

Dabei können aber nebenher auch tiefergreifende Änderungen in dem Bau des Moleküls eintreten, indem Strukturisomere entstehen. Da mithin das Aluminiumchlorid nicht ein nur sterisch umlagerndes Agens ist, sollen seine Wirkungen in diesem Zusammenhange nicht ausführlicher besprochen werden.

### Zusammenfassung.

Die bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiete der Substitutionsreaktionen zeigen, daß Konfigurationsänderungen bei Substitutionen, die nicht am asymmetrischen Kohlenstoff selbst erfolgen, sich vor allen Dingen auf Verbindungen mit der Gruppierung  $\text{CH}\cdot\text{C}=\text{O}$  erstrecken; ferner erfolgt bei cis-trans-Isomeren mit Doppelbindungen relativ leicht der Übergang von der einen Atomgruppierung in die andere. Daher muß man in solchen Fällen die Reaktionen sehr sorgfältig auswählen, wenn man dabei die Konfiguration erhalten wissen will. In einer Reihe anderer Fälle, der Hydrolyse von Verbindungen mit  $\text{C}-\text{O}$ -Bindung, wird das asymmetrische Atom nur scheinbar nicht berührt. Darüber hinaus gibt es aber noch eine Anzahl Beispiele, die bisher in keinen größeren Zusammenhang gebracht werden können; es sind oben nicht alle aufgeführt worden, und bei genauer Durchsicht der Literatur würden sich sicher noch mehr finden. Ihre Untersuchung wird nicht nur Einzelfälle aufklären oder richtig stellen, sondern wertvolle Fingerzeige dafür geben können, welche Reaktionen zuverlässige Anhaltspunkte für die Aufstellung von Konstitutionsformeln geben und welche nicht. Darüber hinaus wird man aber von solchen Untersuchungen auch Aufschlüsse über den Mechanismus solcher, fernerstehende Asymmetriezentren berührender Reaktionen erhoffen dürfen.

[A. 86.]

## Untersuchungen über die Trennung von Kupfervitriol und Eisenvitriol durch Kristallisation.

Von G. AGDE und H. BARKHOLT.

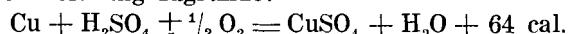
Chem.-techn. und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 22. April 1926.)

Die Herstellung von kristallisiertem Kupfervitriol,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , erfolgt im allgemeinen nach zwei Verfahren, dem Okerverfahren und der sogen. Laugerei. Dabei werden z. T. eisenhaltige Laugen erhalten, aus denen mit Eisenvitriol verunreinigtes Kupfervitriol ausfällt. Über die Bedingungen zur Erzielung eisenfreier Kristalle aus eisenhaltigen Lösungen ist bis jetzt noch nichts veröffentlicht; die nachstehend beschriebenen Untersuchungen sollen diese Lücke ausfüllen.

### Technische Herstellung von Kupfervitriol.

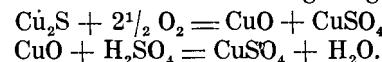
Das handelsübliche Kupfervitriol mit 98–99%  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  wird zum größten Teil nach dem Okerverfahren durch Einwirkung von verdünnter heißer Schwefelsäure und Luftsauerstoff auf granuliertes 95–98% iges Kupfer gewonnen. Der Reaktion liegt folgende Gleichung zugrunde:



Wenn sich eine heißgesättigte Lösung gebildet hat, läßt man den silberhaltigen Schlamm absetzen und gewinnt durch Abkühlung in Kristallisierkästen nach 8–12 Tagen kristallisiertes Kupfervitriol von tiefblauer Farbe. Die Mutterlaugen werden mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und dienen von neuem zum Lösen

der Kupfergranalien. Die dauernde Wiederverwendung der Mutterlaugen hat bei Verarbeitung unreiner Granalien den Nachteil, daß sich mit der Zeit Verunreinigungen anreichern, namentlich Eisen ist oft zu finden.

Eine andere Darstellungsart ist die „Laugerei“. Es werden — besonders in Amerika — Kupfererze und Schmelzprodukte sulfatisierend geröstet und dann mit verdünnter heißer Schwefelsäure ausgelaugt:



Infolge des Eisengehaltes der Erze wird gleichzeitig Eisensulfat gebildet. Um dieses zu entfernen, bläst man in die heißen Lösungen Luft ein; dadurch entsteht das in Wasser unlösliche basische Ferrisulfat. Nach der Filtration des ausgefallenen basischen Ferrisulfats wird auf 45–50% Kupfervitriolgehalt eingedampft; die Lösungen verarbeitet man, wie beim Okerverfahren beschrieben, durch Abkühlungskristallisation. Die Oxydation des Ferrosalzes ist nicht immer vollständig. Die Apparatur für die Reinigung ist sehr umfangreich und einem starken Verschleiß ausgesetzt, die Kosten für Arbeit und Dampf sind hoch.

Um die zahlenmäßigen Unterlagen für die Trennung des Kupfervitriols vom Eisenvitriol durch Kristallisation zu ermitteln, wurde das System



untersucht.

### Untersuchungen und Ergebnisse.

Aus eisensulfathaltigen Kupfervitriollösungen fallen schon bei mäßigem Gehalt an Eisenvitriol Mischkristalle, sogenanntes „Adlervitriol“ aus. Nach Retgers<sup>1)</sup> bestehen zwei isomorphe, kontinuierliche Mischungsreihen:

- 1) monoklin mit 47–100%  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  und 0–53%  $\text{CuSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
- 2) triklin mit 95–100%  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  und 0–5%  $\text{FeSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . Pisani<sup>2)</sup> gibt außerdem ein
- 3) monoklines Doppelsalz der stöchiometrischen Zusammensetzung: 2 Mol  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  und 3 Mol  $\text{CuSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  an.

Demnach wären auf den Löslichkeitsisothermen des Systems  $\text{CuSO}_4 - \text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  drei Knickpunkte zu erwarten.

Den Anfang der Untersuchungen bildete die Nachprüfung der Löslichkeiten des Kupfervitriols in Wasser zwischen –1 und +100° und die des Eisenvitriols zwischen –1 und +80°. Die Ergebnisse sind zusammen mit den spez. Gewichten, die bei den Versuchstemperaturen mit der Mohrschen Wage gemessen wurden, in den Tabellen 1 und 2 enthalten.

Tabelle 1.  
Löslichkeit des Kupfervitriols in Wasser.

Temperatur Grad	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ %	Spez. Gewicht	Beobachtet bei Grad	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ g im Ltr.
100	65,92	1,550	100	1010
96	63,25	1,521	96	963
93	61,30	1,504	93	922
80	54,52	1,433	80	782
70	50,13	1,398	70	702
60	44,36	1,343	60	596
50	39,38	1,299	50	512
40	34,78	1,262	40	438
30	30,55	1,232	30	376
20	26,60	1,198	20	313
10	23,40	1,176	15	275
+ 0,5	20,15	1,149	15	232
– 1,4	19,85	1,146	15	227

<sup>1)</sup> Retgers, Z. phys. Ch. 15, 555 und ff.

<sup>2)</sup> Pisani, C. r. 48, 407.

Tabelle 2.  
Löslichkeit des Eisenvitriols in Wasser.

Temperatur Grad	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ %	Spez. Gewicht	Beobachtet bei Grad	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ g im Ltr.
80,0	55,49	1,367	80	708
54,0	63,18	1,432	54	907
43,0	55,01	1,363	43	750
34,0	48,65	1,312	34	638
25,0	42,08	1,255	25	528
21,0	39,02	1,233	21	482
9,6	31,32	1,178	15	369
1,0	25,25	1,140	15	288

Um die technisch wichtigen Grenzen für das Ausfallen des Adlervitriols kennenzulernen, wurden untersucht:

- 1) die Gleichgewichte des Kupfervitriols in gesättigten Eisenvitriollösungen bei den Temperaturen 56, 40, 25 und 10 °;
- 2) die Veränderungen der Salzlösungen beim Abkühlen auf + 10 °;
- 3) die spez. Gewichte, die den bei den Versuchstemperaturen gefundenen Konzentrationen entsprechen.

Hierzu diente folgende Arbeitsmethode:

Eine bei 56 ° gesättigte Kupfervitriollösung, Gesamtgewicht einschließlich Bodenkörper etwa 1 kg, wurde mit einer berechneten Menge feingepulverten Eisenvitriols versetzt und zwei Stunden lang in einem geräumigen Rundkolben bei 56 ° mechanisch gerührt. Der Rundkolben befand sich in einem Thermostaten und hatte zwecks Vermeidung von Wasserdampfverlusten und Oxydationen einen Quecksilberverschluss. Es bildete sich eine bei 56 ° gesättigte Kupfervitriollösung mit rund 5% Eisenvitriol. Zwecks analytischer Bestimmung wurde der Lösung mit der von Koppel und Blumenthal<sup>3)</sup> angegebenen Pipette eine Probe entnommen und das spez. Gewicht bei 56 ° bestimmt. Diese Methode diente auch zur Ermittlung der Löslichkeiten der reinen Vitriole in Wasser.

Danach wurde die Lösung auf 40 ° abgekühlt, wobei kleine, schneeförmige Kristalle ausfallen, welche eine große Oberfläche darbieten und eine schnelle und genaue Einstellung des Gleichgewichts ermöglichen. Nach jeweils zweistündigem Rühren wurden die Löslichkeit und das spez. Gewicht bei 25 ° und 10 ° bestimmt. An diese Versuchsreihe schlossen sich weitere an, zu denen bei 56 ° gesättigte Kupfervitriollösungen mit einem Eisenvitriolgehalt von 10, 15 und 20% dienten. Das Kupfervitriol wurde elektrolytisch, das Eisenvitriol mittels  $\frac{1}{10}$  n  $\text{KMnO}_4$ -Lösung bestimmt. Die erhaltenen Werte sind aus Tabelle 3 (Versuchsreihe 1—5) ersichtlich.

Es zeigte sich, daß bei 56 ° gesättigte Kupfersulfatlösungen nur etwa 25% Eisenvitriol aufzulösen vermögen. Aus diesem Grunde wurden die Versuche mit gesättigten Eisenvitriollösungen fortgesetzt, deren Kupfervitriolgehalt durch Zugabe von feingepulvertem Salz von 5 auf 40% gesteigert wurde. Übereinstimmende Ergebnisse konnten nur bei 2—4 stündiger Rührdauer erhalten werden. Die Mischkristalle, die mit den Salzlösungen im Gleichgewicht sind, bilden sich erst nach längerem Umrühren. Die Ergebnisse zeigen die Tabelle 3 (Versuchsreihen 7—17). Da in dem Gebiet, in welchem sich die Löslichkeitsisothermen schneiden, ein genauer Aufschluß über die Veränderungen beim Abkühlen der heißen Lösungen fehlt, so wurden noch einige Abkühlungsversuche mit Temperaturabständen von 5 ° unternommen (s. Tabelle 3 Ergänzungsversuche, Reihen 18—21).

Graphisch wurden die erhaltenen Werte im rechtwinkligen Koordinatensystem auf Blatt 1 dargestellt unter der Voraussetzung, daß

$$\% \text{ CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} + \% \text{ FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} = 100 - \% \text{ H}_2\text{O}$$

<sup>3)</sup> Koppel u. Blumenthal, Z. anorg. Ch. 54, 231/32 [1909].

ist. Wie ersichtlich wird die Löslichkeit des Kupfervitriols durch Zugabe von Eisenvitriol kaum erniedrigt (s. ausgezogene Löslichkeitsisothermen) bis zur Sättigungsgrenze für die beiden Vitriole, die ebenfalls ausgezogen gezeichnet ist und alle Knickpunkte der Löslichkeitsisothermen miteinander verbindet. Es war zu erwarten, daß Eisenvitriol als schwach dissoziierter Elektrolyt die Ionisation des ebenfalls schwach disso-

Tabelle 3.  
Löslichkeit des Kupfervitriols in Wasser bei Gegenwart von Eisenvitriol.

Versuchsreihe	Temp. Grad	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ %	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ %	Spez. Ge- wicht	Beob- achtet bei Grad	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ im Ltr. g	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ im Ltr. g
1	56	41,92	4,50	1,357	56	568	61
	40	34,10	4,84	1,301	40	444	63
	25	28,64	5,03	1,256	25	359	63
	10	23,61	5,23	1,218	10	288	64
2	56	41,61	6,28	1,383	56	576	87
	40	34,60	7,06	1,320	40	457	93
	25	28,87	7,08	1,275	25	368	90
	10	23,20	7,53	1,232	10	286	93
3	56	41,10	10,12	1,408	56	578	143
	40	33,45	11,38	1,346	40	449	153
	25	28,26	12,46	1,320	25	373	165
	10	22,06	9,64	1,236	10	273	119
4	56	41,24	17,90	1,469	56	606	263
	40	31,98	20,56	1,406	40	449	289
	25	27,44	15,09	1,320	25	363	200
	10	22,53	10,21	1,245	10	280	127
5	56	40,50	23,81	1,537	56	622	366
	40	34,55	26,37	1,493	40	516	394
	25	27,62	17,65	1,343	25	371	237
	10	22,27	11,47	1,248	10	278	143
6	56	39,31	26,55	1,537	56	603	408
	40	31,15	34,07	1,512	56	471	515
8	56	27,62	37,92	1,505	56	416	571
	40	25,44	26,85	1,391	40	354	373
	25	23,23	18,68	1,314	25	305	245
	10	19,65	12,87	1,237	10	243	159
9	56	21,25	43,49	1,482	56	315	645
	40	21,56	30,33	1,384	40	298	420
10	56	18,03	46,93	1,472	56	265	692
	40	22,80	30,46	1,393	40	318	425
	25	22,09	20,28	1,308	25	288	265
	10	18,88	14,24	1,240	10	234	177
11	56	19,52	45,00	1,472	56	287	662
	40	19,82	33,12	1,384	40	274	458
	25	19,78	23,05	1,308	25	259	301
	10	17,91	14,04	1,232	10	221	173
12	56	19,81	45,04	1,477	56	293	665
	40	19,72	32,38	1,374	40	271	445
	25	19,84	22,29	1,305	25	269	291
	10	17,68	14,65	1,235	10	218	181
13	56	15,01	50,31	1,470	56	221	739
	40	15,04	37,13	1,366	40	205	507
	25	14,96	27,56	1,300	25	195	359
	10	14,45	17,61	1,227	10	173	218
14	56	11,95	52,80	1,460	56	194	771
	40	12,05	40,85	1,363	40	165	558
	25	12,18	29,84	1,291	25	157	385
	10	11,80	20,18	1,222	10	144	247
15	56	10,73	54,65	1,450	56	155	792
	40	10,68	42,02	1,359	40	145	571
	25	10,76	31,39	1,289	25	139	405
	10	10,63	21,15	1,219	10	130	246
16	56	5,35	60,21	1,457	56	78	905
	40	5,65	47,03	1,346	40	76	633
	25	5,52	36,29	1,275	25	71	463
	10	5,47	26,04	1,206	10	66	314
17	56	3,80	60,48	1,437	56	55	868
	40	3,72	48,93	1,340	40	50	655
	25	3,88	37,45	1,266	25	49	472
	10	3,76	28,47	1,206	10	45	343

## Ergänzungsversuche.

Versuchsreihe	Temp.	CuSO <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O		FeSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O		Versuchsreihe	Temp.	CuSO <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O		FeSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	
		Grad	%	Grad	%			Grad	%	Grad	%
18	40	34,16	13,35	21	15	24,72	10,67	20	24,72	15,60	15
	35	32,13	13,81		10	23,30	9,64		21,95	13,65	
19	30	29,93	14,20	22	20	24,72	15,60	10	21,04	11,75	10
	25	14,64	28,40		15	21,95	13,65		21,00	19,70	
20	40	33,80	16,18	23	20	21,00	19,70	15	19,70	16,24	15
	35	32,04	16,69		15	18,15	14,64		13,28	25,55	
21	30	30,01	15,76	24	20	18,15	14,64	10	13,20	21,96	10
	25	28,79	24,85		15	12,98	19,22		12,98	19,22	
	20	27,06	22,17		10			10			20
	25	25,68	20,10		10						
		28,45	9,89								
		26,80	10,33								

zierten Kupfervitriols nur in geringem Maße zurückdrängt, mithin auch dessen Löslichkeit wenig beeinflußt. Im Gegensatz dazu wird die Löslichkeit des Eisenvitriols durch Kupfervitriol bis zu den oben erwähnten Knickpunkten der Löslichkeitsisothermen stark verringert, und zwar bewirken gleiche Mengen Kupfervitriol in Lösung eine gleichmäßige Löslichkeiterniedrigung des Eisenvitriols bei den Temperaturen zwischen + 10° und 56°. Dieses gegensätzliche Verhalten erklärt sich dadurch, daß auf der Kupfervitriolseite Lösungen aus CuSO<sub>4</sub> und FeSO<sub>4</sub> mit festem Kupfervitriol im Gleichgewicht sind, während die aus CuSO<sub>4</sub> und FeSO<sub>4</sub> bestehenden Lösungen der Eisenvitriolseite mit isomorphen Mischungen aus CuSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O und FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O im Gleichgewicht stehen; es wurden also auf dieser Seite keine Gleichgewichte zwischen Eisenvitriol mit (CuSO<sub>4</sub> + FeSO<sub>4</sub>)-Lösungen bestimmt, sondern die Löslichkeiten der vielen von Retgers erforschten isomorphen Gemische aus CuSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O und FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O in den (CuSO<sub>4</sub> + FeSO<sub>4</sub>)-Lösungen, in denen sie bei den Temperaturen 56°, 40°, 25° und 10° beständig sind.

Die interpolierten Abkühlungskurven a—m sind auf Fig. 1 gestrichelt wiedergegeben. Auf der Kupfervitriolseite nehmen diese untereinander einen analogen Verlauf. Ein Richtungswechsel tritt ein, sobald die Veränderung in das Gebiet hineinführt, in welchem die isomorphen Gemische von CuSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O und FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O als Bodenkörper ausfallen, eine Erscheinung, die auch eintreten würde, wenn in einem System Salz-Säure-Wasser ein saures Salz ausfällt, z. B. im System Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — H<sub>2</sub>O.

Die Abkühlungskurven der Eisenvitriolseite zeigen auf den ersten Blick, daß mit der Abnahme des Eisenvitriolgehaltes zugleich eine mehr oder weniger starke Abnahme des Kupfervitriolgehaltes eintritt.

Zwecks Berechnung der beim Abkühlen ausfallenden Vitriolmengen und der Zusammensetzung der Salzgemische diente folgende Methode:

Es bedeute:

A = Prozentgehalt an Kupfervitriol der abzukühlenden Lösung  
B = Prozentgehalt an Eisenvitriol der abzukühlenden Lösung  
C = Prozentgehalt an Wasser der abzukühlenden Lösung  
D = Prozentgehalt an Kupfervitriol der abgekühlten Lösung  
E = Prozentgehalt an Eisenvitriol der abgekühlten Lösung  
F = Prozentgehalt an Wasser der abgekühlten Lösung.

Man ermittelt zunächst die beim Abkühlen von 100 g Lösung in der Mutterlauge verbleibenden Kupfervitriol- und Eisenvitriolmengen (Y und Z):

$$Y = \frac{D \cdot C}{F} \quad Z = \frac{E \cdot C}{F},$$

zieht dann diese Werte von den in der abzukühlenden Lauge gelösten Salzmengen (A und B) ab, woraus sich

die ausgeschiedenen Mengen X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> ergeben: A — Y = X<sub>1</sub>; B — Z = X<sub>2</sub>, addiert dann X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> und errechnet deren prozentuale Zusammensetzung M und N:

$$\text{für Kupfervitriol: } M = \frac{X_1 \cdot 100}{X_1 + X_2} \quad \text{und}$$

$$\text{für Eisenvitriol: } N = \frac{X_2 \cdot 100}{X_1 + X_2}.$$

Die aus Fig. 1 ablesbaren Werte für A—F bedürfen zunächst einer Umrechnung; da auf der Kupfervitriolseite die zu erwartenden Mischkristalle FeSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O enthalten, so sind alle Werte für B und E mit dem Faktor 0,87 zu multiplizieren und es muß ein entsprechender Zuschlag zu C und F gemacht werden. Analog müssen auf der Eisenvitriolseite die Prozentzahlen für Kupfervitriol mit dem Faktor 1,145 multipliziert werden, da sich in diesem Gebiet Mischkristalle mit CuSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O bilden. Von den Werten für C und F müssen diesmal kleine Abzüge vorgenommen werden.

Die an den Abkühlungskurven a—m geschriebenen Zahlen (s. S. 854) bedeuten den Prozentgehalt der ausfallenden Salzgemische an CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O auf der Kupfervitriolseite und CuSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O auf der Eisenvitriolseite.

Das Ergebnis der Berechnung ist folgendes:

1. Aus den Lösungen der Kupfervitriolseite fällt beim Abkühlen nur reines CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O aus. Bodenkörper der Zusammensetzung 95—100% CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O und 0—5% FeSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O sind nicht erhalten worden; hierdurch erklärt sich, daß auf der Kupfervitriolseite keine Knicke der Löslichkeitsisothermen beobachtet worden sind. Sobald aber die Veränderung in der Zusammensetzung der Lösungen in das Gebiet geht, in dem die isomorphen Gemische aus CuSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O und FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O als Bodenkörper beständig sind, so fällt entlang der Abkühlungskurve e (auf Fig. 1) ein Salz mit etwa 61—62% CuSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O aus.

2. Aus den Lösungen der Eisenvitriolseite fallen beim Abkühlen isomorphe Gemische aus FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O und CuSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O aus, mit vollkommener Kontinuität in der Mischungsreihe, die sich von

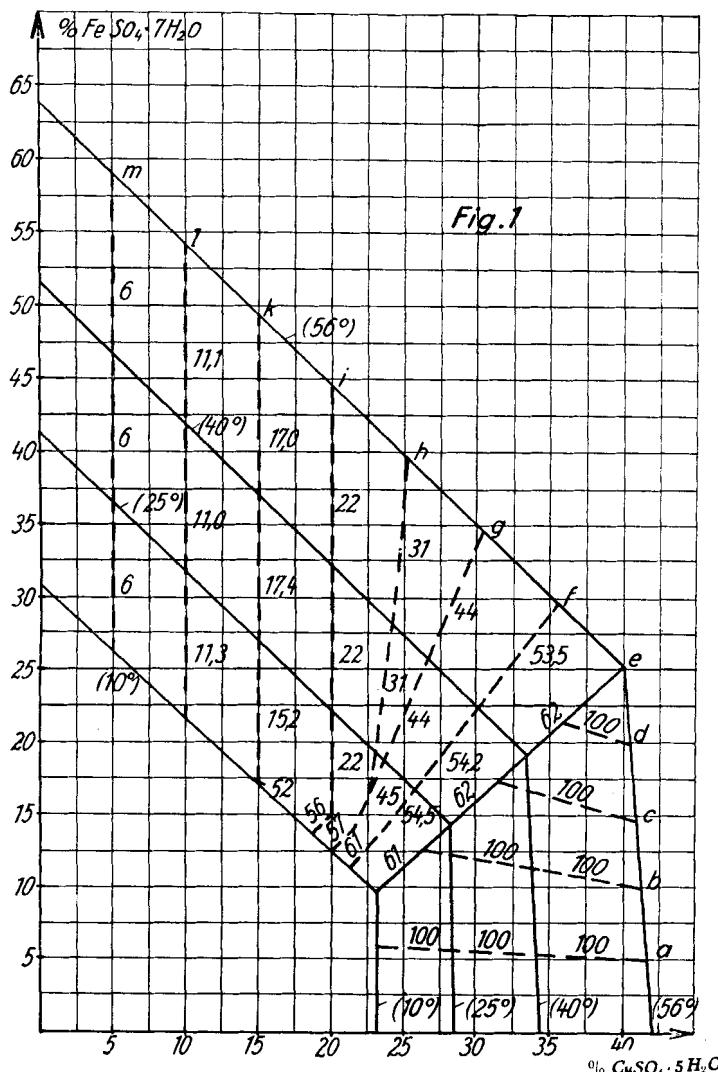
1 Mol CuSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O und etwa 50 Mol FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O bis zu 1 Mol CuSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O und etwa 0,66 Mol FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O erstreckt.

Die Löslichkeitsisothermen zeigen auf dieser Seite infolge der vollkommenen Kontinuität in der Mischungsreihe bis zum Salz nach Pisani keinen Knickpunkt. Das beweist, daß das Salz nach Pisani das Salz des größten CuSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O-Gehaltes der monoklinen Mischungsreihe ist, mithin nur zufällig die Proportion

3 Mol CuSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O + 2 Mol FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O aufweist. Das Salz nach Pisani scheint wenig stabil zu sein, denn die Abkühlungskurven nach Versuchsreihe 3, 4 und 5 (Tabelle 3) überschreiten vor ihrem Richtungswechsel zunächst stark die Grenze des Gebietes, in dem die isomorphen Gemische der monoklinen Mischungsreihe beständig sind, und die Lösungen lassen dann bei weiterer Abkühlung Bodenkörper entstehen aus isomorphen Mischungen, deren Zusammensetzung dem Salz nach Pisani sehr nahe steht.

3. Alle gesättigten Lösungen der Ferrosulfatseite zeigen das Bestreben, wenn möglich, beim Abkühlen den zuerst entstandenen Bodenkörper beizubehalten. Die Abkühlungskurven nehmen ihren Verlauf deshalb über solche Gebiete, in denen der Bodenkörper ohne Zersetzung beständig ist. Die Richtung der Abkühlungskurven kann stark beeinflußt werden durch Impfen der gesättigten Lösungen mit festen Kupfervitriolkristallen einerseits, mit Mischkristallen, die in den gesättigten Lösungen nicht beständig sind, anderseits.

Da bekannt ist, in welchen Lösungen aus  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{FeSO}_4$  die verschiedenen isomorphen Gemische ohne Zersetzung beständig sind, so läßt sich auch angeben, welche isomorphen Gemische entstehen, wenn man eine Salzmenge von annähernd gleicher Zusammensetzung in Wasser bis zur Sättigung auflöst und die Lösung abkühlt. Die isomorphen Gemische ändern, wie schon Weltzien<sup>4)</sup> beobachtet hatte, ihre Zusammensetzung beim



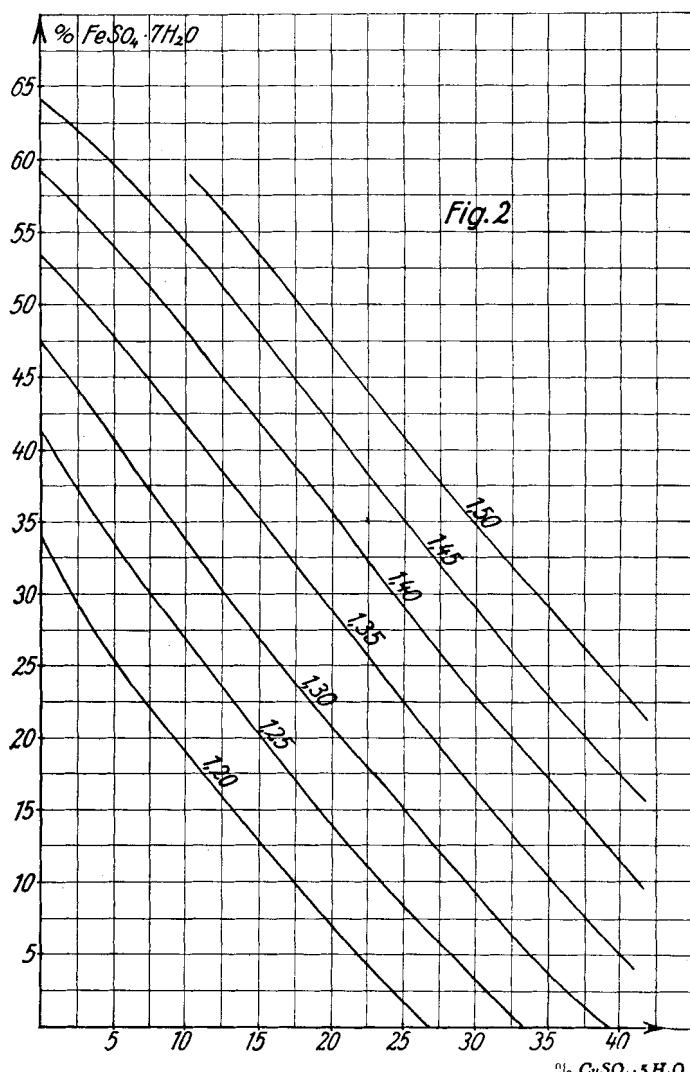
# Löslichkeitsisothermen und Abkühlungskurven im System $\text{CuSO}_4 - \text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Umkristallisieren, und zwar entstehen aus Gemischen mit weniger als 30 %  $\text{CuSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  beim Umkristallisieren bei 56 ° oder 40 ° Mischkristalle mit einem Gehalt an Kupfervitriol, der durchschnittlich um 30 % niedriger ist als der ursprüngliche; aus Gemischen mit 30—60 % Kupfervitriol entstehen unter denselben Bedingungen Salzgemische, die durchschnittlich 5 %  $\text{CuSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  weniger enthalten als das Ausgangsmaterial.

Da die spez. Gewichte aller Lösungen gemessen wurden, so konnten Linien gleicher spez. Gewichte durch Interpolation der einzelnen erhaltenen Werte aufgestellt werden. Die auf Fig. 2 wiedergegebenen Linien zeigen an, daß beim Zusammentritt von gesättigten Kupfervitriollösungen zu gesättigten Eisenvitriollösungen zum Teil eine geringe Kontraktion, zum Teil eine schwache Dilatation eintritt. Im großen und ganzen verhalten sich die spez. Gewichte additiv.

Unter Benutzung der Abkühlungskurven (Fig. 1) und Linien gleicher spez. Gewichte (Fig. 2) kann man

1. bei einem gegebenen Gewicht oder Volumen Lösung, deren Zusammensetzung man kennt, für jedes Temperaturintervall die ausfallende und die in Lösung bleibende Salzmenge und das Gewicht, das Volumen und die Zusammensetzung der entstehenden Mutterlauge genau angeben. Hierdurch erhält man die Unterlagen für die Größe und Leistung der Apparatur.



### Linien gleicher spez. Gewichte im System $CuSO_4 - FeSO_4 - H_2O$

2. nach Messung des spez. Gewichts und des Eisenvitriolgehaltes den Prozentgehalt an Kupfervitriol mit 1 % Genauigkeit angeben. Dies ist ein Vorteil für die Betriebskontrolle.

Die hier angewandte Arbeitsweise für die Untersuchung von Salzsystemen läßt sich ohne weiteres auf andere neutrale, saure oder alkalische Salzlösungen mit 2, 3, 4 und mehr Komponenten übertragen, die ein gemeinsames Ion enthalten; ebenso auf Lösungen von nicht gleichionigen Elektrolyten, die aus stabilen Salzpaaren bestehen.

Technische Schlüsse.

Aus Fig. 1, Abkühlungskurve a und b geht hervor, daß man nur aus Kupfervitriollösungen der Zusammensetzung 35—40%  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  mit höchstens 6%  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  auf dem Wege der Abkühlungskristallisation ein technisch reines Kupfervitriol erhält. Diese Kristallisation muß in Bewegung geschehen; denn man hat bei Abkühlung in Ruhe innerhalb der genannten Konzentration oft das Auftreten von Adlervitriol beobachtet. Alle übrigen Konzentrationen ergeben Produkte, die mehr

<sup>4)</sup> Weltzien, Ann. 91, 293.

oder weniger durch die Mischkristalle aus  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  verunreinigt sind (vgl. Abkühlungskurven b—d) oder aus diesen selbst bestehen (Abkühlungskurven e—m).

Durch isotherme Verdampfung der Lösungen der Kupfervitriolseite bei 50—56° kann rund die Hälfte des vorhandenen Kupfervitriols als feinkristallisiertes Salz erhalten werden; sobald aber die Zusammensetzung der verdampfenden Lösung das Gebiet der Mischkristalle erreicht hat, scheiden sich diese aus. Die Lösungen der Eisenvitriolseite ergeben bei isothermer Verdampfung stets Mischkristalle.

Das Gebiet der Lösungen, aus denen sich reines Kupfervitriol gewinnen läßt, ist also so eng begrenzt, daß es für alle derartigen Lösungen zweckmäßig erscheint, möglichst alles schwefelsaure Eisen vor der Kristallisation als basisches Ferrisulfat zu entfernen.

[A. 88.]

## Normen für den Bezug von Flaschenscheiben und Bierschlüächen.

Von G. BODE, Berlin.

(Eingeg. 10. Mai 1926.)

In Nr. 17 dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> beschäftigt sich R. Dittmar mit den von mir vorgeschlagenen Normen. Er will untersuchen: „inwieweit diese alten (um nicht zu sagen längst veralteten) Normen mit der modernen Gummifabrikation in Einklang zu bringen und inwieweit in denselben Härten für den Gummifabrikanten enthalten sind“.

Ich habe als Gärungstechnologe zuerst die Forderungen festgelegt, die der Brauer an die Beschaffenheit von Flaschenscheiben und Bierschlüächen stellen muß. Bier ist ein Genussmittel, an dessen Beschaffenheit Verbraucher und Brauer mit Recht höchste Anforderungen stellen. Der Brauer hat alle Einflüsse auszuschalten, die den Geschmack, die Schaumhaltung und die Haltbarkeit ungünstig beeinflussen. Als ich mich auf Anregung M. Delbrück vor mehr als 20 Jahren mit dem Einfluß von Gummi auf Bier befaßte, geschah es, weil damals sehr häufige Klagen über „Gummigeschmack“ im Flaschenbier laut wurden. Ich erkannte zuerst, daß dieser Gummigeschmack durch Faktis verursacht wurde. Faktis in Flaschenscheiben hat aber noch eine andere, den Wert eines Bieres schmälernde Eigenschaft, es wirkt schaumerstörend.

Somit werden Geschmack und Schaumhaltigkeit durch den Faktisgehalt einer Scheibe beeinflußt, ohne Einfluß bleibt er auf die Haltbarkeit. Diese leidet nur dann, wenn die Scheibe nach kurzem Gebrauch rissig wird. Feine Risse können trotz sorgfältiger Reinigung der Flasche praktisch nicht keimfrei gemacht werden. Durch den Druck des Bügelverschlusses gelangen die Keime aus den Rissen in das Bier und rufen sehr bald Trübungen hervor. Das Bier wird ungenießbar und wird der Brauerei zurückgesandt.

In gleichem Maße wie durch den Faktisgehalt der Scheibe kann auch ein Faktisgehalt in der Innenplatte eines Schlauches Geschmack und Schaumhaltigkeit eines Bieres ungünstig beeinflussen. Viel stärker aber kann die Haltbarkeit durch Rissigwerden eines Schlauches beeinträchtigt werden. Hier liegt ein starker Gefahrenpunkt für eine Brauerei, von hier aus kann sich eine Infektion des Bieres durch den ganzen Betrieb ausbreiten und der Brauerei eine Fülle von Ärger und erhebliche Verluste bringen.

Im Laufe der Jahre hatte ich Gelegenheit, eine sehr große Anzahl innen rissig gewordener Schläuche zu unter-

suchen. Bei allen lag der Reinkautschukgehalt unter 60 %, oder aber es war Kreide als Füllstoff verwandt worden. Es mag zugegeben sein, daß fehlerhafte Vulkanisation ebenfalls zum Rissigwerden führen kann. Mit Sicherheit habe ich festgestellt, daß sehr bald feine Risse im Schlauchinnern entstehen, wenn die Menge der mineralischen Füllstoffe zu groß war. Besonders gefährlich war ein Zusatz von Kreide als Füllstoff. Durch die im Bier enthaltenen organischen Säuren und Kohlensäure wird Kreide überraschend schnell gelöst. Die entstehenden Poren und Risse geben dann Anlaß zu gefährlichen Infektionsherden.

Diese Erfahrungen und Erwägungen führten mich zur Aufstellung von Normen, deren hier interessierender Teil lautet:

### Zusammensetzung der Kautschukmischung.

Die Gesamtmenge der durch Aceton löslichen und der durch  $\frac{n}{2}$  alkoholische Kalilauge aus dem feingeraspelten Material ausziehbaren Menge soll bei je achtständiger Behandlung nicht mehr als 15 % betragen.

Die Aschenmenge (direkt bestimmt) darf 30 % nicht übersteigen. Kreide soll als Füllmaterial nicht verwendet werden.

Der Reinkautschuk, also die aus der Differenz bestimmte Menge nach Abzug des acetonlöslichen und verseifbaren Anteils und der Aschenmenge muß mindestens 60 % der Kautschukmischung ausmachen.

In den Erläuterungen zu diesen Normen ist weiterhin gesagt, daß die hier geforderte Zusammensetzung der Kautschukmischung nur für die Innenplatte eines Kautschukschlauches gilt. Für die Einlagen und Außenplatte habe ich keine Vorschriften gemacht. Damit ist aber dem Fabrikanten ein sehr weitgehender Spielraum gelassen.

Im übrigen sind diese Normen unter Zustimmung der Leiter unserer meisten Gummifabriken aufgestellt. Gerade in letzter Zeit sind viele von ihnen an mich herangetreten, und haben um Zusendung einer Abschrift dieser Normen gebeten. Von keiner Seite jedoch wurde mir eine Mitteilung, daß diese Normen „gänzlich veraltet seien oder gar eine Härte für die Gummifabriken bedeuteten“.

Nach Dittmar sollen Flaschenscheiben, rigoros nach meinen Vorschriften hergestellt, bei den heutigen Gummipreisen einfach unbezahlt sein. Es kostet heute 1kg Flaschenscheiben nach den Normen rund 8 RM. Ich will hier nicht erörtern, wieviel an den heute sehr hohen Fabrikations- und Handlungskosten in dieser Summe steckt, wie hoch die Verdienstspanne für den Fabrikanten und Händler ist. Eine kurze Überlegung sagt, daß der Ersatz eines Teiles Kautschuk durch Füllstoffe, die doch auch Geld kosten, keine sehr wesentliche Verbilligung bringen kann. Für den Brauer kommt es nicht so sehr auf eine kleine Verbilligung an, als darauf, daß er haltbare Schläuche und Scheiben kauft, die die Güte des Bieres nach keiner Richtung beeinflussen. Aus dieser Forderung heraus sind meine Normen aufgestellt worden.

Es bleibt mir nun zu prüfen, inwieweit die von R. Dittmar gemachten Vorschläge einen Fortschritt bedeuten. Dittmar sagt: „Faktis muß also aus den Mischungen für Flaschenscheiben und für Bierschlüächen gestrichen werden. Das bedeutet einen schweren Schlag für den Gummitechniker.“ Dittmar erkennt an, daß Faktis den Geschmack und die Schaumhaltigkeit des Bieres ungünstig beeinflußt und daher nicht in die Flaschenscheibe gehört. Ebensowenig hält er die sonstigen zahlreichen Plastikatoren für unsere Zwecke für brauchbar. Ferner kommt er nach Betrachtung der Beschleuniger zu dem Schlusse, „daß Beschleuniger in Mischungen für Bierschlüächen und Flaschenscheiben kaum anzuwenden sind“.

<sup>1)</sup> Vgl. Z. ang. Ch. 39, 534 [1926].