

zwischen 4—7000 Fuss hohen Regionen von den Holzknechten und Bergknappen eingezogen hatte. Es sagten alle aus, dass es in den Monaten December und Jänner da oben viel wärmer sei als unten, und dass die Kälte sich erst im Februar auch dort hinaufziehe. Gar so überraschend ist übrigens der Umstand nicht, wenn man bedenkt, dass die auf den Höhen erkaltete Luft nicht dort bleibt, sondern in die Tiefe sinkt, und dass die Sonne in der Höhe weniger durch Winternebel aufgehalten viel ungehinderter scheint.

Hr. Alois Edler von Hubert theilte folgende Beschreibung eines neuen Verfahrens, um den Kupferhalt von Legirungen und Erzen schnell und sehr nahe annähernd zu bestimmen, mit.

<sup>3</sup> Der französische Chemiker Jacquelin legte am 8. Juni 1846 der Akademie der Wissenschaften in Paris die Resultate eines neuen Verfahrens vor, um den Kupfergehalt von Legirungen und Erzen schnell und genau zu ermitteln. Sein Verfahren gründet sich auf colorimetrische Vergleichung der blauen Farbenschattirungen gleich dicker Schichten der zu prüfenden kupferhältigen, ammoniakalischen Probenflüssigkeit mit einer dem Kupferhalte nach bekannten und ebenfalls mit Ammoniak im Ueberschuss versetzten Normalflüssigkeit; gibt man zur Probenflüssigkeit destillirtes Wasser zu bis zur vollkommenen Gleichheit der blauen Farbennuance mit der Normalflüssigkeit, so berechnet sich leicht aus der Menge des dazu angewendeten Wassers die Kupfermenge der zu prüfenden Legirungen oder Erze.

Ogleich die Prinzipsriorität, worauf sich dieses Verfahren gründet, nicht dem obgenannten französischen, sondern dem deutschen Chemiker Heine zukommt, indem dieser viel früher eine ähnliche Methode bekannt gemacht hatte, so gebührt doch ersterem das Verdienst, dieser Methode jenen Grad von Genauigkeit, schneller Ausführung und die Anwendung auf die Untersuchung jeder kupferhältigen Substanz verliehen zu haben, die man bei dem Verfahren von Heine vermisst.

Die Methode von Heine besteht darin durch Auflösung von chemisch-reinem Kupfer in Salpetersäure, in bestimmten steigenden Mengen, Zugabe von Ammoniak in Ueberschuss und Verdünnung mit abgemessenen Quantitäten destillirten Wassers sich eine Reihe von Probeflüssigkeiten von verschiedener blauer Farbe zu bereiten, die in gut verstopften, gleich grossen, starken und weiten Gläsern von einerlei Farbe und Glasmasse aufbewahrt werden.

Verändert man die zu untersuchende kupferhältige Flüssigkeit, die früher mit Ammoniak in Ueberschuss versetzt wurde, in eben denselben Gläsern, in welchen die Probeflüssigkeiten enthalten sind, so lange mit destillirtem Wasser, bis sie irgend einer Probeflüssigkeit der blauen Farbe nach entspricht, so lässt sich ziemlich sicher aus der Farbe der erhaltenen Lösung und der Quantität des zugegebenen Wassers der Kupfergehalt bestimmen.

Diese Methode eignet sich allerdings zur Kupferbestimmung solcher Legirungen und Erze, die wenig Kupfer enthalten und insbesondere zur Prüfung der Kupferschlacken, indem die dadurch erhaltenen lichterem blauen Färbungen der Lösungen leicht eine Vergleichung der Farbnuancen mit den Probeflüssigkeiten gestatten; sie passt aber nicht, sobald die zu untersuchenden Legirungen und Erze reich an Kupfer sind, indem bei sehr dunkelblau gefärbten Schattirungen das Auge nicht mehr im Stande ist die Gleichheit derselben zu bestimmen, ein Uebelstand, der durch die colorimetrische Probe gänzlich aufgehoben wurde.

Das Verfahren von Jacquelin besteht darin sich eine ein- für allemal bestimmte Normalflüssigkeit zu bereiten, durch Auflösung von 0.5 Gramme chemisch reinen Kupfers in schwacher Salpetersäure, Zugabe von Ammoniak im Ueberfluss und Verdünnung mit destillirtem Wasser, bis das Ganze bei der Temperatur von  $+ 10^{\circ}$ , 1 Liter (=1000 Kubik-Centimeter) beträgt. Man filtrirt nur einen beliebigen Theil dieser Flüssigkeit und bringt mittelst einer Pipette 5 K. C. derselben in die eine kurze Röhre, die alsdann zugeschmolzen wird, damit die Nuance der Normalflüssigkeit nicht geändert werde. Da nun 1000 K. C. 0,5 Kupfer entsprechen. so hat man das Verhältniss 5 : 0.0025. Man löst

nun die zu untersuchende Legirung oder das Kupfererz in Salpetersäure, versetzt die Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss und verdünnt sie mit destillirtem Wasser, bis das Ganze bei der obenerwähnten Temperatur von  $+ 10^{\circ}$  200 K. C. oder nach Bedarf 150, 100 oder 50 K. C. beträgt.

Man nimmt von der auf ein gewisses Volum gemessenen Probeflüssigkeit wieder 5 K. C., bringt sie mit der Pipette in die lange, in Ganze und Zehntel K. C. graduirte Röhre, indem man früher dieselbe mit einem Wischer von unten nach oben gut ausgewischt hat, und verdünnt sie mit destillirtem Wasser bis zur Gleichheit der blauen Farbenschattirung mit der Normalflüssigkeit. Die drei Röhren müssen von einem und demselben weissen Glase, von gleichem inneren und äusseren Durchmesser sein und vom Boden aus bis zum Theilstrich 5 K. C. messen, deshalb sie auch aus einem und demselben Stücke eines längeren Rohres verfertigt werden. Die Beurtheilung der gleichen Farbennuancen geschieht einfach, indem man beide Röhren vor einen Bogen weissen Papiere hält, wodurch die blaue Farbe deutlicher hervortritt. Man notirt die Menge des zur Gleichheit der Farbennuancen angewendeten Wasser, fügt die 5 K. C. noch dazu und berechnet leicht daraus die Kupfermenge der zu untersuchenden Legirungen oder Erze.

Arbeitet man mit 1 Gr. 0.02 und auch 0.01 Kupfer, so beträgt die Genauigkeit der Probe nach *Jaquelin* 0.003 und auch 0.002, wenn man sich eines Schirms bedient, der mit einer Oeffnung von 2 Millimetern versehen ist und die Beurtheilung in der Art geschieht, dass man das Licht auf die in geeigneter Lage gegen dasselbe vor einen Bogen weissen Papiers befindlichen 2 Röhren einfallen lässt und nur durch die kleine Oeffnung auf dieselben hinsieht, wodurch das Auge geschützt von dem Einfluss des zerstreuten Lichts den geringsten Unterschied der Farbennuancen anzugeben im Stande ist.

Ich habe durch viele Versuche mich überzeugt, dass die Genauigkeit ohne Anwendung des Schirms, durch die blosse Beurtheilung vor einem Bogen weissen Papiers mit Sicherheit auf 0.006 bei 2 Gr. des angewendeten Kupfererzes gebracht werden kann, eine Grösse, die bei Kupferproben

im Allgemeinen gar nicht in Anschlag gebracht werden darf.

Hat man es mit an Kupfer reicheren Legirungen und Erzen zu thun, so misst man die Probeflüssigkeit gewöhnlich auf 200 K.C., weil in diesem Falle die Probeflüssigkeit immer dunkler als die Normalflüssigkeit ausfallen wird; bei armen zu untersuchenden Substanzen, wo die mit Ammoniak im Ueberschusse versetzte Lösung eine schwächere blaue Farbe als die Normalflüssigkeit zeigt, wird man gehalten sein, die Probeflüssigkeit auf 150, 100 oder auch 50 K.C. zu messen, was leicht durch gelindes Abdampfen derselben geschieht; damit die Probeflüssigkeit eine noch deutlichere blaue Färbung besitze, wird die Vergleichung der Farbennuancen schärfer vorgenommen werden können. Bei der Bestimmung des Kupfergehaltes armer Legirungen und Erze wird man 5 K.C. der auf 150, 100 oder 50 K.C. gemessenen Probeflüssigkeit in die zweite kurze Röhre bringen, während man 5 K.C. der vorrätigen Normalflüssigkeit in die längere graduirte bringt und diese nur bis zur Gleichheit der Nuancen mit destillirtem Wasser verdünnt und abermals aus der angewendeten Menge Wassers die Menge des Kupfers berechnet. Auf diese Art habe ich die Hälfte sämmtlicher Erze und Hüttenproducte des Aerarial-Kupferbergwerkes zu Agordo im Venezianischen bestimmt und führe als Beleg des Verfahrens zwei Beispiele an.

I.

2 Grammen des reichsten Kiesel, die auf analytisch-quantitativem Wege durch Berechnung aus dem Kupferoxyde 0.206 Kupfer, somit 10.3 Pr. Kupfer ergeben, wurden in Salpetersäure aufgelöst, mit Ammoniak versetzt und auf 200 K.C. gemessen; 5 K.C. davon verlangten zur Verdünnung bis zur Gleichheit der Farbennuancen mit der Normalflüssigkeit 5.4 K. C., somit:

$$\begin{aligned} 5 : 10.4 &= 0.0025 : x \\ x &= 0.0051 \end{aligned}$$

und um das gesammte Kupfer zu berechnen:

$$\begin{aligned} 5 : 200 &= 0.0051 : x \\ x &= 0.204 \end{aligned}$$

und da 2 Grammen eingewogen wurden :

$$2 : 0.204 = 100 : x$$

$$x = 10.2 \% \text{ Kupfer.}$$

## II.

2 Grammen des bleiischen Kiesel, deren Kupfermenge analytisch-quantitativ = 0.0599, daher der Procentgehalt = 2.995 gefunden wurde, wurden eben so behandelt; die auf 150 K. C. gemessene Flüssigkeit zeigte eine lichtere Farbe als die Normalflüssigkeit; 5 K. C. der Normalflüssigkeit brauchten zu ihrer Verdünnung bis zur Gleichheit der Nuancen mit der Probeflüssigkeit 1.3 K. C. demnach

$$6.3 : 5 = 0.0025 : x$$

$$x = 0.00198,$$

um sämtliches Kupfer zu berechnen

$$5 : 150 = 0.00198 : x$$

$$x = 0.0597$$

und da 2 Grammen eingewogen wurden :

$$2 : 0.05952 = 100 : x$$

$$x = 2.976 \% \text{ Kupfer.}$$

In so weit stimmt die Genauigkeit der colorimetrischen Probe mit der auf analytisch-quantitativem Wege erzielten. Um nun die Grenzen ersichtlich zu machen, innerhalb welcher bei schneller Beurtheilung der Farbennuancen, ohne Anwendung des Schirmes die hiebei möglichen Fehler schwanken können, habe ich mehrere Versuche angestellt, deren Resultate ich ebenfalls vorlege.

Ich bereitete mir 4 Auflösungen im Halte von 0.1, 0.2, 0.3 und 0.4 chemisch reinen Kupfers, welche sämtlich auf 200 K. C. gemessen wurden; ich behielt die eine Auflösung mit 0.1 Kupfergehalt als Normalflüssigkeit, welche mit der früher erwähnten mit 0.5 Grammen Kupfer und auf 1000 K. C. gemessen identisch ist. Ich nahm nun 5 K. C. der Probeflüssigkeit mit dem Halte von 0.2 Kupfer und gab in der langen graduirten Röhre destillirtes Wasser zu bis zur Gleichheit der Farbennuancen und blieb bei 4.8 K. C. stehen: somit ergibt sich

$$5 : 9.8 = 0.0025 : x$$

$$x = 0.0049$$

ferner

$$5 : 200 = 0.0049 : x$$

$$x = 0.196$$

ich bestimmte daher den Kupfergehalt statt 0,2 mit 0,196, somit fehlte ich um 0,004.

Da ich nun bei der Zugabe des destillirten Wassers um 2 Zehntel weniger zugab, da ich 10 K. C. gerade hätte anwenden müssen, um 0,2 Kupfer herauszubringen, so ergibt sich daraus, dass der Fehler bei jedem Zehntel Wasser, um das ich mehr oder weniger zugebe, 0,002 der in der Lösung enthaltenen Kupfermenge beträgt; und dass daher die angewendeten Volumina Wasser proportional sind den Kupfererzen.

Dieselben Versuche stellte ich mit den zwei anderen Flüssigkeiten im Halte von 0,3 und 0,4 Kupfer, und fand, dass die Fehler sich gleich und constant blieben. Da man bei blosser Beurtheilung ohne Schirm und einiger Uebung selten um 3 Zehntel fehlen kann, so ergäbe sich hieraus eine Differenz von 0,006 eine Grösse, die bei Kupferproben ebenfalls gar nicht in Betracht zu ziehen ist.

#### Anmerkungen.

Die colorimetrische Probe erfordert jedenfalls eine vorläufige qualitative Analyse der zu untersuchenden Legirungen oder Erze, indem gewisse Metalle, deren Oxyde im Ueberschuss von Ammoniak löslich sind und mit demselben gefärbte Lösungen geben, die so eben erwähnte Probe nicht zulassen. Für die am häufigsten vorkommenden Metalle, deren Oxyde durch Ammoniak entweder vollständig gefällt werden oder mit demselben farblose Lösungen geben, ist diese Probe geeignet; eine Ausnahme machen jedoch Nickel, Kobalt, Mangan, Chrom und Platin. Hat man sich nun durch eine qualitative Voruntersuchung von der Gegenwart eines oder des andern dieser Metalle überzeugt, so geschieht die Trennung derselben vom Kupfer nach Jacquelin auf eine einfache Art, wodurch die Ausführung und Genauigkeit der Probe

gar nicht leidet und worüber in der Abhandlung von Jacquelin das Nöthige angeführt wird.

Was den hermetischen Verschluss der Normalflüssigkeit betrifft, so habe ich 5 K. C. derselben durch 4 Tage in der einen kurzen Röhre offen stehen gelassen, und verglich dann die Nuance derselben mit 5 K. C. einer und derselben Normalflüssigkeit, die in der andern gut verkorkten Röhre aufbewahrt wurden und konnte nicht den geringsten Unterschied in der Nuance der beiden bemerken, so dass bei dem Umstände, dass die Bereitung der Normalflüssigkeit nicht mehr als 10 Minuten in Anspruch nimmt, und deshalb man sich dieselbe jedesmal von Neuem bereiten kann als man eine Reihe von Proben vornimmt, der hermetische Verschluss der Röhre entbehrlich wird, wenn man gerade nicht im Besitze eines Gebläses ist, um die Röhre an ihrem oberen Ende zuzuschmelzen. Bei Bestimmung der Kupferhälte der Agorder Erze und Hüttenproducte filtrirte ich die ammoniakalische Flüssigkeit von dem durch Ammoniak gefällten Eisenoxyde ab, süsste dasselbe mit heissem Wasser aus, bis das Aussüßwasser farblos erschien. Allein das so gefällte Eisenoxyd enthält immer hartnäckig eine bei analytischer quantitativer Bestimmung des Kupfers nicht zu vernachlässigende Menge Kupfer, wovon man sich leicht dadurch überzeugt, dass man das ausgesüßte Eisenoxyd nochmals in wenig verdünnter Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure auflöst, die Lösung wieder mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und den Niederschlag sich vollständig absetzen lässt. Die Flüssigkeit erscheint, und zwar nach dem grösseren oder geringeren Eisengehalt mehr oder minder blau gefärbt. Ich überzeugte mich durch einen Versuch von der Grösse des Verlustes, den man erleidet, wenn man den Kupferhalt bei einmaliger Füllung des Eisenoxyds durch Ammoniak bestimmt und fand, dass die Kupfermenge so gering ist (0.007 bei 2 Grammen der angewendeten an Eisen sehr reichen Erze und Hüttenproducte), dass sie bei Kupfergruben, wo wenig Eisen vorhanden ist, vernachlässigt werden kann, wodurch zugleich das Abdampfen der nun mehr diluirten Flüssigkeit erspart wird. die durch die wiederholte Auflösung des Eisenoxyds,

Fällung mit Ammoniak und Aussüssen bedeutend vermehrt und nothwendig wieder eingerechnet werden müsste.

Was den Zeitaufwand betrifft, so kann man in einem Zeitraum von 3 Stunden die Auflösung einer Reihe von Proben auf einem Sandbade, das Filtriren der Flüssigkeiten, und das Aussüssen des gefällten Eisenoxyds leicht vollenden; 3 Stunden habe ich als Maximum angenommen, die Bestimmung des Kupferhaltes jeder einzelnen Probe kann leicht in höchstens 10 Minuten erfolgen. Misslingt eine Probe, indem man durch Zugabe von mehr Wasser die Nuance der Normalflüssigkeit überschreitet, so hat dies nichts zu sagen, indem man von jeder Probeflüssigkeit, je nachdem sie auf 200, 150, 100 oder 50 K. C. gemessen wurde, 40, 30, 20 und 10 Proben nach einander vornehmen kann, ohne etwa die Auflösung des Erzes von Neuem wiederholen zu müssen. Vergleicht man die colorimetrische Probe mit den bis jetzt bekannten Proben auf nassem Wege — nämlich der analytischen quantitativen Bestimmung, der schwedischen Kupferprobe nach *Leval* und der Probe nach *Pelouze* — so ergibt sich, dass diese in Bezug der schnellen Ausführung, der Einfachheit, der Genauigkeit des geringen Zeitaufwandes und der geringen damit verbundenen Kosten, vor allen den Vorzug verdient, demnach als die für das Probirwesen geeignetste und genaueste mit Recht betrachtet und die gewöhnliche bis jetzt übliche docimastische Probe, deren Resultate ohnehin bei sehr armen Geschicken und namentlich Schlacken sehr schwankend ist, verdrängen müsse.

Hr. Simon Spitzer machte folgende Mittheilung:

Schon zu wiederholten Malen wurden in früherer Versammlungen die imaginären Zahlen besprochen. Ich wage es, diesen Gegenstand noch einmal vorzuführen, um eine höchst einfache Anwendung derselben auf die Polygonometrie zu zeigen, auf die ich durch die Vorträge des Hrn. Professors *Petzval* geleitet wurde.

Wenn sich ein Punct in einer geraden Linie bewegt und zwar so, dass er am Ende seiner Bewegung zu dem Puncte zurück gelangt, von welchem aus, er seine Bewegung begann, so ist die Zahl, welche die algebraische Sum-