

Notiz über die quantitative Bestimmung des Kupfers

von

Dr. Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Februar 1897.)

Die eben erschienene Abhandlung von Murmann¹ »Über die quantitative Analyse des Werkkupfers« enthält einige auf Missverständniss beruhende Angaben über den Inhalt meiner vor einiger Zeit veröffentlichten Mittheilung über die quantitative Bestimmung des Kupfers als Sulfür,² welche ich im Nachfolgenden berichtigen möchte.

I. Murmann sagt in seiner Abhandlung: »Da eine Arbeit von Wegscheider erschien, welche als Fehler beiläufig -0.3% bei aufmerksamer Behandlung angab«, ferner: »Die erhaltenen Resultate scheinen also eine Bestätigung der Ansicht Wegscheider's u. A. zu geben dafür, dass die Sulfürmethode zu niedrige Zahlen gibt«. Thatsächlich habe ich aber an keiner Stelle behauptet, dass die Sulfürmethode bei gelindem Glühen zu niedrige Zahlen gebe. Auch kann aus meinen Analysen ein solcher Schluss nicht gezogen werden. Die erhaltenen Resultate stelle ich in folgender Tabelle zusammen; unter I. stehen die Seiten meiner Veröffentlichung, auf denen die betreffende Analyse mitgetheilt ist, unter II. die Gramme Kupfersulfür, welche nach der Rechnung hätten erhalten werden sollen, unter III. die wirklich erhaltene Menge in Grammen, unter IV. der Fehler in Milligrammen, unter V. der Fehler in Procenten.

¹ Monatshefte für Chemie, 17, 697 (1896).

² Monatshefte für Chemie, 14, 315 (1893).

I.	II.	III.	IV.	V.
316	0·2907	0·2906—0·2913	—0·1 bis +0·6	—0·05 bis +0·19
316—318	0·3653	0·3640	—1·3	—0·36
321	0·4262	0·4273	+1·1	+0·26

Als Ausgangsmaterial diente krystallisirter Kupfervitriol. Bei der erstangeführten Analyse wurde das Kupfer zuerst mit Kalilauge ausgefällt und das erhaltene Oxyd in Sulfür verwandelt. Bei der zweiten und dritten wurde das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt; das erhaltene Sulfid wurde bei der zweiten Analyse sofort, bei der dritten nach vorhergegangenen Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom dem Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre unterworfen.

Den Schluss, dass die Sulfürmethode zu niedrige Ergebnisse liefere, gestatten die erhaltenen Zahlen nicht, und zwar selbst dann nicht, wenn man bloss die zweite Analyse (als die einzige, bei welcher keine unnöthigen Nebenoperationen vorgenommen wurden) berücksichtigen wollte. Es ist unzulässig, einen solchen Schluss aus einer einzigen Analyse zu ziehen, bei der die Abweichung vom theoretischen Werth 1 *mg* nicht wesentlich übersteigt. Ein Fehler von ungefähr 1 *mg* kann bei einer nur mit den bei gewöhnlichen Analysen üblichen Vorsichtsmassregeln ausgeführten Bestimmung leicht als Summe der Versuchsfehler (Wägefehler, Verluste bei der Überführung des Niederschlages auf das Filter und in den Tiegel u. s. w.) entstehen. Diese Versuchsfehler sind von der Grösse des Niederschlages nahezu unabhängig und würden bei Anwendung der kleinsten von Murmann in Arbeit genommenen Substanzmenge (1·4 g Kupfersulfür) einen Fehler von weniger als 0·1% hervorgerufen haben.

Durch diese Bemerkungen soll weder die Möglichkeit gelegnet werden, dass das Resultat der zweiten Analyse durch einen Mutterlaugeneinschluss der Kupfervitriolkrystalle beeinflusst wurde, noch das Verdienst Murmann's bestritten werden, gezeigt zu haben, welch hoher Genauigkeit die Sulfürmethode fähig ist.

II. Gegenüber der Bemerkung Murmann's: »Im Gegensatz zu Wegscheider's Vorschrift, bloss mit der Spitze der Bunsenflamme den Tiegel zu erhitzen«, constatire ich, dass ich

eine derartige Vorschrift nicht gegeben habe. Vorgeschrieben habe ich Erhitzen zur gelinden Rothgluth, so dass die am Tiegelboden anliegenden (und daher am stärksten erhitzten) Theile höchstens auf 650° erhitzt werden.

Allerdings habe ich bei meinen angeführten Analysen das gelinde Glühen in der Weise ausgeführt, dass ich wesentlich den Tiegelboden erhitzte. Dies geschah insbesondere mit Rücksicht auf die von mir benützte Schätzung der erreichten Temperatur und war bei der Kleinheit der angewendeten Mengen zulässig. Dass ich nicht untersucht habe, wie man insbesondere grössere Niederschläge am zweckmässigsten erhitzt, geht aus der Anmerkung auf S. 318 hervor.

Die von Murmann erreichte Genauigkeit beruht vermuthlich nicht darauf, dass bei seinen Versuchen kein Kupfersulfürtheilchen über $600\text{--}650^{\circ}$ erhitzt wurde, sondern hängt theilweise mit der kurzen Dauer des Erhitzens zusammen, welche die Überhitzung eines kleinen Theiles des Niederschlages praktisch unschädlich macht; ich habe in meiner Mittheilung hervorgehoben, dass die Reaction zwischen Kupfersulfür und Wasserstoff langsam verläuft und daher auch bei zu starkem, aber genügend kurzem Glühen annähernd richtige Resultate erhalten werden können. Es kommt noch hinzu, dass eine in geringem Masse eintretende Reduction das procentische Ergebniss um so weniger beeinflusst, je grösser die Menge des Sulfürs ist, da die reducirte Menge unter sonst gleichen Umständen nicht der Masse des Sulfürs proportional ist, sondern viel langsamer wächst.

III. Murmann sagt: »Die Ansicht Wegscheider's und Anderer, dass der Grund für die zu hohen Zahlen beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff der sei, dass das Sulfid auch bei höherer Temperatur bloss nicht vollkommen zersetzt wird, ist also nicht ganz zutreffend und dahin zu erweitern, dass es sich sogar theilweise erst bilde«. Ich habe mein Resultat in den Satz zusammengefasst: »Im Schwefelwasserstoffstrom lässt sich also reines Kupfersulfür nicht erhalten; offenbar bleibt etwas Sulfid unzersetzt«. Die von Murmann gemachte Einschaltung des Wörtchens »bloss« ist vollständig unberechtigt und verändert den Sinn meines Satzes. Denn die Unvollstän-

digkeit der Reaction ist selbstverständlich die Folge eines Gleichgewichtes zwischen zwei Reactionen. Da die Zersetzung des Kupfersulfids im Schwefelwasserstoffstrom rasch verläuft (bei meinem Versuche wurden bei 720° in einer halben Stunde über 90% in Sulfür verwandelt), muss sie in nicht zu langer Zeit (etwa in einer bis anderthalb Stunden) praktisch vollständig werden, wenn keine andere Reaction nebenhergeht; da sie aber nicht vollständig wird, muss eine zweite Reaction stattfinden, welche zum Eintreten eines Gleichgewichtes führt. Dies ausdrücklich auseinanderzusetzen, hielt ich für überflüssig. In der That habe ich bereits auf S. 320—321 meiner Mittheilung gezeigt, dass Kupfersulfür beim Glühen mit Schwefel im Schwefelwasserstoffstrom an Gewicht zunimmt, was schwerlich anders als durch Bildung von Kupfersulfid erklärt werden kann; Murmann hat die Gewichtszunahme im Schwefelwasserstoffstrom auch ohne Schwefelzusatz nachgewiesen und dadurch die Reaction, welche die vollständige Überführung des Sulfids in Sulfür im Schwefelwasserstoffstrom hindert, in reiner Form verwirklicht. Für den Zweck meiner Arbeit war die Ausführung dieses Versuches nicht nöthig.
