen ein, nimmt den Rückstand mit verdünnter  $H_2SO_4$  unter Erwärmen auf, reducirt das Ferrisulfat in der Lösung durch 1 g reines Zink und titirt die abgekühlte und verdünnte Lösung mit Kaliumpermanganatlösung.

Regelsberger (loc. cit.) löst 3 g Späne in einem  $\frac{1}{2}$  Literkolben in einer hinreichenden Menge 30—50 %iger Kalilauge, zuletzt unter Erwärmen, setzt 200 ccm verdünnte  $H_2SO_4$  (spec. Gew. 1,16) unter Umschütteln hinzu, kocht bis zum Klarwerden der Lösung, kühlt ab und titirt mit Permanganat.

**3. Kupferbestimmung** (siehe auch 1). 1 g Späne werden in einer Platinschale mit 5 g Aetznatron und 25 ccm Wasser behandelt, die Lösung verdünnt, der aus metallischem Cu und Fe bestehende Rückstand auf einem Filter gut ausgewaschen, in einigen ccm heisser, schwacher  $HNO_3$  gelöst, die Lösung zur Abscheidung des Eisens mit Ammoniak übersättigt, filtrirt und das Kupfer in der Lösung kolorimetrisch bestimmt (siehe „Kupfer“). Bei einem grösseren Kupfergehalte (Al wird häufig mit Cu legirt) bestimmt man ihn durch Titration mit Cyankaliumlösung nach Parkes (siehe „Kupfer“).

Otis-Handy löst 1 g Späne in 20 ccm einer 33 %igen Sodalösung (5 Vol. kaltgesättigte Sodalösung mit 1 Vol. Wasser verdünnt) unter Erwärmen auf, filtrirt Cu und Fe ab u. s. w. wie oben.

## II. Genauere Untersuchung.

(Bestimmung von Al, C, Na, Pb, P, S, As und N.)

**1. Aluminiumgehalt.** 1—5 g einer Durchschnittsprobe werden in einem grossen Kolben in stark verdünnter Salzsäure (1 : 5), zuletzt unter Erwärmen gelöst,  $H_2S$  eingeleitet, die Lösung nach dem Abkühlen in einen Messkolben filtrirt und das Filter mit schwach salzsaurem und mit  $H_2S$ -Wasser versetztem Wasser ausgewaschen. Nach dem Auffüllen zur Marke entnimmt man mittels einer Pipette eine einer Einwage von 0,2 g Substanz entsprechende Menge der Flüssigkeit, bringt sie in eine geräumige Platinschale, treibt den  $H_2S$  durch Erhitzen aus, oxydirt das Fe in der Lösung durch einige Tropfen Bromwasser, verdünnt zu 200 bis 300 ccm Volumen, übersättigt mit Ammoniak, bedeckt die Schale, kocht bis zur vollständigen Verflüchtigung des Ammoniaks, filtrirt, wäscht mit kochendem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus, trocknet das unreine Aluminiumhydroxyd, glüht es über dem Gebläse und wägt

es. Man bringt das in einer besonderen Probe (siehe I 2) bestimmte Fe als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Abzug.

$\text{Al}_2\text{O}_3 \times 0,533 = \text{Aluminium}$ .

**2. Kohlenstoffgehalt.** Regelsberger (loc. cit.) empfiehlt die unmittelbare Verbrennung auf nassem Wege mittels Chromsäure und Schwefelsäure, wozu sich der Apparat von Corleis (siehe „Eisen“ S. 58 u. f.) besonders eignet. — H. M. Moissan behandelt 10 g Aluminium mit konzentrierter Kalilauge, wäscht den C-haltigen Rückstand auf einem Asbestfilter gut aus, trocknet auf einem Porzellanschiffchen, verbrennt den C im O-Strome und fängt die  $\text{CO}_2$  im Kaliapparate auf. — Nach M. enthält das Aluminium nur gebundenen Kohlenstoff; er fand in diversen Proben 0,08—0,104 %. Auch das Boussingault'sche Verfahren der C-Abscheidung mittels Sublimat u. s. w. wird von Moissan, Gouthière u. A. empfohlen.

**3. Natriumgehalt.** Moissan<sup>1)</sup> löst 5 g Substanz in heisser verdünnter Salpetersäure (1:2), dampft die Lösung in einer Platinschale ein, trocknet den Rückstand und erhitzt ihn längere Zeit auf eine Temperatur, die etwas unter der Schmelztemperatur des Natriumnitrats liegt. Das Aluminiumnitrat wird vollständig zersetzt. Aus dem Glührückstande wird das  $\text{NaNO}_3$  mit heissem Wasser ausgelaugt, die Lösung in einer Porzellanschale abgedampft, dies 2mal mit Salzsäure wiederholt, der scharf getrocknete Rückstand in Wasser gelöst und das Chlor in der Ca Cl-Lösung mit Silbernitrat gefällt oder titirt.

Anmerkung. Da leicht etwas Al als Natriumaluminat in Lösung gehen kann, dürfte es sich empfehlen, die  $\text{NaNO}_3$ -Lösung mit einem kleinen Ueberschusse von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abzudampfen, die Lösung mit etwas Ammoniumkarbonatlösung zu digeriren, zu filtriren und durch Eindampfen des Filtrates und Glühen des Rückstandes im Platintiegel das Na in gewöhnlicher Weise als  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu bestimmen. Will man den Na-Gehalt auf dem gewöhnlichen analytischen Wege (Lösen des Al in verdünnter Salzsäure, Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$ , Filtriren, Wegkochen des  $\text{H}_2\text{S}$ , Oxydiren, Uebersättigen der Lösung mit Ammoniak, Kochen, Eindampfen des Filtrats mit einigen Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. s. w.) bestimmen, so muss man natürlich mit ganz reinem Wasser und ebensolchem Ammoniak möglichst nur in Platingefässen arbeiten.

**4. Bleigehalt.** Blei findet sich als  $\text{PbSO}_4$  bei dem Gemische von  $\text{SiO}_2$  und Si, wenn man das Aluminium nach der Methode von Otis-Handy (siehe I 1) löst u. s. w. Man extrahirt das  $\text{PbSO}_4$  mit einer heissen Lösung von Ammoniumacetat und fällt es aus der Lösung durch  $\text{H}_2\text{S}$  oder Kaliumchromatlösung.

<sup>1)</sup> Chemikerztg. 1896, S. 6.

**5. Phosphor, Schwefel und Arsen** bestimmt man nach M. Jean<sup>1)</sup> durch Auflösen von 10 g Substanz in stark verdünnter Salzsäure und Einleiten des unreinen Wasserstoffs in Bromwasser (siehe S-Bestimmung im Eisen S. 93—95). Man theilt die Flüssigkeit aus der Vorlage in 2 Theile, bestimmt den S als Ba SO<sub>4</sub>, das Arsen durch Ausfällen mittels H<sub>2</sub>S u. s. w. und in dem Filtrate vom Schwefelarsen die Phosphorsäure mittels Molybdänsäurelösung. H. Gouthière<sup>2)</sup> bestimmt den Schwefelgehalt durch Glühen einiger g des zerkleinerten Metalls in einem Strome von reinem Wasserstoff, Hindurchleiten durch eine ammoniakalische Silber-Lösung, Abfiltriren des entstandenen Ag<sub>2</sub>S, Auswaschen, Trocknen, Glühen und Wägen desselben als metallisches Silber.  $Ag \times 0,1481 = \text{Schwefel}$ .

**6. Stickstoff.** M. Moissan löst eine grössere Einwage Aluminium in reiner 10%-iger Kalilauge, destillirt das entstandene Ammoniak ab, lässt es durch schwach salzsaures Wasser absorbiren und bestimmt es schliesslich kolorimetrisch mit Nessler'scher Lösung.

### Aluminiumanalysen

von M. Moissan<sup>3)</sup>.

	I	II	III	IV
Al	98,82	99,21	99,40	99,61
Fe	0,27	0,54	0,51	0,41
Si	0,15	0,06	0,05	0,11
Na	0,10	0,02	0,02	—
Cu	0,35	Spur	Spur	Spur
C	0,41	—	—	—
N } Ti }	Spuren	—	—	—

I von Pittsburgh bezogen, II—IV bestes Handelsaluminium.

### Handelssorten

der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft zu Neuhausen.

(Aus Beckert und Brand, Hüttenkunde. Stuttgart, F. Enke. 1895.)

	Qual. 0	Qual. I	Qual. II
Al	99,90	99,33—99,61	92,84—97,65
Si	0,06	0,18—0,58	0,94—3,82
Fe	0,04	0,11—0,34	1,37—3,34

<sup>1)</sup> Campredon, Guide pratique du Chimiste Métallurgiste, p. 271.

<sup>2)</sup> Chemiker-Ztg. 1896, R. S. 228.

<sup>3)</sup> Aus Campredon, Chimiste Métallurgiste.

### Aluminiumlegirungen.

Es kommen Legirungen mit fast allen Schwermetallen vor. Von besonderer praktischer Bedeutung sind die Eisenaluminiumlegirungen (Ferroaluminium) und die Kupferaluminiumlegirungen oder Aluminiumbronzen.

**1. Aluminium mit Kupfer.** Zur Erhöhung der Festigkeit werden dem Aluminium 3—8% Kupfer zugesetzt und aus diesen Legirungen viele Gebrauchsgegenstände (Schlüssel etc.) hergestellt. Die auf den Aluminiumwerken im elektrischen Ofen hergestellte kupferreiche Legirung (mit 20—40% Cu) kommt nicht in den Handel, sondern wird zur Darstellung von Aluminiumbronzen (siehe unten) verwendet.

Kupferbestimmung (siehe auch I 3). Der ausgewaschene Rückstand von der Behandlung der Späne mit Natronlauge oder 33%-iger Sodalösung wird in heisser, schwacher  $\text{HNO}_3$  gelöst und das Kupfer aus der Lösung elektrolytisch gefällt. Legirungen mit mehr als 8% Kupfer werden in verdünnter  $\text{HNO}_3$  gelöst, die Lösung mit überschüssiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die  $\text{SiO}_2$  abfiltrirt und das Filtrat elektrolytisch.

**2. Aluminium mit Nickel und Kupfer.** Man legirt das Aluminium mit bis zu 3% Nickel, auch gleichzeitig mit etwas Kupfer.

Bestimmung von Ni und Cu. 1—5 g Späne werden wie unter 1. zerlegt, aus der Nitratlösung wird das Cu elektrolytisch gefällt, die entkupferte Lösung mit überschüssiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zum beginnenden Fortrauchen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgedampft, der erkaltete Rückstand in 20—50 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak stark übersättigt und dann das Nickel elektrolytisch abgeschieden.

**3. Aluminium und Mangan.** 5 g Späne werden in einem grossen Kolben mit 50 ccm Wasser übergossen und kleine Mengen von Salzsäure bis zur vollständigen Lösung hinzugefügt. Man setzt dann zu der Lösung 1 ccm  $\text{HNO}_3$  (1,4 spec. Gew.) und 5 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kocht ein, nimmt den dickflüssigen Rückstand mit Wasser auf, neutralisirt die Lösung annähernd mit Natronlauge, spült sie in einen Literkolben, setzt aufgeschlämmtes Zinkoxyd in kleinem Ueberschusse hinzu, füllt zur Marke auf, schüttelt einige Zeit und titirt das Mn in einem Theile der durch ein trockenes Filter abfiltrirten Lösung nach der Methode von Volhard (siehe „Eisen“, S. 37 u. f.). Wenn der Mangengehalt sehr niedrig ist, wird die salzsaure Lösung von 5—10 g Substanz eingedampft, der Rückstand wiederholt mit starker  $\text{HNO}_3$  eingekocht, nach erneutem Zusatze von starker  $\text{HNO}_3$  das Mangan nach dem Verfahren von Hampe mittels  $\text{KClO}_3$  als Dioxydhydrat abgeschieden, ausgewaschen, in gestellter saurer Ferrosulfatlösung gelöst und der Ueberschuss von Ferrosulfat zurücktitirt (siehe „Eisen“, S. 73 u. f.).

**4. Aluminium und Wolfram.** Der Gehalt an Wolfram beträgt meist unter 2%.

5 g der Legirung werden in verdünnter Salzsäure (1:2) gelöst, 20 ccm starke  $\text{HNO}_3$  zugesetzt, die Lösung wird eingekocht, der Rückstand mit 50 ccm gewöhnlicher Salzsäure und 100 ccm Wasser aufgenommen, 1—2 Stunden gekocht, das Gemisch von Si,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{WO}_3$  abfiltrirt, ausgewaschen, nach dem Veraschen des Filters mit 2—3 g Soda geschmolzen und die Schmelze wiederholt mit Salzsäure zur Trockne abgedampft. Nachdem man die Salzmasse zuletzt bis auf etwa  $150^\circ \text{C}$ . erhitzt hat, behandelt man sie nach dem Erkalten mit 20 ccm Salzsäure auf dem kochenden Wasserbade, setzt 50 ccm Wasser hinzu, filtrirt das Gemisch von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{WO}_3$  ab, wäscht aus, verascht das Filter im Platintiegel, dampft zur Verflüchtigung der  $\text{SiO}_2$  mit einigen ccm Flusssäure und 1 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab, verjagt die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , glüht und wägt die reine Wolframsäure.



**5. Aluminium und Chrom.** Die salzsaure Lösung von 5 g Substanz wird mit einem mässigen Ueberschusse von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur vollständigen Austreibung der Salzsäure eingekocht, mit 100 ccm Wasser verdünnt, 10—20 ccm der gewöhnlichen Kaliumpermanganatlösung<sup>1)</sup> (von der 1 ccm etwa 5 mg Fe entspricht) zugesetzt, 5 Minuten gekocht, durch ein dichtes Filter filtrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen. In der gelb gefärbten Lösung ist alles Chrom aus der Legirung als Chromsäure enthalten. Man säuert die abgekühlte Lösung mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an, setzt eine abgewogene Menge Mohr'sches Salz (im Ueberschusse) hinzu, rührt um und titirt den Ueberschuss von Ferrosulfat in der farblos gewordenen Flüssigkeit mit Permanganatlösung zurück (siehe „Chrom“). 360 Theile Fe zeigen 104,8 Theile Cr an; Mohr'sches Salz enthält  $\frac{1}{7}$  seines Gewichts Eisen.

**6. Eisen-Aluminiumlegirungen.** (Ferro-Aluminium und Ferro-Silicium-Aluminium).

Diese Legirungen enthalten bis zu 15% Aluminium (gewöhnlich 10%) und bis zu 15% Silicium und werden in grossen Mengen als Zusätze zum Gusseisen, zur Desoxydation von Flusseisen u. s. w. verwendet. Man bestimmt den Aluminiumgehalt am besten nach dem Aethertrennungsverfahren von J. Rothe (siehe „Eisen“ S. 10 u. f. und S. 81 u. f.).

**7. Kupfer-Aluminiumlegirungen** (Aluminiumbronzen).

Von diesen Legirungen besitzen die mit annähernd 5 und annähernd

<sup>1)</sup> H. Petersen, Oesterr. Ztschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1884, S. 465.

10% Aluminiumgehalt vorzügliche Eigenschaften und eine vielseitige Anwendbarkeit.

Analyse. 1 g Späne werden in einer bedeckten Porzellanschale in 10 ccm  $\text{HNO}_3$  (1,2 spec. Gew.) unter Erwärmen gelöst, die Lösung mit 10 ccm 50%-iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgedampft und bis zum Entweichen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Dämpfen erhitzt. Der erkaltete Rückstand wird mit 30 ccm Wasser einige Zeit erwärmt, die Lösung abgekühlt und die  $\text{SiO}_2$  abfiltrirt. (Etwa vorhandenes Blei ist als  $\text{PbSO}_4$  bei der  $\text{SiO}_2$ ; es wird durch heisse Ammoniumacetatlösung daraus entfernt, das Pb durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt und als  $\text{PbSO}_4$  bestimmt. Siehe „Blei.“) Die ausgewaschene Kieselsäure wird getrocknet, gegläht und gewogen.

$$\text{SiO}_2 \times 0,4667 = \text{Silicium.}$$

Aus dem Filtrate von der  $\text{SiO}_2$  wird das Cu nach dem Zusatze einer kleinen Menge (0,5 ccm)  $\text{HNO}_3$  elektrolytisch gefällt, die entkupferte Lösung wird stark verdünnt, mit Ammoniak übersättigt, gekocht und die eisenhaltige Thonerde (wie unter II. 1. angegeben) abgetrennt und bestimmt. Man schliesst sie durch Schmelzen mit dem 6fachen Gewichte  $\text{KHSO}_4$  auf, löst die erkaltete Schmelze in heisser, verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , reducirt mit Zink, titirt das Eisen mit Permanganatlösung und bringt es als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  von der unreinen Thonerde in Abzug.

#### Aluminiumbronzeanalysen (vom Verf.).

	a	b	c	d	e	f	g	h
Cu	90,08	90,30	88,14	88,71	94,91	96,06	89,53	92,88
Al	8,15	7,07	9,53	9,07	4,24	3,72	8,87	6,48
Si	1,23	1,28	1,13	1,05	0,60	0,09	1,08	0,42
Fe	0,42	1,26	1,01	1,06	0,20	0,11	0,45	0,24

a—c von der Cowles-Company. d Probe c nach 30 Umschmelzungen. e—h Bronzen aus dem deutschen Handel.

**S. Magnesium-Aluminiumlegirungen.** Solche werden neuerdings unter der Bezeichnung „Magnalium“ als besonders fest bei sehr geringem specifischen Gewichte empfohlen. (Das spec. Gew. des gegossenen Al ist 2,64, das des Mg 1,75.)

Analyse. Man löst die Legirung (1g) in der von Otis-Handy (siehe I. 1.) angegebenen Säuremischung, bestimmt das Si, behandelt das Filtrat von der  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{S}$ , filtrirt von etwa ausgefallenem  $\text{CuS}$  ab und verdünnt das Filtrat hiervon zu 300 ccm. Aus 100 ccm kocht man den  $\text{H}_2\text{S}$  aus, kühlt die Lösung ab und titirt das Fe mit Permanganatlösung. 200 ccm ( $\frac{2}{3}$  g Substanz entsprechend) werden ebenfalls vom

$H_2S$  befreit, die Lösung zur Oxydation des Ferrosulfats mit einigen ccm Bromwasser versetzt, abgekühlt, mit Ammoniak neutralisirt, stark verdünnt, 30 ccm concentrirte Ammoniumacetatlösung zugesetzt, die Thonerde durch Kochen gefällt und aus dem eingedampften Filtrate das Mg in gewöhnlicher Weise durch Phosphorsäure und Ammoniak abgeschieden. Von dem Gewichte der zuletzt auf dem Gebläse geglühten, eisenhaltigen Thonerde zieht man das aus der Fe-Bestimmung berechnete  $Fe_2O_3$  ab. Das Mg wird als  $Mg_2P_2O_7$  gewogen.

$$Mg_2P_2O_7 \times 0,2162 = \text{Magnesium.}$$

### 9. Lothe für Aluminium und Aluminiumbronzen etc. etc.

Als „Lothe“ werden zahlreiche Legirungen verwendet, so z. B. eine Legirung von Silber und Aluminium, die leichter als Al schmilzt; ferner eine Legirung von 10 Th. Al mit 10 Th. 10%-igem Phosphorzinn, 80 Th. Zink und 200 Th. Zinn. Ausserdem: Legirungen von Sn und Al, von Sn, Zn, Al, Cu, Ag, von Zn, Al, Cu u. s. w. Neuerdings soll häufig Kadmium in Aluminiumlothen vorkommen. Der Gang der Analyse hängt ganz von dem Ergebnisse der qualitativen Untersuchung ab.

Bei der Analyse von altem Aluminium wird man gewöhnlich Bestandtheile der Lothe auffinden und berücksichtigen müssen. In sogenanntem Aluminiumlagerguss fand Verf. 20,19% Al, 22,71% Sn, 54,96% Zn, 1,25% Pb, 0,51% Cu, 0,25% Fe und 0,19% Si.

Aluminiummessing wird nach dem S. 246 angegebenen Verfahren analysirt.

## Thorium.

Durch den grossen Verbrauch von Thoriumnitrat in der Gasglühlichtindustrie sind die Rohmaterialien zur Herstellung desselben, besonders der Monazitsand, zu wichtigen Handelsartikeln geworden, deren Werthbestimmung nicht selten von den Handelschemikern verlangt wird.

Für die Analyse genügt eine Durchschnittsprobe von 1—5 g Gewicht; in den Laboratorien der Fabriken, die sich mit der Herstellung von Thoriumnitrat befassen, macht man gewöhnlich vor dem Ankaufe der Waare einen fabrikatorischen Versuch mit 10—20 kg Rohmaterial und ermittelt dadurch die daraus zu gewinnende Menge von Thoriumnitrat.

*Thorit* wird am besten nach der von E. Hinz und H. Weber<sup>1)</sup> im Fresenius'schen Laboratorium ausgearbeiteten Methode untersucht: 1 g der sehr fein geriebenen Substanz wird mit 10—15 ccm rauchender

<sup>1)</sup> Ztschr. f. analyt. Chemie 1897, S. 27 u. f.

Salzsäure unter Erwärmen aufgeschlossen und die Lösung zur Abscheidung der  $\text{SiO}_2$  zur Trockne verdampft. Den Rückstand befeuchtet man mit 2 ccm concentrirter Salzsäure, digerirt, setzt Wasser hinzu und filtrirt von der  $\text{SiO}_2$  ab. Zur Ausfällung von Pb und Cu wird  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet, abfiltrirt, der  $\text{H}_2\text{S}$  aus dem Filtrate fortgekocht, dieses mit 200 ccm verdünnt und heiss mit der Lösung von 1 g Oxalsäure gefällt. Nach 2 Tagen wird der Niederschlag (Thoroxalat, Ceroxalat etc.) abfiltrirt, vollständig ausgewaschen und mit 60 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Ammoniumoxalat mehrere Stunden im kochenden Wasserbade behandelt. Die darauf mit 300 ccm Wasser verdünnte Lösung wird nach 2 Tagen abfiltrirt und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, dem eine Spur Ammoniumoxalat zugesetzt worden ist<sup>1)</sup>; zu dem Filtrate setzt man 5 ccm starke Salzsäure, erhitzt, filtrirt das abgeschiedene Thoroxalat nach 2 tägigem Stehen ab, wäscht es mit schwach salzsaurem Wasser aus, trocknet es, führt es durch Glühen in Thoroxyd ( $\text{ThO}_2$ ) über und wägt dieses. Es ist stets durch geringe Mengen von Ceritoxiden und Yttererde verunreinigt. Zur Trennung hiervon schliesst man die geglühte Thorerde mit  $\text{KHSO}_4$  auf, löst die Schmelze in salzsaurem Wasser, verdünnt die Lösung, fällt mit Ammoniak, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, löst ihn in Salzsäure und dampft die Lösung ab. Den Rückstand nimmt man mit Wasser und 2—3 Tropfen gew. Salzsäure auf, verdünnt zu 300 ccm, setzt 3—4 g Natriumthiosulfat hinzu und lässt die Lösung einige Minuten kochen. Nach dem Erkalten filtrirt man den Niederschlag (Thorerde) ab und wäscht ihn aus. Das Filtrat fällt man durch Ammoniak, wäscht den Niederschlag auf dem Filter aus, löst ihn in Salzsäure, dampft die Lösung zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf, erhitzt zum Sieden, setzt heisse und concentrirte Ammoniumoxalatlösung hinzu, kocht noch einige Minuten, verdünnt stark und lässt längere Zeit in der Kälte stehen. Die abgeschiedenen Oxalate von Ceritoxiden und Yttererde werden darauf abfiltrirt, geglüht, gewogen und das Gewicht der Oxyde von dem der unreinen Thorerde (siehe oben) in Abzug gebracht.

Dies durchaus bewährte Verfahren beruht also auf der Fällbarkeit der Thorerde aus schwachsaurer Lösung durch Oxalsäure, der Löslichkeit des Thoroxalats in Lösungen von Ammoniumoxalat und der Fällbarkeit des Thoroxalats aus dieser Lösung durch Salzsäure. Thorit enthält in ausgesuchten Stücken 50 % und mehr Thorerde.

---

<sup>1)</sup> Das Auskochen der Oxalate wird mit je 20 ccm kaltgesättigter Ammoniumoxalatlösung so lange wiederholt, wie sich noch wägbare Fällungen von Thoroxalat durch Ansäuern der Filtrate (je 100 ccm Vol.) mit je 1,7 ccm Salzsäure erhalten lassen.

**Monazitsand** wird ebenfalls nach dem vorstehenden Verfahren untersucht. Das sehr feine Pulver kann auch durch längeres Erhitzen (etwa auf 200° C.) mit dem gleichen Gewichte  $H_2SO_4$  aufgeschlossen werden. Wegen des geringen Gehaltes an Thorerde (selten über 6—8%) verwendet man ca. 5 g zur Analyse. Die Auskochung mit Ammoniumoxalatlösung muss mehrfach wiederholt werden, da verhältnissmässig wenig Thorerdeoxalat aus einer grossen Menge von Oxalaten der Cerit-erde und der Yttererde ausgezogen werden soll.

**Thoriumnitrat.** Gute Handelswaare stellt eine trockene, krümelige Salzmasse von weisser Farbe dar, die beim starken Glühen 47—49% schneeweisses und sehr voluminöses Thoroxyd hinterlassen soll. Chemisch rein ist das Präparat niemals; es enthält immer nachweisbare Mengen anderer seltener Erden, gewöhnlich auch Spuren von Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Alkalien und Schwefelsäure.

Ausführliche Mittheilungen über die Analyse von Thoriumnitrat des Handels machen R. Fresenius und E. Hinz in der Zeitschrift für analytische Chemie, 1896, S. 525—538.

## Metallsalze.

### Eisensalze.

**Eisenvitriol** (grüner Vitriol, Ferrosulfat,  $FeSO_4 + 7H_2O$ ). Das reine Salz bildet blass-bläulichgrüne, monokline Prismen, die in trockener Luft schnell verwittern, weiss und undurchsichtig werden; in feuchter Luft nimmt es Sauerstoff auf und geht allmählich in gelbbraunes basisches Ferrisulfat über.

In Alkohol, Aether und concentrirter Schwefelsäure ist der Eisenvitriol unlöslich; letztere scheidet aus der concentrirten wässrigen Lösung  $FeSO_4 \cdot H_2O$  ab.

Die Löslichkeit des Salzes in Wasser ist sehr beträchtlich: 1 Th. Vitriol wird von  $1\frac{1}{2}$  Th. kaltem und  $\frac{1}{3}$  Th. Wasser von 100° C. gelöst.

Reine wässrige Lösungen von 15° C. haben nach den Bestimmungen von Gerlach folgende Gehalte an  $FeSO_4 + 7H_2O$  in Gewichtsprocenten:

Spec. Gew.	Procentgehalt	Spec. Gew.	Procentgehalt
1,005	1	1,082	15
1,011	2	1,112	20
1,016	3	1,143	25
1,021	4	1,174	30
1,027	5	1,206	35
1,054	10	1,239	40

Der Gehalt an  $\text{FeSO}_4$  wird am besten durch Titration der verdünnten und mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerten Lösung mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt.

Absichtliche Verunreinigungen des Salzes kommen nicht vor. Eisenoxyd giebt sich in der schwachsalzsauren Lösung durch Ferrocyanalkalium und Rhodankalium zu erkennen. Kupfer weist man nach, indem man die durch  $\text{HNO}_3$  in der Siedehitze oxydirte salzsaure Lösung mit Ammoniak fällt und den Niederschlag von Eisenhydroxyd abfiltrirt; die bläuliche Farbe des Filtrates deutet auf Kupfer. Geringe Mengen werden noch sicher erkannt, wenn man das ammoniakalische Filtrat mit Salzsäure schwach ansäuert und einige Tropfen Ferrocyanalkiumlösung hinzusetzt, wodurch eine rothbraune Fällung oder Trübung von Kupfer-eisencyanür entsteht. Ist der Vitriol kupferhaltig, so leitet man in die verdünnte, salzsaure Lösung von 1—2 g Substanz  $\text{H}_2\text{S}$ , erwärmt, filtrirt das  $\text{CuS}$  ab, oxydirt das Ferrosalz im Filtrate u. s. w. und fällt das Eisen durch Zusatz von Natriumacetat und Kochen aus. In dem Filtrate weist man durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  Zink durch die weisse Fällung von  $\text{ZnS}$  nach. Ein etwa entstehender schwarzer Niederschlag von  $\text{NiS}$  ist besonders auf eine Beimischung von  $\text{ZnS}$  zu prüfen. Mangan, das sehr häufig im Eisenvitriol vorkommt, erkennt man an der braunen Fällung, welche das Filtrat vom basischen Eisenacetatniederschlage beim Zusatz von Natronlauge, Bromwasser und Erhitzen giebt. Zum Nachweise von Thonerde (deren Vorhandensein für manche Verwendungen des E. besonders schädlich ist) behandelt man den Eisenniederschlag mit heisser, reiner Natronlauge ( $\text{NaHO}$  aus metallischem Natrium hergestellt, in wenig Wasser gelöst) in einer Platinschale, verdünnt, filtrirt ab, neutralisirt das Filtrat mit Essigsäure und kocht, wodurch vorhandene Thonerde ausfällt.

Anwendung. Zur Herstellung vieler Eisenverbindungen und Präparate, in der Färberei zum Schwarzfärben und zur Reduktion des Indigo, in der Gerberei als Lederschwärze, zur Herstellung von Tinte, zur Ausfällung von Gold und Silber aus ihren Lösungen, als Desinfektionsmittel u. s. w.

**Schwefelsaures Eisenoxyd** (Ferrisulfat,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{aq}$ ). Es wird durch Oxydation einer heissen, stark schwefelsauren Eisenvitriollösung mittels Salpetersäure hergestellt und kommt seltener im festen Zustande (weissliche Salzmasse) als gelöst in Form einer braunen Flüssigkeit von 45—50° B. in den Handel, die in der Schwarzfärberei Anwendung findet.

Zur Ermittlung des annähernden Gehaltes der meist durch freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und etwas  $\text{HNO}_3$  verunreinigten Lösungen (von 15° C.) hat Wolff folgende Tabelle aufgestellt:

Spec. Gew.	% Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Spec. Gew.	% Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
1,0426	5	1,3782	35
1,0854	10	1,4506	40
1,1324	15	1,5298	45
1,1825	20	1,6148	50
1,2426	25	1,7050	55
1,3090	30	1,8006	60

Zur genauen Ermittlung des Fe-Gehaltes wird eine abgewogene Quantität (etwa 1 g) der Lösung mit Wasser und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verdünnt, das Ferrisalz durch Zink reducirt und die abgekühlte Lösung mit Permanganatlösung titrirt. In einer anderen, kleinen Menge der Substanz bestimmt man die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewichtsanalytisch, am besten nach dem Verfahren von Lunge (Bd. I, S. 244—46).

Etwaige Verunreinigung des Präparates durch Salpetersäure wird durch Entfärbung von schwefelsaurer Indigolösung in der Hitze konstatiert. Ferrosulfat erkennt man an der Blaufärbung mit einer Lösung von Ferricyankalium, die man mit vorher abgespülten Krystallen frisch bereitet hat. Auf andere Metalle prüft man ebenso, wie für Eisenvitriol angegeben ist.

**Eisenalaun** (Ferriammoniumsulfat, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+24H<sub>2</sub>O). Im reinen Zustande bildet der Eisenammoniakalaun amethystfarbige Oktaëder, die sich in 3—4 Th. kaltem Wasser lösen. Das Salz kann von der Herstellung kleine Mengen Ferrosulfat und Salpetersäure einschliessen; es wird in der Färberei in den Fällen angewendet, wo ein neutrales Ferrisalz gebraucht wird.

Das entsprechende Kalisalz krystallisirt in farblosen Oktaëdern und wird für den gleichen Zweck, jedoch viel seltener, verwendet.

**Ferrinitrat**-Lösung von dunkelrothbrauner Farbe wird ebenfalls als „Eisenbeize“ für die Färberei in den Handel gebracht. Der Gehalt der reinen Lösung lässt sich durch ihr spezifisches Gewicht feststellen. Gewöhnlich enthält das Präparat reichliche Mengen von Ferrisulfat. Den Gehalt an Fe und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ermittelt man nach den unter „Ferrisulfat“ aufgeführten Methoden. Zur Bestimmung des HNO<sub>3</sub>-Gehaltes kann man eine abgewogene, kleine Quantität der Beize nach dem starken Verdünnen mit Wasser mit überschüssiger Natronlauge kochen, das Filtrat vom Eisenhydroxydniederschlage eindampfen und die HNO<sub>3</sub> in dieser Nitratlösung z. B. nach der Methode von Ulsch (Bd. I, S. 275 u.f.) in Ammoniak überführen u. s. w.

**Eisenacetate** kommen in Form einer durch Auflösen von Eisenspänen in roher Essigsäure dargestellten, grünlichschwarzen Lösung in den Handel, die stark nach Holztheer riecht und das Eisen überwiegend

als Ferrosalz enthalten soll. Es wird gewöhnlich nur das spezifische Gewicht dieser Eisenbrühe oder Schwarzbeize festgestellt; dasselbe soll annähernd 15—18° B. betragen.

**Eisenchlorid** ( $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + \text{aq}$ ) kommt als feste, gelbe Masse, annähernd nach der Formel:  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt, oder als dunkelbraune Lösung in den Handel. Es wird durch Auflösen von Schmiedeeisen in verdünnter Salzsäure und Oxydation der bis zum spec. Gew. 1,3 eingedampften Lösung mittels Salpetersäure dargestellt. Durch weiteres Eindampfen der konzentrierten Lösung erhält man beim Erkalten das gelbe, feste Eisenchlorid.

Prüfung. Das reine Salz muss sich klar in Wasser lösen; Ferricyankaliumlösung darf keine Blaufärbung (Eisenchlorür) geben. Das Filtrat von der Fällung mit Ammoniak in der Hitze darf nicht blau gefärbt sein (Kupfer) und mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  versetzt keinen Niederschlag (Cu, Zn, Mn) geben. Freie Salzsäure erkennt man an dem Salmiaknebel, der sich bei der Annäherung eines mit Ammoniak benetzten Glasstabes an die schwach erwärmte, konzentrierte Lösung bildet; freies Chlor bzw. salpetrige Säure in der Lösung verursacht Blaufärbung von angefeuchtetem Jodzinkstärkepapier, wenn man solches dicht über die erwärmte Lösung hält. Den Eisengehalt bestimmt man am besten durch Titration mit Zinnchlorürlösung (siehe „Eisen“). Wenn das Präparat Eisenchlorür enthält, oxydirt man dasselbe in einer zweiten Probe durch  $\text{KClO}_3$ , kocht alles Chlor fort und titirt nochmals. Aus der Differenz gegenüber der ersten Eisenbestimmung ergibt sich das als  $\text{FeCl}_2$  vorhandene Eisen.

Aus dem spezifischen Gewichte der Eisenchloridlösungen ermittelt man den Gehalt an  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  mittels der von Franz aufgestellten Tabelle:

Temperatur 17,5° C.					
Spec. Gew.	% $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$	Spec. Gew.	% $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$	Spec. Gew.	% $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$
1,015	2	1,175	22	1,387	42
1,029	4	1,195	24	1,412	44
1,044	6	1,216	26	1,437	46
1,058	8	1,237	28	1,462	48
1,073	10	1,257	30	1,487	50
1,084	12	1,278	32	1,515	52
1,105	14	1,299	34	1,544	54
1,122	16	1,320	36	1,573	56
1,138	18	1,341	38	1,602	58
1,154	20	1,362	40	1,632	60

Anwendung. In grösster Menge wird (unreines) Eisenchlorid in Lösung zur Chloration von Kupfer- und Silbererzen verwendet. Das reinere Salz dient als Beizmittel in der Färberei, zur Herstellung von Berlinerblau, zahlreicher pharmaceutischer Präparate (Liquor ferri sesquichlorati, Eisenchloridwatte als blutstillendes Mittel etc. etc.), zur Wasserreinigung u. s. w.

Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) und Ferricyankalium (rothes Blutlaugensalz) siehe Bd. I, S. 496, Ferrocyanatrium S. 497.

### Aluminiumsalze

(siehe Bd. I, S. 550—562).

### Mangansalze.

Mangansulfat, Manganchlorür und Manganacetat finden beschränkte Anwendung in der Färberei zur Herstellung von Manganbister. Die hierzu benutzten Salze müssen eisenfrei sein, was leicht zu konstatiren ist; ein nie fehlender, geringer Kalkgehalt schadet nicht.

**Kaliumpermanganat** (übermangansaures Kali,  $\text{KMnO}_4$ ). Das reine Salz bildet schwarzrothe, rhombische Krystallnadeln mit grünlichem Metallglanze; es löst sich in 15 Th. kaltem und 2 Th. heissem Wasser. Ein speciell für Desinfektionszwecke hergestelltes Präparat kommt als grünliche oder schwärzlichrothe, krümelige Masse in den Handel, die K- bzw. Na-Manganat und Permanganat, Manganoxyde, freies Alkali, K- und Na-Nitrat,  $\text{KClO}_3$  und  $\text{KCl}$  enthält.

Prüfung. Die mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzte Lösung wird durch Erwärmen mit wenig Oxalsäure (auch durch Zusatz wässriger  $\text{SO}_2$ ) vollkommen entfärbt und giebt beim Uebersättigen mit Ammoniak und Zusatz von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  fleischfarbiges Schwefelmangan. Ein Chlorgehalt (Chloride und Chlorate) giebt beim Erhitzen des Salzes mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Chlorentwicklung, die man am schärfsten mittels KJ-Stärkepapier nachweist.

Schwefelsäure wird in der mit viel Salzsäure gekochten Lösung des Salzes in gewöhnlicher Weise durch  $\text{BaCl}_2$ -Lösung gefällt. Den  $\text{KMnO}_4$ -Gehalt reinerer Präparate bestimmt man durch Titration der stark verdünnten Lösung mit einer gestellten sauren Ferrosulfatlösung.

**Natriumpermanganat** ( $\text{NaMnO}_4$ ). Dieses Salz ist sehr leicht in Wasser löslich, besitzt keine Neigung zum Krystallisiren und kommt als feste, krümelige Masse und in concentrirten Lösungen in den Handel.

Beide sind stark verunreinigt (siehe oben, Kaliumpermanganat).

Anwendung. Zum Bleichen von Gespinnstfasern, Haaren, Oelen, sämisch gegerbtem Leder, im Zeugdruck und in der Färberei (Bisterbraun oder Manganbraun auf Wolle), zum Beizen von Hölzern, in der analytischen Chemie, zur Wasserreinigung und in ausgedehnter Weise zu Desinfektionszwecken. Das Natriumsalz (weniger rein und billiger als das K-Salz) wird fast ausschliesslich zur Desinfektion verwendet.

## Chromsalze.

### Alkali-Chromate.

**Kaliumchromat** (gelbes oder neutrales chromsaures Kalium,  $K_2CrO_4$ , mit 51,62%  $CrO_3$ ). Das reine Salz krystallisirt in citronengelben, rhombischen Pyramiden, deren wässrige Lösung auf Lackmus schwach alkalisch, auf Phenolphthalein neutral reagirt. In Alkohol ist es unlöslich. In wässriger Lösung zerfällt es theilweise in  $K_2Cr_2O_7$  und  $OHK$ . Es ist manchmal stark durch das isomorphe Kaliumsulfat verunreinigt und giebt dann in der stark salzsauren, wässrigen Lösung mit  $BaCl_2$ -Lösung eine Fällung von in Salzsäure unlöslichem  $BaSO_4$ . Zur quantitativen Bestimmung dieser Verunreinigung wird die schwach salzsaure, wässrige Lösung mit  $BaCl_2$  gefällt, der Niederschlag durch Dekantiren ausgewaschen und zur Lösung des Baryumchromats mit Salzsäure und Alkohol digerirt. Den  $CrO_3$ -Gehalt bestimmt man, indem man die stark mit  $H_2SO_4$  angesäuerte, wässrige Lösung durch einen Ueberschuss von Mohr'schem Salz reducirt und in der stark verdünnten Lösung das überschüssige Ferrosulfat durch Kaliumpermanganatlösung zurücktitrirt (siehe „Chrom“).

Die specifischen Gewichte wässriger Lösungen von 19,5° C. sind nach Kremers, Schiff und Gerlach:

$\frac{0}{0}$	Spec. Gew.						
$K_2CrO_4$		$K_2CrO_4$		$K_2CrO_4$		$K_2CrO_4$	
1	1,008	11	1,093	21	1,186	31	1,292
2	1,016	12	1,101	22	1,196	32	1,304
3	1,024	13	1,110	23	1,207	33	1,315
4	1,033	14	1,120	24	1,217	34	1,327
5	1,041	15	1,129	25	1,227	35	1,339
6	1,049	16	1,138	26	1,238	36	1,351
7	1,058	17	1,147	27	1,249	37	1,363
8	1,066	18	1,157	28	1,259	38	1,375
9	1,075	19	1,167	29	1,270	39	1,387
10	1,084	20	1,177	30	1,281	40	1,399

100 Theile Wasser lösen bei

0°	58,90 Th.	40°	66,98 Th.	80°	75,06 Th.
10°	60,92 -	50°	69,00 -	90°	77,08 -
20°	62,94 -	60°	71,02 -	100°	79,10 -
30°	64,96 -	70°	73,04 -		

**Natriumchromat** ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ ). Das sehr leicht in Wasser lösliche Salz krystallisirt aus der auf 52° B. eingedampften Lösung beim Erkalten in gelben Nadeln aus, die durch Centrifugiren von der anhaftenden Mutterlauge getrennt werden. Es zieht begierig Feuchtigkeit an und zerfliesst. Als Verunreinigungen finden sich Alkalisulfate und Karbonate. Der  $\text{CrO}_3$ -Gehalt wird durch Titration bestimmt.

Anwendung. Die beiden neutralen Chromate finden beschränkte Anwendung in der Färberei und zur Darstellung von Chromfarben.

**Kaliumbichromat** (rothes oder saures chromsaures Kalium,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , mit 68,09%  $\text{CrO}_3$ ). Kommt in schön gelbrothen, triklinen Krystallen in den Handel, die gewöhnlich durch etwas  $\text{K}_2\text{SO}_4$  verunreinigt sind, auch einen geringen Rückstand beim Auflösen in Wasser hinterlassen. Es ist (wie das neutrale Salz) in der Rothgluth schmelzbar und wird in sehr hoher Temperatur in neutrales Salz, Chromoxyd und Sauerstoff zerlegt. Das feste Salz und die wässrige Lösung sind sehr giftig und ätzen stark. In Alkohol ist es unlöslich.

100 Theile Wasser lösen nach Alluard bei

	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
0°	4,6 Th.	40°	25,9 Th.	80°	68,6 Th.
10°	7,4 -	50°	35,0 -	90°	81,1 -
20°	12,4 -	60°	45,0 -	100°	94,1 -
30°	18,4 -	70°	56,7 -		

Die specifischen Gewichte und Gehalte der Lösungen von 19,5° C. sind nach Kremers und Gerlach:

% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Spec. Gew.	% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Spec. Gew.	% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Spec. Gew.
1	1,007	6	1,043	11	1,080
2	1,015	7	1,050	12	1,087
3	1,022	8	1,056	13	1,095
4	1,030	9	1,065	14	1,102
5	1,037	10	1,073	15	1,110

Für die Handelswaare wird ein  $\text{CrO}_3$ -Gehalt von 67,5—68,0% garantirt; man bestimmt die  $\text{CrO}_3$  durch Titration und den  $\text{SO}_3$ -Gehalt gewichtsanalytisch wie oben.

Anwendung. Es wird in grossen Mengen in der Färberei verwendet, ferner zur Darstellung von Chromsäure, Chromoxyd, Chromalaun und sonstigen Chromverbindungen, zur Darstellung vieler Farben, zur Fabrikation von Anilin- und Alizarinfarben, zu Zündmassen, zur Reinigung von Holzessig, zur Entfuselung von Branntwein, in der Photographie (Chromleim), in der Photolithographie, zum Härten und Konserviren anatomischer Präparate, zur Herstellung der Chromsäurelösung für Bunsen-Elemente etc. etc.

**Natriumbichromat** ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , mit 76,39%  $\text{CrO}_3$ ). Das reine Salz kommt in hyacinthrothen, triklinen mit Prismen  $2\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in den Handel; dieselben sind sehr hygroskopisch, zerfliessen leicht, schmelzen etwas über  $100^\circ\text{C}$ . und verlieren dabei das Krystallwasser. In grösster Menge wird es indessen im entwässerten Zustande als eine bröckelige Masse bez. in Platten und verunreinigt durch Natriumsulfat, unlösliche kohlige Substanzen etc. in den Verkehr gebracht, deren  $\text{CrO}_3$ -Gehalt 73—74% betragen soll.

Man bestimmt in der Regel nur den  $\text{CrO}_3$ -Gehalt durch Titration. Reine, wässrige Lösungen haben folgende spezifische Gewichte und Gehalte:

% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Spec. Gew.	% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Spec. Gew.
1	1,007	30	1,208
5	1,035	35	1,245
10	1,071	40	1,280
15	1,105	45	1,313
20	1,141	50	1,343
25	1,171		

Anwendung. Es wird wie das Kaliumbichromat verwendet und hat dasselbe wegen seines niedrigeren Preises vielfach verdrängt, besonders in der Färberei und im Zeugdruck.

**Chromfluorid** ( $\text{Cr}_2\text{F}_6 + 8\text{H}_2\text{O}$ ). Das Fluorid und seine Doppelsalze dissociiren leicht in wässrigen Lösungen unter Abscheidung von Chromhydroxyd  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , und werden seit einigen Jahren als Beizmittel in der Färberei und im Zeugdruck angewendet. Im Handel kommt das Fluorid als luftbeständiges, dunkelgrünes Pulver vor, das in hölzernen oder kupfernen Gefässen in Wasser gelöst wird.

**Chromacetat**, Chromchlorid, Chromisulfat etc. finden ebenfalls als Chrombeizen ausgedehnte Anwendung in der Färberei u. s. w.

**Chromalaun** ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ , mit 15,28%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 9,41%  $\text{K}_2\text{O}$ , 32,04%  $\text{SO}_3$ ). Das Präparat bildet grosse Oktaëder, die im auffallenden Lichte schwarz, im durchfallenden Lichte dunkelviolettt gefärbt erscheinen. In 100 Th. kaltem Wasser lösen sich etwa 20 Th.

mit bläulich-violetter Farbe auf; durch Kochen wird die Lösung grün und giebt nach dem Eindampfen erst Krystalle, wenn sie längere Zeit in der Kälte gestanden hat. Der Chromalaun entsteht in grossen Massen als Abfallprodukt aus der zu Oxydationszwecken, z. B. bei der Fabrikation von Anthrachinon etc., benutzten Mischung von Kaliumchromatlösungen und Schwefelsäure.

Den  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt bestimmt man durch Oxydation des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zu  $\text{CrO}_3$  in der mit Kali oder Natron versetzten Lösung mittels in kleinen Mengen zugegebenen Natriumsuperoxyds, Zerstörung des Ueberschusses von  $\text{NaO}$  durch Erwärmen der Lösung unter Einleiten von  $\text{CO}_2$ , starkes Ansäuern der abgekühlten Lösung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Titration der Chromsäure (wie oben). Etwaige Verunreinigung des Alauns durch  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ergibt sich aus der wie gewöhnlich ausgeführten  $\text{SO}_3$ -Bestimmung und der Ermittlung des Glühverlustes (Wasser) bei mässiger Hitze.

Anwendung. Er wird hauptsächlich in der Färberei als Beizmittel und zur Herstellung von Chromacetatbeize (mittels Bleiacetat) etc. verwendet; ausserdem bei der Fabrikation von chromgarem Leder in Mischung mit Kochsalz, zur Herstellung von Chromluster für die Thonwarenindustrie u. s. w. Grosse Massen werden zu chromsauren Salzen regenerirt.

## Zinksalze.

*Zinkvitriol* ( $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ). Im reinen Zustande bildet das Salz farblose, glasglänzende, rhombische Krystalle, die in trockener Luft schnell verwittern und beim schnellen Erhitzen im Krystallwasser schmelzen. Aus Lösungen von  $30^\circ\text{C}$ . krystallisirt es mit 6 Molekülen Wasser; diese verliert das Salz beim Erhitzen auf wenig über  $100^\circ\text{C}$ ., während das letzte Wasser erst beim gelinden Glühen fortgeht.

In starker Glühhitze zersetzt sich der Zinkvitriol in  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}$ . Das rohe Salz kommt in Platten und Kegeln in den Handel, die man aus geschmolzenen Krystallen hergestellt hat.

Die häufigst vorkommende Verunreinigung ist Mangansulfat; seltener finden sich kleine Mengen der Sulfate von  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$  und  $\text{Cd}$  darin. Mangan und Eisen scheiden sich beim Uebersättigen der wässrigen Lösung mit Ammoniak beim Stehen an der Luft als Hydroxyde aus.

Kupfer und Kadmium werden durch  $\text{H}_2\text{S}$  aus der mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerten wässrigen Lösung gefällt. Die unerhebliche Verunreinigung durch  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{MgSO}_4$  beeinträchtigt die technische Verwendung des Vitriols nicht.

	100 Theile Wasser lösen bei			Zn SO <sub>4</sub>	Zn SO <sub>4</sub> + 7 H <sub>2</sub> O
	Zn SO <sub>4</sub>	Zn SO <sub>4</sub> + 7 H <sub>2</sub> O		Zn SO <sub>4</sub>	Zn SO <sub>4</sub> + 7 H <sub>2</sub> O
0°	43,02	115,22	60°	74,20	313,48
10°	48,36	138,21	70°	79,25	369,36
20°	53,13	161,49	80°	84,60	442,62
30°	58,40	190,90	90°	89,78	533,02
40°	63,52	224,05	100°	95,03	653,59
50°	68,75	263,84			

Specifische Gewichte und Gehalte wässriger Lösungen bei 15° C.

% Zn SO <sub>4</sub> + 7 H <sub>2</sub> O	Spec. Gew.	% Zn SO <sub>4</sub> + 7 H <sub>2</sub> O	Spec. Gew.
5	1,029	35	1,231
10	1,059	40	1,271
15	1,091	45	1,310
20	1,124	50	1,352
25	1,167	55	1,399
30	1,193	60	1,445

Anwendung. Zum Konserviren von Holz und Häuten, zum Desinficiren, in der Kattundruckerei, zur Darstellung von Zinkpräparaten und Farben (Griffith's Weiss, Lithopon etc.), in der Medicin, zur Darstellung von Sauerstoff und rauchender Schwefelsäure, als Zusatz bei der Firnißbereitung u. s. w.

**Chlorzink** (Zn Cl<sub>2</sub>). Das wasserfreie Chlorid ist eine durchscheinende, weissliche Masse vom spec. Gew. 2,75 (Zinkbutter), die sehr hygroskopisch ist, sich sehr leicht in Wasser und Alkohol löst, bei 100° schmilzt und in der Rothgluth destillirt. Es entzieht organischen Substanzen die Elemente des Wassers, verkohlt Holz, verwandelt in concentrirter Lösung Papier in Pergamentpapier und wirkt höchst ätzend. In den Handel kommt es in Form von Stücken, die man gewöhnlich nur auf ihre Löslichkeit in Wasser (Freisein von Oxychlorid) prüft. Die concentrirten wässrigen Lösungen von Chlorzink, ebenfalls Handelswaare, prüft man auf freie Säure (Entfärbung von Ultramarinpapier) und auf ihr spec. Gewicht.

Die Gehalte und specifischen Gewichte wässriger Lösungen bei 19,5° C. sind nach Krämer:

% Zn Cl <sub>2</sub>	Spec. Gew.	% Zn Cl <sub>2</sub>	Spec. Gew.
5	1,045	35	1,352
10	1,091	40	1,420
15	1,137	45	1,488
20	1,186	50	1,566
25	1,238	55	1,650
30	1,291	60	1,740

Anwendung. Zum Imprägniren von Holz (Eisenbahnschwellen) und zur Konservirung thierischer Stoffe; bei der Darstellung von Pergamentpapier, Aether, Stearinsäure; in der Färberei als Beize für Anilinblau, mit Chlorkalk zum Bleichen des Papiers; bei chemischen Arbeiten als wasserentziehendes Mittel und als Bad zum Erhitzen von Gefässen auf bestimmte, höhere Temperaturgrade; zum Desinfectiren, in der Chirurgie als Aetzmittel. Durch Anrühren der syrupartigen Lösung mit einer entsprechenden Menge Zinkoxyd erhält man das sehr hart werdende Zinkoxychlorid, das als Zahnkitt und in Mischung mit Glaspulver als Metallkitt verwendet wird.

Die mit Salmiak versetzte Lösung von Zink in Salzsäure (1 Th. Zink, 1 Th. Salmiak) dient als Löthwasser und zum Verzinnen und Verbleien von Kupfer und Eisen.

**Zinkacetat**,  $Zn(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$ , löst sich sehr leicht in Wasser und wird als Beizmittel in der Färberei angewendet. Auf Verunreinigungen prüft man es wie den Zinkvitriol.

Die Zinksalze sind giftig.

### Kupfersalze.

**Kupfervitriol** ( $CuSO_4 + 5H_2O$ ). Das Salz kommt in grossen, hellblauen und durchsichtigen triklinen Krystallen in den Handel, die in trockener Luft oberflächlich verwittern. Am häufigsten ist der Vitriol durch Ferrosulfat verunreinigt, seltener durch erhebliche Mengen von Zink- und Nickelsulfat; fast immer enthält er Spuren von Wismuth, Arsen und Antimon. Gewöhnlich prüft man nur auf Freisein von Eisen, indem man die wässrige Lösung mit Ammoniak übersättigt. Zur genauen Untersuchung empfiehlt sich die Hampe'sche Methode der „Handelskupferanalyse“ (siehe S. 221 u. f.). Fällt man aus der Lösung einer abgewogenen Menge (3—5 g) des Salzes das Kupfer elektrolytisch aus, so geben sich hierbei schon nennenswerthe Mengen von Arsen und Antimon zu erkennen (siehe S. 196).

Beim Erhitzen auf ca. 200° C. verliert der Kupfervitriol alles Wasser und giebt ein weissliches, sehr hygroskopisches Pulver. In Alkohol ist er unlöslich. 100 Th. Wasser lösen nach Poggiale bei

10°	20°	40°	80°	100°
36,9	42,3	56,9	118,0	203,3 Th. $CuSO_4 + 5H_2O$
20,9	23,5	30,3	53,1	75,3 Th. $CuSO_4$

## Gehalt und spec. Gew. der Lösungen bei 15° C.

% CuSO <sub>4</sub> +5H <sub>2</sub> O	Spec. Gew.	% CuSO <sub>4</sub> +5H <sub>2</sub> O	Spec. Gew.	% CuSO <sub>4</sub> +5H <sub>2</sub> O	Spec. Gew.
1	1,007	10	1,069	19	1,144
2	1,013	11	1,076	20	1,152
3	1,020	12	1,084	21	1,160
4	1,027	13	1,091	22	1,169
5	1,033	14	1,096	23	1,177
6	1,040	15	1,114	24	1,185
7	1,048	16	1,121	25	1,193
8	1,055	17	1,129		
9	1,062	18	1,137		

Anwendung. In der Färberei und zur Darstellung grüner und blauer Farben, zum Konserviren des Holzes und der Thierbälge, zum Beizen des Saatgetreides und zur Vernichtung von pflanzlichen Parasiten (Bordelaiser Brühe etc.), in der Galvanoplastik, in der Metallurgie zur Herstellung des Magistrals zur Silbergewinnung, zum Präpariren der Thonkugeln für den Deacon-Process der Chlorgewinnung; in der Medicin als Aetzmittel u. s. w.

**Kupferchlorid** (Cu Cl<sub>2</sub>, krystallisirt: Cu Cl<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub> O).

Dieses Salz wird hauptsächlich bei der Fabrikation von Anilinviolett als Sauerstoffüberträger benutzt und kann für diese Verwendung sulfathaltig sein, ferner zur Herstellung von waschechtem Schwarz (Melanin), zum Zeichnen von Wäsche etc., zur Reinigung des Goldes u. s. w.

Gewöhnlich wird es nur auf einen Eisengehalt geprüft (wie Kupfervitriol, s. oben) und der Kupfergehalt durch Titration der heissen, salzsauren Lösung mittels Zinnchlorürlösung nach dem Verfahren von Weyl (S. 201 u. f.) bestimmt. Verunreinigende Alkalisalze (Na Cl etc.) erhält man, wenn man das Kupfer aus der wässrigen Lösung durch H<sub>2</sub> S fällt und das Filtrat vom Cu S abdampft. Das reine, wasserhaltige Salz bildet schön grüne, rhombische Prismen oder Nadeln; das durch Erhitzen über 100° entwässerte Chlorid bildet eine braune, sehr hygroskopische Masse. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich.

Wässrige Lösungen von 17,5° C. haben nach Franz folgende Gehalte:

Spec. Gew.	% Cu Cl <sub>2</sub>	Spec. Gew.	% Cu Cl <sub>2</sub>	Spec. Gew.	% Cu Cl <sub>2</sub>
1,018	2	1,170	16	1,362	30
1,036	4	1,195	18	1,395	32
1,055	6	1,222	20	1,429	34
1,073	8	1,250	22	1,462	36
1,092	10	1,278	24	1,495	38
1,118	12	1,306	26	1,528	40
1,144	14	1,334	28		

**Kupferniträt**,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . Die bei niedriger Temperatur erhaltene Verbindung mit  $6 \text{H}_2\text{O}$  schmilzt schon bei ca.  $30^\circ \text{C}$ . und bildet hellblaue tafelförmige Krystalle; in geringerer Kälte erhält man dunkelblaue, prismatische Krystalle des Salzes mit  $3 \text{H}_2\text{O}$ , die bei  $115^\circ \text{C}$ . schmelzen. Beide Salze sind sehr hygroskopisch und leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Als Verunreinigungen finden sich vor: Nitate von Pb, Zn und Na, sowie Sulfate von Cu und Na. Die nicht absichtlich verunreinigte Handelswaare soll bis zu 7% an Verunreinigungen enthalten.

Blei kann man durch Abdampfen der Lösung mit überschüssiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Sulfat abscheiden und bestimmen; aus dem Filtrate vom  $\text{PbSO}_4$  fällt man das Kupfer elektrolytisch, aus der entkupferten Lösung das Zink (nach dem Neutralisiren der Lösung mit Ammoniak) durch  $\text{H}_2\text{S}$  als  $\text{ZnS}$ . Das Filtrat vom  $\text{ZnS}$  wird eingedampft, die Ammonsalze verjagt und in dem Glührückstande Ca, Mg und Alkalisalze bestimmt. Zur  $\text{SO}_3$ -Bestimmung wird eine besondere Portion wiederholt mit Salzsäure abgedampft und die verdünnte, salzsaure Lösung heiss durch  $\text{BaCl}_2$ -Lösung gefällt.

Anwendung. Als Oxydationsmittel bei der Fabrikation der Theerfarben, zur Darstellung von Kupferfarben, zum Ueberkupfern (Brüniren) von Eisen, in der Kattundruckerei u. s. w.

**Kupferacetat** (krystallisirter Grünspan,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Das in dunkel-blaugrünen Krystallen in den Handel kommende Salz ist gewöhnlich sehr rein und nur durch eine minimale Menge Eisen verunreinigt. Man prüft es auf seine Reinheit wie den Kupfervitriol.

Anwendung. Beim Zeugdruck und zur Herstellung von Kupferfarben (Schweinfurter Grün etc.).

## Bleisalze.

**Bleiacetat** (Bleizucker,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ).

Der reine, weisse Bleizucker krystallisirt in farblosen Tafeln oder Säulen, die in trockener Luft verwittern, allmählich Wasser und etwas Essigsäure unter Aufnahme von Kohlensäure verlieren. Frisch bereitetes Salz löst sich vollkommen klar in Wasser; die Lösung des verwitterten Salzes ist durch Bleikarbonat getrübt, das man durch einige Tropfen Essigsäure auflöst. Bei  $75^\circ \text{C}$ . schmilzt das Salz im Krystallwasser, wird bei  $100^\circ$  wasserfrei und fest und schmilzt dann wieder bei  $280^\circ$ . 1 Th. Salz löst sich bei  $15^\circ$  in 1,5 Th. Wasser, bei  $40^\circ$  in 1 Th., bei  $100^\circ$  in 0,5 Th. Alkohol löst etwa  $\frac{1}{8}$  seines Gewichts; in Aether ist es unlöslich. Fällt man die Lösung durch  $\text{H}_2\text{S}$ , so darf das Filtrat vom Pb S

keinen Abdampfungsrückstand hinterlassen (Eisen). Auf Kupfer prüft man, indem man eine concentrirte wässrige Lösung des Salzes durch  $H_2SO_4$  fällt und das eingedampfte Filtrat vom  $PbSO_4$  mit Ammoniak übersättigt.

**Brauner Bleizucker.** Dieses aus rohem Holzessig und Glätte hergestellte Präparat kommt im geschmolzenen Zustande in unregelmässigen Stücken in den Handel. Man bestimmt den Bleigehalt durch Ausfällung aus der Lösung des Salzes mittels  $H_2SO_4$ .

**Anwendung.** Bleizucker wird überwiegend in der Färberei und beim Zeugdruck zur Herstellung von Beizen (essigsäure Thonerde, Rothbeize) und zur Fabrikation von Bleifarben verwendet, ferner zur Darstellung von basischem Acetat, Bleiessig und Bleiwasser.

Den Essigsäuregehalt im Bleizucker und Bleiessig bestimmt man nach Salomon, indem man die Lösungen mit titrirter Kalilauge bei Gegenwart von Phenolphthalein stark alkalisch macht und den Ueberschuss mit gestellter, gleichwerthiger Essigsäure bis zum Verschwinden der Rothfärbung zurücktitrirt. Aus der Differenz ergibt sich die an Blei gebundene Essigsäure. Bleiessig wird zunächst mit titrirter Essigsäure angesäuert, Kalilauge im Ueberschuss zugesetzt und dann mit Essigsäure zurücktitrirt.

Fresenius fällt die Auflösung von 5 g Bleizucker in Wasser in einem  $\frac{1}{4}$  Literkolben durch einen gemessenen kleinen Ueberschuss von  $H_2SO_4$ , schwenkt um, füllt zur Marke auf, setzt noch so viel Wasser hinzu, wie dem Volumen des ausgefallenen Bleisulfats (spec. Gew. 6,3) entspricht, schüttelt und filtrirt durch ein trockenes Filter. Aus einem Fünftel des Filtrats (50 ccm) fällt man die Schwefelsäure durch Chlorbaryumlösung, wägt das Baryumsulfat und findet so aus der zur Fällung des Bleis verbrauchten Schwefelsäure den Bleigehalt des Acetats. Weitere 50 ccm werden mit Normalalkali titrirt, die  $H_2SO_4$  in Abzug gebracht und dadurch der Essigsäuregehalt des Bleiacetats ermittelt.

**Bleinitrat**,  $Pb(NO_3)_2$ . Das Salz kommt in farblosen oder weissen, regulären Krystallen (Oktaëder und Kombinationen von Oktaëder und Würfel) in den Handel, die selten nennenswerth verunreinigt sind. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich; die bei  $20^\circ C$ . gesättigte Lösung (spec. Gew. 1,415) enthält 37 %  $PbN_2O_6$ . Schwache Salpetersäure und 90 %-iger Alkohol lösen nur geringe Mengen; in starker Salpetersäure und absolutem Alkohol ist es unlöslich.

Zur Prüfung auf Verunreinigungen führt man das Blei durch Abdampfen der Lösung mit überschüssiger  $H_2SO_4$  in Sulfat über und untersucht den beim Verdampfen des Filtrats vom  $PbSO_4$  etwa verbleibenden Rückstand auf Cu, Fe und Ca.

**Anwendung.** Es wird in viel geringerer Menge als das Acetat

in der Färberei, beim Zeugdruck und zur Herstellung von Bleifarben verwendet. Mit Bleisuperoxyd gemischt dient es als Zündmasse.

**Bleisulfat**,  $PbSO_4$ . Rohes Bleisulfat wird in grossen Massen als Nebenprodukt bei der Darstellung von Aluminiumacetat und Ferriacetatlösungen in den Kattundruckereien erhalten und zum grössten Theil an Bleihütten verkauft. Kleinere Quantitäten werden zu Bleifarben (Bleiweiss, Chromgelb, Mennige) verarbeitet. Es kommt als wasserhaltige und bräunlich gefärbte Masse in den Handel; die Färbung rührt von dem zur Umsetzung mit Alaun oder Eisenalaun verwendeten holzessigsauren Blei her. Die Untersuchung erstreckt sich gewöhnlich nur auf die Bestimmung des Bleigehalts. Man löst eine Durchschnittsprobe von einigen g in einer heissen concentrirten Lösung von Ammoniumacetat, filtrirt und fällt aus der verdünnten Lösung durch  $H_2SO_4$  reines Bleisulfat. Auf den Hüttenwerken probirt man die Waare auf trockenem Wege, durch Schmelzen mit Pottasche, Mehl und Eisen (s. „Bleiprüben“ S. 249 ff.).

### Zinnsalze.

**Zinnchlorür** (Zinnsalz,  $SnCl_2 + 2H_2O$ ). Die Handelswaare besteht aus fettglänzenden, farblosen oder blass gelblichweissen Krystallnadeln, die von der anhaftenden Mutterlauge durch Centrifugiren befreit sind. Gewöhnlich enthält es nur die dem zur Herstellung verwendeten Zinn und der Salzsäure entstammenden Verunreinigungen in geringer Menge, selten ist es durch Bittersalz oder Zinkvitriol verfälscht.

Nur das frisch bereitete Präparat löst sich in wenig Wasser und in absolutem Alkohol vollkommen auf; längere Zeit der Luft ausgesetzte Waare enthält in Wasser unlösliches Oxychlorid, das durch Erhitzen der salzsauren Lösung mit Zinnzusatz wieder in  $SnCl_2$  übergeführt wird.

Beim starken Verdünnen der wässrigen Lösung scheidet sich reichlich Oxychlorür,  $Sn(OH)Cl$  ab; mit Salzsäure, Salmiak oder Weinsäure versetzte Lösungen bleiben klar. Das feste Salz und seine Lösungen nehmen begierig Sauerstoff aus der Luft auf.

Untersuchung. Man bestimmt den  $SnCl_2$ -Gehalt, indem man eine abgewogene Quantität des Salzes in heisse, salzsaure Eisenchloridlösung (im Ueberschuss angewendet) einträgt und in der sehr stark verdünnten, mit  $H_2SO_4$  und  $Na_2SO_4$  versetzten Lösung das entstandene Eisenchlorür mit Permanganatlösung titrirt (siehe „Eisen“ S. 35).

Nach Lenssen wird die mit Seignettesalz und einer Lösung von  $NaHCO_3$  versetzte Zinnsalzlösung mit Jodlösung nach dem Zusatze frisch bereiteter Stärkelösung bis zum Eintritte der Blaufärbung titrirt; 251,68 Th. Jod entsprechen 118,15 Th. Zinn.

Verunreinigungen durch Blei, Kupfer, Zink und Eisen bleiben als Schwefelmetalle zurück, wenn man die mit Ammoniak übersättigte Lösung des Salzes mit einer reichlichen Menge von gelbem  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  versetzt und einige Zeit erwärmt. Schwefelsaure Salze veranlassen Fällung von  $\text{BaSO}_4$  in der stark salzsauren, verdünnten Lösung. Nach Merz bleiben Zinksulfat und Magnesiumsulfat als krystallinische Partikel ungelöst zurück, wenn man einige g des Salzes mit der fünf-fachen Menge absoluten Alkohols verrührt; etwa vorhandenes Zinnoxchlorid bleibt hierbei in Flocken ungelöst.

Die Gehalte der mit Salzsäure versetzten wässrigen Lösungen lassen sich annähernd aus ihrem specifischen Gewichte ermitteln.

Gerlach hat für Lösungen von  $15^\circ \text{C}$ . folgende Tabelle aufgestellt:

$\% \text{Sn Cl}_2$ + $2\text{H}_2\text{O}$	Spec. Gew.						
2	1,013	22	1,161	42	1,352	62	1,613
4	1,026	24	1,177	44	1,374	64	1,644
6	1,040	26	1,194	46	1,397	66	1,677
8	1,054	28	1,212	48	1,421	68	1,711
10	1,068	30	1,230	50	1,445	70	1,745
12	1,083	32	1,249	52	1,471	72	1,783
14	1,097	34	1,268	54	1,497	74	1,821
16	1,113	36	1,288	56	1,525	75	1,840
18	1,128	38	1,309	58	1,554		
20	1,144	40	1,330	60	1,582		

Anwendung. Es wird namentlich in der Färberei als Beizmittel und zur Reduktion von Indigo, Eisenoxyd und Manganoxyd auf Zeugen angewendet. Ausserdem zur galvanischen Verzinnung, zur Darstellung von Goldpurpur, Lackfarben etc.

**Zinnchlorid** (Doppelchlorzinn,  $\text{Sn Cl}_4$ ). Die reine, flüssige Verbindung kommt selten in den Handel; weit häufiger kommt es als wasserhaltige, mit Chlornatrium versetzte Salzmasse und in konzentrierten Lösungen vor. Lösungen von Zinn in Königswasser werden in der Färberei salpetersaures Zinn, Zinnkomposition, Zinnsolution, Physik, Scharlachkomposition, Rosirsalz u. s. w. genannt und sind gewöhnlich durch freie Salpetersäure, Eisenchlorid, Chlorzink, Kochsalz und Zinnchlorür verunreinigt oder absichtlich (mit den 3 letztgenannten Verbindungen) versetzt. Mit  $5\text{H}_2\text{O}$  bildet das Chlorid eine weisse Salzmasse, die wie die anderen Präparate verwendet wird.

Prüfung. Zinnchlorür giebt sich beim Zusatze von Sublimatlösung durch Abscheidung von Quecksilberchlorür (Kalomel) zu erkennen; Kupfer, Blei, Zn und Fe bleiben als S-Metalle bei der Behandlung mit

Ammoniak und Schwefelammonium zurück. Alkalisalze erhält man neben Zn- und Fe-Salzen, wenn man das Zinn aus der Lösung durch  $H_2S$  fällt und das Filtrat abdampft. Salpetersäure weist man durch ein Stückchen Eisenvitriol nach, der die Flüssigkeit in der nächsten Umgebung roth färbt.

Den Gesamt-Zinngehalt findet man, indem man einen Streifen von reinem, starken Zinkblech etwa 12 Stunden in der Lösung stehen lässt, das ausgefällte schwammige Zinn mit einem Haarpinsel herunterbringt, es auswäscht, in heisser Eisenchloridlösung auflöst und das entstandene Eisenchlorür in der Lösung titirt (siehe oben, Zinnchlorür).



Man kann das Zinn auch in Salzsäure lösen und in der Lösung nach dem Verfahren von Lenssen titiren.

In einer besonderen Probe titirt man das vorhandene Zinnchlorür nach demselben Verfahren und findet so das in dem Präparate enthaltene Zinnchlorid aus der Differenz beider Zinnbestimmungen.

Wenn die Zinnchloridlösung nicht erheblich verunreinigt ist, lässt sich ihr annähernder Gehalt aus dem specifischen Gewicht feststellen. Man benutzt hierzu die nachstehende Tabelle von Gerlach; Temperatur der Lösungen  $15^\circ \text{C.}^1$ .

Spec. Gew.	% Sn Cl <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	Spec. Gew.	% Sn Cl <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O
1,030	5	1,320	45
1,059	10	1,366	50
1,091	15	1,416	55
1,124	20	1,468	60
1,158	25	1,526	65
1,195	30	1,587	70
1,235	35	1,727	80
1,276	40	1,893	90

Anwendung. Als Beizmittel in der Färberei, namentlich beim Färben mit Cochenille und Alizarin; in der Zeugdruckerei und zur Herstellung von Farblacken.

**Ammoniumzinkchlorid** (Pinksalz,  $\text{Sn Cl}_4 \cdot 2 \text{NH}_4 \text{Cl}$ ). Dieses Präparat bildet schöne, weisse Krystalle, die sich sehr leicht in Wasser lösen. Man prüft (wie oben) auf den Zinngehalt, da das Salz häufig einen Ueberschuss von Salmiak enthält. Es wird vielfach als Ersatz für das stärker ätzende Zinnchlorid in der Färberei u. s. w. verwendet.

<sup>1)</sup> Diese Tabelle darf beim käuflichen Zinnchlorid meist nicht benutzt werden, da dieses häufig nach seiner Bereitungsweise Chlornatrium oder Chlorammonium enthält (s. u. Pinksalz). D. H.

**Natriumstannat** (zinnsaures Natron, Präparirsalz,  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ). Das reine Salz bildet farblose Krystalle; die gewöhnliche Handelswaare pflegt stark durch Soda und Aetznatron verunreinigt zu sein, ist auch nicht selten arsenhaltig. Man bestimmt den Zinngehalt durch Ausfällen mittels Zink, Lösen des ausgewaschenen Zinns in Salzsäure und Titriren nach dem Verfahren von Lenssen (siehe oben). Auf Arsen prüft man mit Benutzung eines einfachen Marsh'schen Apparates. Es dient als Präparirsalz (Grundirrsalz) für baumwollene und wollene Gewebe in der Färberei und im Zeugdruck, zum Bleichen baumwollener Garne, zum Verzinnen u. s. w.

### Silber- und Goldsalze.

**Silbernitrat** (Höllenstein,  $\text{AgNO}_3$ ). Das reine Salz krystallisirt in grossen, farblosen rhombischen Tafeln, die sich, wenn Staub hinzutreten kann, am Licht schwärzen. Bei  $218^\circ\text{C}$ . schmilzt das Nitrat und erstarrt zu einer krystallinisch-strahligen Masse. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. 100 Theile Wasser lösen bei:

$0^\circ$	$19,5^\circ$	$54^\circ$	$85^\circ$	$100^\circ$
121,9	227,3	500	714	1111 Theile $\text{AgNO}_3$ .

Prüfung. Das reine Salz löst sich vollkommen klar in Wasser auf, die farblose Lösung darf sich beim starken Uebersättigen mit Ammoniak nicht trüben (Blei, Wismuth) oder bläulich färben (Kupfer).

Den Silbergehalt bestimmt man gewichtsanalytisch als Chlorsilber, maassanalytisch durch Titration mit Rhodanammoniumlösung nach der Methode von Volhard (siehe „Silber“). Das für chirurgische Zwecke in Stengeln (Aetzstifte) in den Handel kommende Salz ist von solchen, die für den gleichen Zweck durch Zusammenschmelzen mit  $\text{KNO}_3$  hergestellt werden, durch das Aussehen nicht zu unterscheiden. Man berechnet den Salpetergehalt entweder aus dem Resultate der Silberbestimmung (als Differenz an 100%), oder man bestimmt in dem Abdampfungsrückstande des Filtrates vom Chlorsilber das Chlorkalium und berechnet daraus das  $\text{KNO}_3$ . Qualitativ erkennt man das Vorhandensein von Salpeter, wenn man einen Streifen Fliesspapier mit der wässrigen Lösung tränkt, trocknet und verascht, an der stark alkalischen Reaktion des Rückstandes.

Anwendung. In der Photographie, zur Herstellung von Silber spiegeln, in der Medicin, zum Schwarzbeizen von Metallen, zur Herstellung der Versilberungsbäder für die Alfenidefabrikation, zum Zeichnen von Wäsche etc. Der Verbrauch für photographische Zwecke wird auf 30 Millionen Mark jährlich geschätzt.

**Goldchlorid** ( $\text{Au Cl}_3$ ) bildet eine gelbbraune, zerfliessliche Masse, die sich leicht und mit gelbrother Farbe in Wasser, Alkohol und Aether löst.

**Chlorwasserstoff-Goldchlorid** ( $\text{H Au Cl}_4 + 4 \text{H}_2 \text{O}$ ) bildet lange, gelbe Krystallnadeln. Beim vorsichtigen Erhitzen im bedeckten Porzellantiegel bis zum starken Glühen hinterlassen beide Präparate reines Gold, das reine Chlorid ( $\text{Au Cl}_3$ ) 64,79 %, die salzsaure Verbindung 47,69 %.

Beide dienen zur Herstellung von Vergoldungsbädern, von Goldpurpur und anderen Goldpräparaten.

**Natriumgoldchlorid** (Goldsalz,  $\text{Na Au Cl}_4 + 2 \text{H}_2 \text{O}$ ). Das Salz krystallisiert in goldgelben, rhombischen Prismen, die leicht verwittern. Der Goldgehalt beträgt 49,5 %. Es ist in Wasser leicht löslich.

Anwendung. In der Photographie zum Tönen der Papierbilder, in der Porzellanmalerei, zum Färben von Glasflüssen (Rubinglas) und in der Medicin.

**Kaliumgoldchlorid** ( $\text{K Au Cl}_4 + 2 \text{H}_2 \text{O}$ ) und **Ammoniumgoldchlorid** ( $2 \text{NH}_4 \text{Au Cl}_4 + 5 \text{H}_2 \text{O}$ ) sind gelbe, gut krystallisierende Salze, die wie das „Goldsalz“ verwendet werden.

Untersuchung. Zur Goldbestimmung erhitzt man eine kleine Einwage der mit dem halben Gewichte  $\text{Na}_2 \text{CO}_3$  gemischten Salze in einem bedeckten Porzellantiegel allmählich bis zum Glühen, lässt erkalten, löst die Salze in heissem Wasser, trocknet, glüht und wägt das Gold. Von Verunreinigungen findet sich nur Kupfer in Spuren vor. Zur Bestimmung desselben fällt man das Gold aus der salzsauren Lösung der Goldverbindung durch Zusatz von reinem Eisenvitriol unter Erwärmen aus und leitet in das Filtrat längere Zeit Schwefelwasserstoff.

Die Silber- und Goldsalze sind sehr giftig.