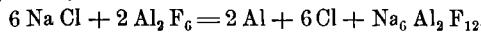


der Anzahl Ampère und der Zeit zu erwarten ist, während bei einem Zuschuss von  $\text{Al}_2\text{F}_6$  die praktische Production der theoretisch zu erwartenden sehr nahe kommt.

Falls  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der primäre Elektrolyt wäre, liessen sich diese Erscheinungen nicht erklären. Man könnte allerdings versucht sein, die Ansammlung von Natrium dadurch zu erklären, dass bei einer gewissen Stromdichte die Arbeit des Stromes in Freisetzung von Aluminium aus dem Oxyd und in Freisetzung von Natrium aus dem Fluorid getheilt würde. Dann müsste aber freies Fluor auftreten, was nicht der Fall ist.

Es erübrigत noch kurz das Minet'sche Verfahren zu erwähnen, dessen Wesen, wie aus französischen und anderen technischen Zeitschriften hervorgeht, nicht erkannt ist. Im französischen Patente wird dieses Verfahren so dargestellt, als ob an die Stelle eines Kryolithbades ein Bad, bestehend aus einer Mischung von Natriumchlorid und Aluminiumfluorid, trate, welches durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  regenerirt werden könnte. Nun haben mich Experimente, die ich in kleinem und in grossem Maassstabe angestellt habe, davon überzeugt, dass die Wirkung des elektrischen Stromes auf ein solches Bad — wie das auch zu erwarten war — darin besteht, Chlor und Aluminium freizusetzen. Aluminiumfluoridlöst sich nicht in geschmolzenem  $\text{NaCl}$ ; also besteht die primäre Wirkung des Stromes in der Zersetzung von  $\text{NaCl}$ ; das Chlor entweicht, während das Natrium auf  $\text{Al}_2\text{F}_6$  einwirkt und unter Bildung von  $\text{NaF}$  Aluminium freisetzt. Nachdem der Strom eine genügend Zeit gewirkt hat, ist alles  $\text{NaCl}$  zersetzt worden. Nun ist aber einleuchtend, dass man die Gewichtsverhältnisse von  $\text{NaCl}$  und  $\text{Al}_2\text{F}_6$  so wählen kann, dass durch die Wirkung des Stromes nach einer gewissen Zeit sich Kryolith bildet. Hat man nämlich:  $6 \text{NaCl} + 2 \text{Al}_2\text{F}_6$ , so wird diese Mischung durch den Strom in Kryolith umgesetzt, nämlich:



Fügt man nun  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dem Bade zu, so hat man genau die Verhältnisse, welche beim Hall- oder Héroult-Verfahren obwalten. Übrigens ist diese Methode, sich ein Kryolithbad zu bereiten, wenn auch originell so doch sehr unökonomisch, denn das geschmolzene Natriumchlorid greift die Kohlenfütterung der Elektrolyssirgefässe derart an, dass sie sehr bald vollständig unbrauchbar sind.

## Über die Bestimmung des Kupfers auf volumetrischem Wege mit Schwefelnatrium.

Von

Prof. Dr. Arthur Borntraeger in Portici.

### *I. Titrirung des Kupfers mit Natriumsulfid in Abwesenheit anderer Metalle.*

1. Ausführung der Titrirung. Pelouze<sup>1)</sup>) hat zuerst die Anwendung des Schwefelnatriums zur Titrirung des Kupfers empfohlen. Sowohl die Kupferoxydsalzlösung von bekanntem Gehalte, als die zu untersuchende wird ammoniakalisch gemacht, auf 60 bis 80° erhitzt und so lange mit Schwefelnatriumlösung versetzt, bis die blaue Färbung der Flüssigkeit eben nicht mehr erkennlich ist. Da die Höhe der Temperatur die Zusammensetzung des ausfallenden Kupferoxysulfides beeinflusst, so empfahl Mohr<sup>1)</sup>), in der Kälte zu titriren, in welchem Falle Kupfersulfid niederfällt. Kuenzel<sup>1)</sup> arbeitet dagegen in der Siedehitze. Ich habe gefunden, dass beim Titriren in der Hitze die Resultate sehr untereinander differiren können. Die Sache ist von mir zwar nicht weiter verfolgt worden, doch lässt sich bei der grossen Flüchtigkeit des Ammoniaks wohl annehmen, dass die Resultate beeinflusst werden können durch die Grösse des Ammoniaküberschusses, die Dauer und die Höhe des Erhitzens. Bekanntlich setzen ammoniakalische Kupferlösungen in der Hitze leicht schwarzes Kupferoxyd ab.

Aus diesen Gründen führe ich die Titrirung in der Kälte aus, wobei sich sehr gleichförmige Resultate ergeben. Wenn man den blauen, ammoniakalischen Lösungen reiner Kupfersalze nach und nach Schwefelnatriumlösung zusetzt, so fällt jedesmal sofort ein voluminöser dunkelbrauner Niederschlag aus, welcher beim Umschütteln (Kolben) sich zusammenballt und dunkler wird. Solange noch viel Kupfer gelöst ist, steht nach dem Schütteln über dem Niederschlage eine tiefblaue Flüssigkeit. Wird nicht kräftig geschüttelt, so bleibt die Flüssigkeit oft braun, indem das Schwefelkupfer sich nicht abscheidet. Wenn die nach dem letzten Zusatze von Schwefelnatrium wieder klar abgesetzte Flüssigkeit keinerlei Blaufärbung mehr zeigt, und wenn ein einfallender Tropfen der Sulfidlösung keine braune Wolke mehr erzeugt, was übrigens erst ganz kurz vor dem Ende der Titrirung der Fall ist, so stellt man die Endreaction an.

<sup>1)</sup> Siehe Fresenius: Quantitative Analyse, 6. Aufl. Bd. I, S. 338.

2. Erkennung des Endpunktes der Titrirung. Mohr sowie Kuenzel hatten vorgeschlagen, so lange Schwefelnatrium zuzufügen, bis ein geringer Überschuss an letzterem vorhanden ist. Zur Erkennung dieses Überschusses verwendet Mohr alkalische Bleilösung und Kuenzel frisch gefälltes hydratisches Schwefelzink, welches er auf Fliesspapier aufstreicht. Beide Reagentien dürfen nicht mehr gebräunt werden. Von diesen beiden Methoden zur Erkennung eines Überschusses an Schwefelnatrium ist diejenige von Mohr ihrer viel grösseren Einfachheit wegen unbedingt vorzuziehen. Ausserdem soll auch eine alkalische Bleilösung ein sehr empfindliches Reagens auf Sulfide, ja sogar noch empfindlicher als Nitroprussidnatrium sein<sup>2)</sup>, was ich bestätigen kann (siehe weiter unten). Ich pflege nicht das Vorhandensein eines geringen Überschusses an Schwefelnatrium, sondern das völlige Verschwundensein des Kupfers aus der Flüssigkeit als Kennzeichen für die Beendigung der Titrirung anzusehen. Zu diesem Zwecke kann man sich entweder des Schwefelnatriums oder des Ferrocyanalkaliums in Gegenwart von Essigsäure bedienen. Man filtrirt eine Probe der Flüssigkeit rasch ab und setzt zum Filtrate entweder Schwefelnatrium oder, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, Ferrocyanalkalium. Ist noch etwas Kupfer in Lösung, so entsteht im ersten Falle eine gelbe bis braune, im zweiten eine rothbraune Färbung. Sobald diese Färbungen nicht mehr eintreten, ist die Titrirung beendet. Die Reaction mit Ferrocyanalkalium ist etwas empfindlicher als diejenige mit Schwefelnatrium (siehe weiter unten). Wenn nun bei zwei Titrirungen, deren Resultate nur um 0,1 cc von einander abweichen, im einen Falle Ferrocyanalkalium noch eine ganz schwache, im zweiten aber keine Kupferreaction mehr erzeugt hatte, so nimmt man das Mittel als wirklichen Verbrauch an Schwefelnatriumlösung. In dieser Weise wird sowohl die bekannte Kupferlösung, als die zu untersuchende titriert.

3. Kupferlösung von bekanntem Gehalte. Als solche ist von Kuenzel eine Lösung von 10 g Kupfer im Liter vorgeschlagen worden, von welcher zur Feststellung des Titers der Sulfidlösung jedesmal

<sup>2)</sup> Siehe Fresenius: Qualitative Analyse, 13. Aufl. S. 242. Nach Fresenius stellt man die alkalische Bleilösung dar durch Zusatz von Natronlauge zu einer Bleizuckerlösung bis zur Wiederauflösung des Niederschlages. Nach demselben Autor färbt sich die Lösung eines Alkalisulfides, nach Zusatz von Natronlauge, mit Nitroprussidnatrium schön rothviolett.

20 cc abzumessen sind, enthaltend 0,2 g Kupfer. Die Lösung soll durch ein etwa gleiches Volum der Schwefelnatriumlösung völlig ausgefällt werden.

Ich gehe zur Darstellung der Kupferlösung von bekanntem Gehalte vom chem. reinen Kupfervitriol aus, welchen ich aus dem Präparate von Trommsdorff durch zweimaliges Umkristallisiren erhielt. Das Salz war eisenfrei und ergab bei 120 bis 140°<sup>3)</sup> einen Gewichtsverlust von 28,85 Proc. statt der für den Übergang von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zu erwartenden 28,82 Proc. Wenn man 39,52 g dieses Productes in Wasser zu 1 l löst, so entsteht eine Auflösung von 10 g Kupfer in 1 l, also die Kuenzel'sche Lösung.

Da ich in meinem Laboratorium die Kupfersulfatlösung vorrätig habe, welche bei den Fehling-Sohxlet'schen Titrirungen der reducirenden Zuckerarten zur Verwendung kommt, so bediene ich mich dieser Flüssigkeit zur Titerstellung der Sulfidlösung. Nach Soxhlet soll die Lösung 34,639 g Kupfervitriol (+ 5 H<sub>2</sub>O) in 500 cc, also 69,278 g im Liter enthalten. Von dieser Flüssigkeit messe ich zur Titerstellung der Sulfidlösung je 10 cc ab, welche 0,6928 g Cu SO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O oder 0,1753 g Kupfer entsprechen.

4. Schwefelnatriumlösung zum Titriren. Um eine Lösung zu erhalten, von welcher etwa 20 cc den 10 cc der vorstehenden Kupfersulfatlösung entsprechen, löse ich ungefähr 40 g des käuflichen krystallisierten Schwefelnatriums zu 1 l auf. Wie gross die Veränderlichkeit des Titers dieser Lösung beim Aufbewahren in nur theilweise gefüllten Flaschen ist, geht aus folgenden Versuchen hervor, bei welchen je 10 cc jener Soxhlet'schen Kupfervitriollösung zu verschiedenen Zeitpunkten genau in der oben beschriebenen Weise mit derselben Sulfidlösung titriert wurden.

Datum	Verbrauch an cc Sulfidlösung
1. 3. 91	17,5
22. 3. 91	18,0
25. 5. 91	18,3
6. 7. 91	18,6
10. 7. 91	19,2
6. 5. 92	30,0

Aus diesen Versuchen ergibt sich die Zweckmässigkeit, die Sulfidlösung in ganz vollen Flaschen aufzubewahren, sowie die Nothwendigkeit, jedesmal vor ihrer Anwendung den Titer genau festzustellen.

<sup>3)</sup> Siehe Fresenius: Quantitative Analyse.

5. Empfindlichkeit der Reactionen auf lösliche Sulfide und auf Kupfer. Weiter oben habe ich hervorgehoben, dass man mit Hülfe einer alkalischen Bleilösung sicherer die Anwesenheit sehr geringer Mengen von Schwefelnatrium entdeckt, also etwas leichter den Endpunkt der Titrirungen feststellen kann als mit Nitroprussidnatrium. Dies geht aus folgenden Versuchen hervor. Zunächst sei bemerkt, dass Wasser nach Zusatz von viel bez. wenig Natronlauge (auch aus metallischem Natrium) mit einer Nitroprussidnatriumlösung sofort bez. nach kurzer Zeit eine Gelbfärbung gibt. Reines oder mit etwas Ammoniak versetztes Wasser gibt diese Färbung nicht. Wenn dem Wasser etwa 0,008 oder 0,016 Prom. krystallisiertes Schwefelnatrium in Form von 0,1 und 0,2 cc der obigen Sulfidlösung zugesetzt werden, so ist sein Verhalten gegen Nitroprussidnatrium in Gegenwart von Ätnatron oder wenig Ammoniak und in deren Abwesenheit noch das obige. Mit alkalischer Bleilösung gibt eine 0,008 g des krystallisierten Salzes im Liter enthaltende Schwefelnatriumlösung ebenfalls noch keine Reaction auf Sulfide; dagegen entsteht eine leichte, bräunliche Färbung bei Anwesenheit von 0,016 g krystallisiertem Natriumsulfid im Liter. Es tritt also bei der Prüfung mit alkalischer Bleilösung die Endreaction etwas früher auf als bei derjenigen mit Nitroprussidnatrium.

Aus einer Zusammenstellung der vorstehend erwähnten und anderer Versuche wird noch deutlicher die grössere Empfindlichkeit der Reaction auf Sulfide mit alkalischer Bleilösung gegenüber derjenigen mit Nitroprussidnatrium hervorgehen. Mit letzterem ergaben sich die folgenden Farben-reactionen:

sulfid keine, bez. eine Spur bräunliche, eine bräunliche und eine deutlich braune Färbung.

Vorstehende Versuche zeigen u. a., dass man bei der Anwendung von Nitroprussid-natrium am besten keine Natronlauge zusetzt, wenn die auf Sulfide zu prüfende Flüssigkeit ammoniakalisch ist, wie dies bei der Titrirung des Kupfers der Fall ist. Nach jenen Versuchen würden 0,1 cc der Schwefelnatriumlösung (Titerflüssigkeit) in 100 cc Flüssigkeit noch nachweisbar sein, wenn man ammoniakalische Kupferlösungen titriert und den Endpunkt mit Nitroprussidnatrium feststellt. Dies ist vollständig ausreichend, denn 0,1 cc jener Sulfidlösung entsprachen 0,0038 g Kupfervitriol. Aber die alkalische Bleilösung ist etwas empfindlicher, da dieselbe noch bei Anwesenheit von 0,02 cc der Titerflüssigkeit (entsprechend 0,0008 g Kupfervitriol) in 100 cc Flüssigkeit eine Reaction gibt.

Etwa ebenso empfindlich wie der Nachweis von Schwefelnatrium mit Nitroprussid-natrium ist derjenige des Kupfers mit Ferrocyanikalium in essigsaurer Lösung. In der That fand ich, dass Wasser, welchem auf 100 cc 0,1 bez. 0,05 cc einer Lösung von 34,64 g Kupfervitriol im Liter zugesetzt worden waren, also 0,00346 bez. 0,00173 g Kupfersulfat, mit Ferrocyanikalium und Essigsäure eine schwache braune, bez. keine Färbung hervorbrachte.

Aus den mitgetheilten Versuchen über die Empfindlichkeit der Reactionen auf Kupfer und lösliche Schwefelmetalle geht hervor, dass man etwas abweichende Mengen Natriumsulfidlösung verbrauchen wird, je nachdem der Endpunkt der Titrirung in der einen oder der anderen Weise festgestellt wird. Dies zeigt auch deutlich die folgende Versuchsreihe.

Bei Zusatz von	Mit einer Natriumsulfidlösung, welche von der Titerflüssigkeit im Liter enthielt			
	0,1 cc	0,2 cc	0,5 cc	1 cc
viel Natronlauge	sofort stark gelb	sofort stark gelb	sofort rothgelb	rothgelb
wenig Natronlauge	langsamer stark gelb	etwas langsamer stark gelb	schön violett, rasch gelbroth, später rothgelb	schön violett, rasch braunroth, gelbraun, gelbroth und rothgelb
viel Ammoniak	—	langsam Spur gelb	langsam Spur gelb	schmutzig violett
wenig Ammoniak	—	—	sofort violett, rasch vergehend	sofort schön violett, rasch vergehend

Ohne Alkalizusatz war bei keinem dieser Versuche eine Reaction eingetreten.

Mit alkalischer Bleilösung gaben dagegen dieselben verdünnten Lösungen von Natrium-

Eine Lösung von 0,6928 g Cu SO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O wurde mit überschüssigem Ammoniak und 100 cc Wasser versetzt, sodann mit der Schwefelnatriumlösung (Titerflüssigkeit) titriert

und die Filtrate geprüft, wobei sich Folgendes ergab:

cyankalium und Essigsäure festgestellt worden ist. 10 cc der Soxhlet'schen Kupfervitriol-

cc verbrauchter Sulfidlösung	Reaction mit			
	Schwefelnatrium	Ferrocyanikalium	alkalischer Bleilösung	Nitroprussidnatrium
18,2	eben keine Reaction mehr	sehr schwache rötliche Färbung	—	—
18,3	—	keine Färbung mehr	—	—
18,4	—	—	noch keine Färbung	noch keine Färbung
18,5	—	—	leichte Braunfärbung	noch keine Färbung
18,6	—	—	starke Braunfärbung	schöne Violett- färbung, rasch vergänglich

Nach diesen Versuchen muss man bei der Feststellung des Titers der Natriumsulfidlösung den Endpunkt in der nämlichen Weise ermitteln wie bei der Titrirung der Kupferlösung unbekannten Gehaltes. Wie bereits gesagt, pflege ich zur Erkennung des Endpunktes stets Ferrocyanikalium und Essigsäure anzuwenden.

## II. Titrirung des Kupfers mit Schwefelnatrium in Anwesenheit von Zink.

1. Genauigkeit der Titrirung des Kupfers in Gegenwart von Zink. Kuenzel hatte vorgeschlagen, behufs Feststellung des Endpunktes bei der Titrirung von Kupfer mit Schwefelnatrium sich des frisch gefällten Zinksulfides zu bedienen, welches durch noch gelöstes Kupfer gebräunt werden würde. Es kam mir daher der Gedanke, zu untersuchen, ob Kupfer auch in Gegenwart von Zink mit Schwefelnatrium genau titriert werden könne. Bei den angestellten Versuchen habe ich gefunden, dass die Gegenwart von Zink die in der gewohnten Weise ausgeführte Titrirung des Kupfers mit Schwefelnatrium in der Kälte durchaus nicht beeinflusst. Wenn man Schwefelnatrium zu einer ammoniakalischen Kupfervitriollösung setzt, welcher Zinksulfat in beträchtlicher Menge hinzugefügt worden war, so beobachtet man zwar neben dem dunklen Niederschlage von Schwefelkupfer eine weisse Ausscheidung von Schwefelzink, aber beim Umschütteln verschwindet die letztere wieder, so lange noch Kupfer in Lösung ist. Dass das Kupfer bis auf den letzten Rest niedergeschlagen wird, bevor Zink ausfällt bez. dass das mit der genau erforderlichen Menge Schwefelnatrium unter kräftigem Schütteln niedergegeschlagene Schwefelkupfer frei von Zinksulfid ist, beweisen die nachstehenden Versuche, bei welchen die Endreaction stets mit Ferro-

lösung, entsprechend  $0,6928 \text{ g Cu SO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ , verbrauchten:

in Gegenwart von $\text{Zn SO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$	Schwefel- natriumlösung
—	20,7 cc
0,5 g	20,7 - <sup>4)</sup>
0,5 -	20,7 - <sup>5)</sup>
0,5 -	21,0 - <sup>6)</sup>
0,2 -	20,7 -
0,1 -	20,7 -
0,05 -	20,7 -

Bei der Feststellung des Endpunktes der Titrirung gab bei Gegenwart von 0,5 und 0,2 g Zinkvitriol das angesäuerte Filtrat mit Ferrocyanikalium rasch eine weisse Fällung, vor deren Auftreten indessen die Reaction auf Kupfer klar zu erkennen war, da diese sich augenblicklich ergibt. Ausserdem beeinträchtigte die Entstehung des weissen Niederschlages von Ferrocyanzink nicht merklich die Schärfe der Prüfung auf noch gelöstes Kupfer. Bei Gegenwart von 0,1 g Zinkvitriol erzeugte Ferrocyanikalium in essigsaurer Lösung schnell eine weisse Trübung, welche bei Gegenwart von 0,05 g Zinkvitriol nur noch schwach war.

Wie zu erwarten, gaben die Filtrate von der Behandlung mit Schwefelnatrium, je nach ihrem Zinkgehalte, mit Natriumsulfid sofort mehr oder weniger starke Niederschläge von Zinksulfid bez. zunächst Trübungen. Man kann daher nach Ausführung

<sup>4)</sup> Es wurde die Sulfidlösung in Mengen von je 5 cc auf einmal bis zu 20 cc hinzugefügt, später von nur je 0,1 cc und jedesmal die weisse Fällung durch Umschütteln zum Verschwinden gebracht.

<sup>5)</sup> Bis zum Vol. von 14 cc setzte man jedesmal 2 cc, von da an bis zu 18 cc je 1 cc, darauf bis zu 20 cc je 0,5 cc, zuletzt je 0,1 cc der Sulfidlösung hinzu.

<sup>6)</sup> Man titrierte sehr rasch, indem man zuerst 20,5 cc auf einmal und später je 0,1 cc der Sulfidlösung zusetzte.

der Titrirungen des Kupfers noch in leichter Weise die Prüfung auf Zink anstellen.

**2. Bestimmung des Kupfers im Messing.** Die hier erwähnten Resultate sind von Bedeutung für die Bestimmung des Kupfers neben Zink, z. B. im Messing. Nach Lösen des letzteren in Salpetersäure, wobei<sup>7)</sup> die geringen vorhandenen Mengen von Zinn unlöslich werden, und dem Verdampfen des Filtrates mit Schwefelsäure, um das Blei abzuscheiden, könnte man in dem nunmehr erfallenden Filtrate das Kupfer mit Schwefelnatrium titriren, nachdem etwa vorhandenes Eisen mit Ammoniak als Oxydhydrat gefällt und durch Abfiltriren entfernt worden wäre. Dass der im Messing vorkommende Prozentgehalt an Zink bez. das Verhältniss zwischen den Gehalten an Zink und Kupfer die Anwendung dieser Methode nicht ausschliesst, geht aus folgender Berechnung hervor. 0,6928 g Cu SO<sub>4</sub>.5 H<sub>2</sub>O enthalten 0,1753 g Kupfer, und in 0,5 g Zn SO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O sind 0,1132 g Zink enthalten. Die Gesamtmenge (0,2885 g) der beiden Metalle bestand also zu etwa 61 Proc. aus Kupfer und zu 39 Proc. aus Zink, als bei den Titrirungen je 0,5 g Zinkvitriol zugesetzt worden war. So hohe Prozentgehalte an Zink kommen aber im Messing nicht oder kaum vor.

Was die Bestimmung des Zinks im Messing anbelangt, so könnte man, nachdem durch wiederholte Titrirungen der genaue Verbrauch der Flüssigkeit an Schwefelnatriumlösung festgestellt worden ist, dies Volum einer neuen Probe der Flüssigkeit unter Schütteln nach und nach zusetzen, ohne Prüfungen auf die Endreaction anzustellen, die ganze Flüssigkeit abfiltriren und im Filtrate nebst den Waschwässern das Zink in üblicher Weise fällen.

Natürlich müsste bei Anwendung dieses Systems der Messinganalyse auf ähnliche Legirungen auf etwa vorhandene grössere Mengen anderer Metalle ausser den hier genannten Rücksicht genommen bez. das Verfahren complicit werden.

### III. Werthbestimmung des Kupfervitriols des Handels.

**1. Verunreinigungen und Verfälschungen des Kupfervitriols.** Bei der grossen Ausdehnung, welche die Anwendung des Kupfervitriols im Weinbau zur Bekämpfung der Peronospora erlangt hat, ist es von Interesse, rasch den Gehalt des von der Technik gelieferten Kupfervitriols an reinem Kupfersulfat, Cu SO<sub>4</sub>.5 H<sub>2</sub>O, fest-

stellen zu können, um so minderwerthige oder verfälschte Producte von guten zu unterscheiden.

Der blosse Anblick der Waare genügt hierzu nicht immer, selbst wenn diese in Krystallen vorliegt, da durch verschiedene Umstände das Aussehen der letzteren verändert werden kann. So hat z. B. oberflächlich verwitterter Kupfervitriol, trotz seines höheren Kupfersulfatgehaltes, ein weniger schönes Aussehen als das nicht verwitterte oder gar feuchte Product. Wenn die aus schwefelsaurer Lösung gewonnenen Krystalle nicht abgespült worden waren, so wird sich die blaue Farbe länger erhalten als bei gewaschenen Krystallen, da die in der anhaftenden Mutterlauge enthaltene freie Schwefelsäure das Verdunsten des Wassers erschwert. Auf diese Verhältnisse habe ich (Il Selmi 1 (1891) S. 129) schon hingewiesen. Alessandri (das. S. 59) hatte bereits früher auf das Vorkommen freier Schwefelsäure in Mustern käuflichen Kupfervitriols aufmerksam gemacht.

Zur Analyse des Kupfervitriols bediene ich mich der Titrirung des Kupfers in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelnatrium. Da nun aber dies Salz auch andere Metalle ausser dem Kupfer fällt, so erachte ich als erforderlich, zu erwähnen, welche fremde Metalle sich im Kupfervitriol finden können, sei es als Verunreinigungen, sei es in Folge von Verfälschungen.

Wenn man alle technischen Bereitungsweisen des Kupfervitriols, die Löslichkeit der Kupfersalze und der Sulfate der verschiedenen Metalle, sowie die anderweitigen Eigenschaften dieser Metalle in's Auge fasst, so wird sich ergeben, dass nur Salze der folgenden Metalle als industrielle Verunreinigungen in erheblicher Menge im Kupfervitriol sich antreffen lassen werden: Eisen, Zink, Aluminium und Magnesium.

Was nun die Verfälschung mit minderwerthigen Producten anbelangt, so ist eine solche beim krystallisierten Kupfervitriol nicht wohl möglich, ohne dessen Farbe zu verändern (Doppelsalz von Eisen- und Kupfervitriol). Dem Vitriol in Pulverform, welcher eine blauweisse Farbe hat, können dagegen viele Salze zugesetzt werden, ohne dass deren Anwesenheit sofort dem Auge erkenntlich wäre. Wenn man die Preise der verschiedenen Metalle und die Preise sowie die Farbe ihrer Salze bedenkt, so können wohl nur Zusätze der Salze oder Mineralien von Blei, Aluminium, Zink, Baryum, Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium stattfinden. Es würde somit bei der Analyse von Kupfervitriol des Handels in erster Linie Rücksicht

<sup>7)</sup> bezw. durch Verdampfen.

zu nehmen sein auf die mögliche Gegenwart der Salze von Blei, Eisen, Zink, Aluminium, Baryum, Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium. Die Anwesenheit von Blei, Baryum und Calcium würde sich immer sofort durch die unvollkommene Löslichkeit der Waare in Wasser, diejenige des Eisens durch eine grünliche Farbe derselben und durch Hinterlassen eines rostbraunen Rückstandes beim Auflösen in Wasser anzeigen. Zecchini (Staz. ital. 16, 88) fand im Kupfervitriol als häufigste Verunreinigungen oder Verfälschungen Eisenvitriol, Bittersalz und Zinkvitriol vor. Alessandri (Il Selmi 1891, 56) führt als Verfälschungsmittel die Sulfate von Natrium, Zink und Eisen an.

Von den fremden Metallen, welche in gut löslicher Waare nach Vorstehendem in Betracht kommen können, werden nur Eisen und Zink aus ammoniakalischer Flüssigkeit durch Schwefelnatrium gefällt. Ersteres ist, wenn es als Oxyd vorliegt, durch Ammoniak fällbar. Die Kupfervitriollösung wird daher in der Hitze mit Salpetersäure oxydiert, ammoniakalisch gemacht und das Filtrat mit Schwefelnatrium titriert.

Selbst geringe Mengen von Eisenoxydsalzen würden störend bei der Titrirung wirken, indem in ihrer Gegenwart bei der Endreaction mit Essigsäure und Ferrocyanikalium eine unbestimmte Färbung auftritt, welche wenig Kupfer verdecken kann, und allmählich die Flüssigkeit im Proberohre in Folge von Oxydation eine grünliche oder bläuliche Farbe durch Bildung von Berlinerblau annimmt. Dass selbst bedeutende Mengen von Zink die Titrirung des Kupfers mit Schwefelnatrium in obiger Weise nicht beeinflussen, habe ich bereits im vorigen Capitel gezeigt. Bei den dort mitgetheilten Versuchen ergaben sich noch völlig richtige Resultate, wenn neben 0,6928 g Kupfervitriol ( $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) 0,5 g Zinkvitriol ( $\text{Zn SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) vorhanden waren. Dies Verhältniss würde einem Kupfervitriol mit einem Gehalte von etwa 42 Proc. an Zinkvitriol entsprechen, also einem ausserordentlich unreinen Producte.

Von Verunreinigungen fand ich selbst in Mustern von käuflichem Kupfervitriol folgende. In einem Falle sassen den blauen Krystallen grauweisse Kräckelchen von Zinkvitriol auf. Dies Präparat war bei der Verarbeitung des Bodensatzes telegraphischer Elemente aus den Mutterlaugen erhalten worden. Andere Producte hinterliessen beim Lösen in Wasser einen geringen Rückstand von Gyps oder von Kupferpulver oder Kupferoxydul. Stark eisenhaltige Muster liessen basisches Eisenoxydsulfat ungelöst. Ferner

fand ich im Vitriol aus Kupferhammerschlag Thonerde, welche jedenfalls aus dem letzteren beigemischter Erde herstammte. Geringe Mengen von Zink wurden bisweilen angetroffen. Mehr oder weniger Eisen kam häufig vor. Ein Kupfervitriol, in welchem man schon durch den blossen Anblick die Gegenwart von viel Eisenvitriol erkannte, enthielt nach der Kupferbestimmung nur 30,3 Proc. Kupfersulfat (+ 5  $\text{H}_2\text{O}$ ).

2. Qualitative Analyse des Kupfervitriols. Um die wichtigeren Verunreinigungen und Verfälschungen im käuflichen Kupfervitriol aufzufinden, nämlich unlösliche Stoffe, Eisen-, Zink-, Aluminium-, Magnesium-, Natrium- und Kaliumsalze, kann man in folgender Weise verfahren. Zuerst wird untersucht, ob das Präparat sich in Wasser klar auflöst.

Wenn man reinen Kupfervitriol in wässriger Lösung einige Zeit auf freiem Feuer erhitzt, so bildet sich ein mässig starker, grüner Niederschlag, welcher aus basischem Kupfersulfat besteht und sich in verdünnter Salpetersäure, namentlich in der Wärme, leicht löst. Es ist daher besser, bei der Untersuchung von Kupfervitriol auf vollständige Löslichkeit in der Kälte zu arbeiten oder höchstens auf dem Wasserbade zu erhitzen.

Zum Nachweise der fremden Metalle wird das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat vom unlöslichen Rückstande in der Wärme mit Schwefelwasserstoff gefällt, aus dem Filtrate der Überschuss an letzterem durch Einengen verjagt und ein Theil der Lösung zunächst mit Salpetersäure, darauf einige Zeit mit überschüssiger Natronlauge (frei von Thonerde und Kieselsäure) gekocht, um das Eisen abzuscheiden. Zu einer Probe des nunmehrigen Filtrates fügt man etwas Schwefelwasserstoffwasser, eine andere säuert man mit Salzsäure an und macht sie darauf schwach ammoniakalisch. In dieser Weise findet man, ob Zink oder Aluminium oder beide zugegen sind. Wie ich schon gesagt habe (siehe II), kann man auch die Filtrate von den Titrirungen des Kupfers mit Schwefelnatrium auf Zink prüfen, indem man denselben mehr Natriumsulfid zusetzt.

Hat man Eisen, Zink und Aluminium gefunden, so macht man den Rest des obigen Filtrates vom Schwefelwasserstoffniederschlage ammoniakalisch und fügt Schwefelammonium hinzu. War nur Thonerde vorhanden, so genügt der blosse Zusatz von Ammoniak. Im nunmehrigen Filtrate sucht man Magnesium, Natrium und Kalium in üblicher Weise auf.

3. Quantitative Bestimmung des Kupfers im käuflichen Kupfervitriol. Man löst 5 g des Präparates in der Hitze in etwa 100 cc Wasser, kocht zur Oxydation von Eisen mit Salpetersäure, übersättigt mit Ammoniak und verdünnt nach dem Erkalten die tiefblaue Flüssigkeit zu 500 cc. Sollte der zu analysirende Kupfervitriol viel unlösliche Stoffe enthalten oder mit Ammoniak einen starken Niederschlag geben, so muss man filtriren, waschen und erst die klare ammoniakalische Flüssigkeit auf 500 cc bringen.

Vom Filtrate dienen je 50 cc, entsprechend 0,5 g des Musters, zur Titrirung des Kupfers mit Schwefelnatrium (s. I). Die Resultate berechnet man auf Procente reien Kupfersulfats,  $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ .

*IV. Analyse einiger anderer kupferhaltiger Producte, welche zur Bekämpfung der Peronospora vorgeschlagen werden.*

Es sind mir mehrere Muster von trockenen Specialmitteln zur Bekämpfung der Peronospora zugekommen, von welchen das eine („sulfostéatite cuprique“ genannt) aus einem Gemische von etwa 90 Th. Talk und 10 Th. kryst. Kupfersulfat bestand. Zwei andere Präparate, welche freien neben kohlensaurem und schwefelsaurem Calcium und Kupferoxydhydrat enthielten, waren offenbar durch Fällen von Kupfervitriollösungen mit Calciumhydrat und Trocknen des Niederschlages dargestellt worden. Ihr Gehalt an Kupfer entsprach 63 und 69 Proc.  $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ .

Um in solchen Präparaten das Kupfer zu bestimmen, ziehe ich zunächst, je nach dem Gehalte derselben an Kupfer, eine bestimmte Menge (5 bis 20 g) mit Wasser und Salpetersäure in der Hitze aus. Sollte dabei ein starker Rückstand bleiben, so filtrire ich diesen ab und wasche ihn aus. Sodann wird die Flüssigkeit stark ammoniakalisch gemacht, bei etwaigem Entstehen eines namhaften Niederschlages filtrirt, letzterer ausgewaschen und nun die Flüssigkeit auf 500 cc gebracht. Mit 50 cc der klaren Lösung (entsprechend 0,5 bis 2 g des Präparates) wird darauf die Titrirung des Kupfers durch Schwefelnatrium ausgeführt.

Die Resultate kann man auf Kupfer oder Kupferoxydhydrat oder endlich auf reinen Kupfervitriol ausrechnen.

Von sehr kupferarmen Präparaten wägt man eine grössere Menge ab, oder man bringt den Auszug auf ein geringeres Volum, um so eine möglichst kupferreiche Flüssigkeit zu erhalten, oder endlich man bringt einen grösseren Theil der Flüssigkeit zur

Titrirung in Anwendung. Ich erwähne dies mit Rücksicht auf den Umstand, dass mir ein „antikryptogamisches Pulver“ zugekommen ist, welches der Hauptmenge nach aus Thon bestand und nur 1,5 Proc.  $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  enthielt. Der in Wasser unlösliche Rückstand war frei von Kupfer. Von einem solchen Producte könnte man 50 bis 100 g mit heissem Wasser auslaugen, die ammoniakalisch gemachte Flüssigkeit auf 500 cc bringen und vom Filtrate 100 cc (entsprechend 10 bis 20 g der ursprünglichen Substanz) mit der gewöhnlichen Lösung von Schwefelnatrium titriren. Wollte man die Anwendung so grosser Substanzmengen vermeiden, so wäre die Sulfidlösung in angemessener Weise zu verdünnen.

*V. Analyse von Kupfersulfat enthaltendem Schwefel.*

Bekanntlich wird im Weinbau ein grosser Gebrauch von sogen. gekupfertem Schwefel gemacht, welcher gleichzeitig zur Bekämpfung des Oïdiums und zur Verhütung der Peronospora dient. Das Präparat ist ein Gemisch von pulverförmigem Schwefel mit etwas Kupfervitriol. In Italien verwendet man gewöhnlich Mischungen, welche 3 bis 5 Proc. kryst. Kupfersulfat enthalten. Will man auch bei der Analyse solcher Producte von der conc. Natriumsulfidlösung Gebrauch machen, so röstet man 25 bis 50 g der Masse, zieht den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure aus, macht ammoniakalisch und bringt auf 250 cc, um dann 50 cc des Filtrates (entsprechend 5 bis 10 g Substanz) zu titriren. Bei Verwendung einer verdünnteren Natriumsulfidlösung kann man selbstredend die abzuwägende Substanzmenge beschränken. Die Resultate werden auf kryst. Kupfersulfat berechnet.

Es sind mir auch Muster vorgekommen, welche durch Vermischen schwefelhaltiger Erden, z. B. von schwefelhaltigem Tuffstein von Avellino, mit Kupfervitriol hergestellt worden waren. Bei der Analyse solcher Producte rathe ich, die ammoniakalische Flüssigkeit vor dem Auffüllen zu filtriren, den Rückstand auszuwaschen und das Filtrat nebst den Waschwässern auf 250 cc zu bringen.

*VI. Analyse von Rohproducten der Fabrikation von Kupfervitriol.*

Von solchen Rohproducten hat mir seither nur Kupferhammerschlag vorgelegen. In 2 Mustern desselben habe ich 42 und 57 Proc. Kupfer gefunden. Man könnte bei solchen Gehalten 5 g der Waare in verdünnter Salpetersäure lösen, die Flüssigkeit

ammoniakalisch machen, auf 500 cc bringen und je 50 oder 25 cc des Filtrates mit Schwefelnatrium titriren. Die Resultate können auf Gehalt an Kupfer oder auf Ausbeute an kryst. Kupfersulfat berechnet werden.

Auf gleiche Weise könnte man andere Kupferabfälle und Rohprodukte untersuchen, sofern dieselben von fremden Schwermetallen in wesentlichen Mengen nur Eisen und Zink enthalten sollten.

Gabinetto di Tecnologia nella R. Scuola Superiore di Agricoltura in Portici.

### Brennstoffe, Feuerungen.

**Briketts aus Posidonienschiefer.** Nach G. König (D.R.P. No. 70831) wird Posidonienschiefer fein gemahlen, das gewonnene Schieferpulver in Retorten oder eisernen Kesseln einer Hitze von etwa 150 bis 160° ausgesetzt, um demselben den unangenehmen Geruch zu nehmen. Nachdem die Masse auf etwa 50 bis 60° abgekühlt ist, werden derselben behufs vollständiger Verbrennung des Posidonienschiefers 5 Proc. Kalisalpeter und 10 bis 15 Proc. Steinkohlentheer oder pulverisiertes Steinkohlenpech unter zweistündigem beständigen Umrühren in einem besonderen Mischapparat zugesetzt, das Product unter Zusatz von 1 bis 3 Proc. Dextrin zu einer plastischen Masse geknetet und diese in entsprechenden Maschinen zu Briketts geformt. Die Posidonienschieferbriketts verbrennen angeblich ohne Geruch mit leuchtender Flamme unter Abgabe intensiver Hitze und ohne Zurücklassung von Schlacken (?).

Zur Förderung der Verbrennung empfiehlt die Standard Coal and Fuel Co. (D.R.P. No. 70820) jetzt folgendes Gemenge (wörtlich):

Salpeter (Kaliumnitrat $KNO_3$ oder zweckmässig Natriumnitrat oder Chilisalpeter $NaNO_3$ ) . . . . .	25 Th.
Kochsalz (Natriumchlorid $NaCl$ ) möglichst frei von Flüssigkeit . . . . .	50 -
Glauberarz (Natriumsulfat $Na_2SO_4 + 10H_2O$ oder zweckmässig Natriumsulfatanhydrid $Na_2SO_4$ ) . . . . .	15 -
Soda (Natriumcarbonat $Na_2CO_3$ oder kristallisierte Soda $Na_2CO_3 + 10H_2O$ ) . . . . .	5 -
Salmiak (Ammoniumchlorid $NH_4Cl$ ) . . . . .	5 -

Diese Substanzen werden getrocknet, gepulvert und gemischt in der Weise, wie im Hauptpatent (d. Z. 1892, 121) bereits angegeben. Der Salpeter gibt den Sauerstoff für eine vollständige Verbrennung des Brennstoffes, während die anderen Stoffe andere Wirkungen ausüben, beispielsweise

die zu schnelle Sauerstoffentwicklung aus dem Salpeter sowie die zu rasche Vereinigung des Sauerstoffes mit dem Kohlenstoff der Kohle verhindern, auch den Rauch vor seiner vollständigen Verbrennung zurückhalten. Außerdem erleichtert die Soda das Gemisch und wirkt ähnlich wie die Hefe beim Brot.

(Solcher Unsinn sollte doch nicht patentiert werden; vgl. d. Z. 1892, 295 u. 335.)

Zum Beschicken von Koksofen und zum Zusammenpressen der Kohle empfiehlt W. Leicht (D.R.P. No. 70168) eine Vorrichtung.

**Torfkoks.** Nach H. Stiemer und M. Ziegler (D.R.P. No. 70010) soll der in

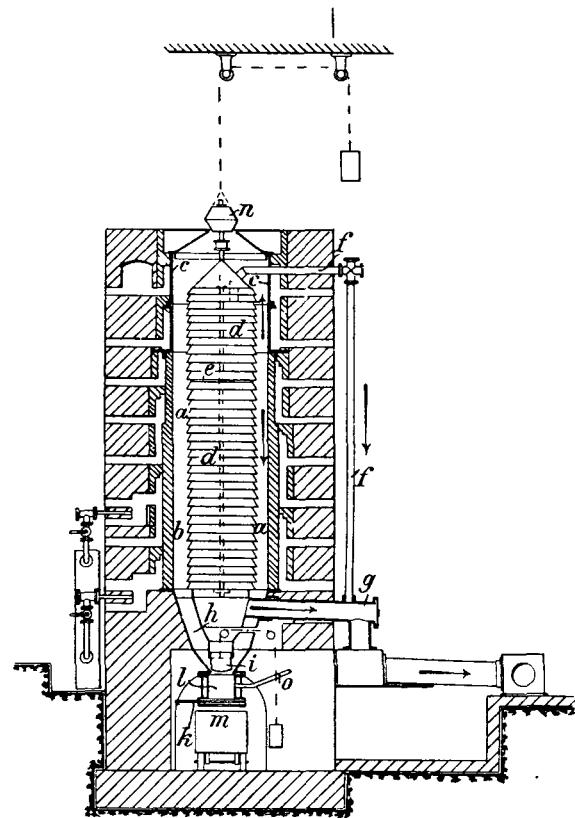


Fig. 230.

Schweelöfen erzeugte Torfkoks mit Dampf gelöscht werden, welcher mit Natronsalpeter geschwängert ist. Der empfohlene Verkokungsöfen besteht aus einem cylindrischen, 25 cm weiten Schweelraum  $a$  (Fig. 230), der nach oben hin durch ein Ventil  $n$  abgeschlossen wird und dessen Ummauerung die Züge oder Kanäle für die Heizgase enthält. Der Schweelyylinder, welcher den eigentlichen Schweelraum einschliesst, ist im unteren Theil,  $\frac{2}{3}$  des Cylinders  $b$ , aus Scharmotte, im oberen  $\frac{1}{3}$  aus gusseisernen Ringen  $c$  hergestellt. Es kommt darauf an, dass in dem Schweelraum grosse lufttrockene