

Elektroden: Verbleiter Eisendraht gegen $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 - \text{KCl}$
Messung von Salzsäure mit $\frac{1}{10}$ n-NaOH.

$v =$	0	6,0	6,1	6,2	6,3	6,4	6,5	6,6 ccm
$\varepsilon =$	-60	-130	150	170	250	280	300	310 Millivolt
$\Delta_1 =$		20	20	80	30	20	10	
$\Delta_2 =$			+60	-50				

Endpunkt: 6,25. Methylorange 6,3 (leicht übertitriert).

Messung von Essigsäure mit $\frac{1}{10}$ n-NaOH.

$v =$	0	4,5	4,6	4,7	4,8	4,9 ccm
$\varepsilon =$	-140	220	230	250	290	300 Millivolt
$\Delta_1 =$		10	20	40	10	
$\Delta_2 =$			+20	-30		

Endpunkt: 4,74. Wiederholung 4,73 ccm. Phenolphthalein: 4,8 ccm.

Elektroden: Verbleiter Eisendraht gegen $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{J}_2 - \text{KCl}$.
Salzsäure A und Essigsäure C allein und zusammen B. (Fig. 6.)

Man sieht deutlich, wie trotz der veränderten Kurvenform die Wendepunkte bei der Messung des Gemisches dieselben Umschlagsvolumina anzeigen, wie bei den Einzelmessungen. [A. 271.]

Eine neue Methode zur Trennung von Kupfer und Quecksilber

von Dr. J. KRAUSS, Hohenheim.

Württ. Landesanstalt für Pflanzenschutz.

(Eingeg. 17. Sept. 1926.)

Zu den Aufgaben des im Pflanzenschutzdienst tätigen Chemikers gehört unter anderem die Kontrolle der in seinem Betrieb angewandten Pflanzenschutzmittel, denn es ist klar, daß nur ein möglichst gleichbleibender Gehalt der Mittel an wirksamen Stoffen zusammen mit gleichbleibender physikalischer Beschaffenheit (Feinkörnigkeit, Löslichkeit usw.) den Erfolg bei Anwendung in der Praxis gewährleisten kann. Bei der Mehrzahl der Firmen, welche heute den Markt mit Pflanzenschutzmitteln versorgen, ist allerdings keine Gefahr vorhanden, daß die einmal empfohlenen Mittel eine gewollte Veränderung in der Zusammensetzung erfahren, aber es gibt Mittel, deren fabrikmäßige Herstellung in immer gleicher Beschaffenheit auf Schwierigkeiten stößt. Hier gilt es im Interesse der verbrauchenden Landwirtschaft einen heilsamen Druck auszuüben.

Die in letzter Zeit immer mehr aufkommenden Trockenbeizen zur Bekämpfung der Getreidekrankheiten bestehen in der überwiegenden Mehrzahl aus Verbindungen der längst als fungicid bekannten Metalle Kupfer oder Quecksilber, entweder für sich allein oder vielfach in Kombination. Zum Teil werden noch Verdünnungsmittel oder sogenannte Träger angewandt, und zwar in der Regel feinpulverige Silicate, wie Bolus oder Talkum.

Die Bindung der Metalle kann eine anorganische oder eine organische sein. Zu der letzteren kann man auch die nicht ionisierten komplexen Verbindungen rechnen. Außerdem wäre noch in bezug auf die verschiedene Löslichkeit zu unterscheiden zwischen wasserlöslich, säurelöslich und unlöslich. Da aber hierin Übergänge vorhanden sind, müßte man sich bei der Ermittlung der entsprechenden Daten auf eine bestimmte, festgelegte Arbeitsweise einigen.

Organisch gebundenes Quecksilber läßt sich, wie ich in einer früheren Arbeit¹⁾ gezeigt habe, in den Beizmitteln Upulun und Germisan durch Kochen mit ver-

dünnter Salzsäure abspalten. Bei Tillantin muß das Kupfer aus der organischen Bindung durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure abgespalten werden, wobei man den Vorgang zweckmäßig durch Wasserstoffsuperoxyd beschleunigt. Das in der Trockenbeize Abavit B enthaltene unlösliche Mercurijodid kann ebenfalls durch konzentrierte Schwefelsäure zersetzt werden. Hat man nun durch Ausziehen mit Wasser, oder mit Säure, oder durch Aufschluß mit konzentrierter Schwefelsäure Lösungen erhalten, in denen man Kupfer und Quecksilber bestimmen soll, so wäre es das einfachste, die Trennung auf dem Wege der Elektrolyse zu vollziehen. Es verfügt aber nicht jede Anstalt über die hierzu notwendige Ausrüstung aus Platin.

Die Methode von Gerhard und Rath²⁾, die auf der Unlöslichkeit des Mercurisulfids in Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2 beruht, gibt nach meiner Erfahrung zu niedrige Werte für Quecksilber. Fachgenossen haben ähnliche Erfahrungen gemacht; es scheint das Mercurisulfid in der Salpetersäure von der angegebenen Konzentration doch etwas löslich zu sein. Der Fehler macht sich hauptsächlich dann bemerkbar, wenn, wie das bei Trockenbeizen vorkommt, viel Kupfer neben wenig Quecksilber zu bestimmen ist. Die Abscheidung des Quecksilbers als Chlorür³⁾ gibt, wie schon bei der Beschreibung der Methode angegeben, stets zu niedrige Werte. Funcke⁴⁾ trennt Quecksilber von Kupfer, indem er in die mit Ammoniak übersättigte Lösung Schwefelwasserstoff einleitet, wodurch nur Quecksilber gefällt werden soll; das Filtrat säuert er an, fällt wieder mit Schwefelwasserstoff, und verwandelt das abgeschiedene Kupfersulfid mit ammoniakalischem Mercuricyanid in Kupferoxyd. In Gmelin-Kraut⁵⁾ findet sich noch eine weitere Trennungsmethode, welche darauf beruht, daß das Kupfer mit Nitroso- β -Naphthol abgetrennt wird. Die beiden letztgenannten Methoden habe ich nicht nachgeprüft, weil ich erst auf sie aufmerksam wurde, als ich schon damit beschäftigt war, eine neue Methode auszuarbeiten. Die Methode, wie sie nachstehend beschrieben ist, beruht darauf, daß das Kupfer zu der Cuproform reduziert und mit Rhodanamon als Rhodanür gefällt wird. Die Methode stammt von Rivot⁶⁾; die von ihm zur Reduktion verwandte schweflige Säure habe ich durch eine chlorammoniumhaltige Hydroxylaminsulfatlösung ersetzt. Unter den angegebenen Verhältnissen bleibt alles Quecksilber in Lösung.

Erforderliche Lösungen:

1. Lösung von 53,5 g Chlorammonium und 3 g Hydroxylaminsulfat (von Merck, für wissenschaftliche Zwecke).
2. $\frac{1}{10}$ n-Rhodanamonlösung (7,61 g Rhodanamon zum Liter, für den vorliegenden Zweck braucht der Titer nicht gestellt zu werden).
3. Bromlauge aus 5 ccm Brom + 50 ccm Natronlauge D. A. B. V (s = 1,168 — 1,172).

Ausführung der Trennung:

1. Die Lösung (= 200 ccm), welche bis zu 0,15 g Quecksilber und bis zu 0,15 g Kupfer enthalten darf, wird neutralisiert. (Man gibt vorsichtig Lauge zu, bis ein

²⁾ Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, 6. Aufl., Bd. II, S. 162.

³⁾ Dass., S. 141.

⁴⁾ Über das Verhalten der Kupferoxydsalze gegen Quecksilbercyanid. Dissert. Bern 1896, S. 17.

⁵⁾ Gmelin-Kraut, Handbuch der anorgan. Chemie (1914), Bd. II, S. 500 u. 713; s. a. Ztschr. angew. Chem. 1896, 596.

⁶⁾ Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie, 6. Aufl., Bd. II, S. 155.

¹⁾ Krauss, Nachdosierung von quecksilberhaltigen Beizmitteln für Getreide, Ztschr. angew. Chem. 1925, S. 1088.

Niederschlag entsteht, und bringt diesen durch tropfenweises Zugeben von verdünnter Salzsäure wieder in Lösung.) Hierauf fügt man 50 ccm einer Lösung zu, welche 53,5 g Chlorammonium und 3 g Hydroxydamin-sulfat im Liter enthält, und erhitzt bis zum eben beginnenden Sieden. Die Kupferfarbe muß jetzt verschwunden sein, so daß alles Kupfer in die Cuproform übergeführt ist. Nun fällt man das Kupfer mit 30 ccm $\frac{1}{10}$ n-Rhodanammionlösung, unter Umrühren, und kühlt die Lösung durch Einstellen in kaltes Wasser ab. Nach dem vollständigen Erkalten, während welcher Zeit man einigemal umrührt (oder nach dem Stehen über Nacht), filtriert man das Rhodanür durch einen getrockneten und gewogenen Asbest-Gooch-Tiegel. Man wäscht mit wenig kaltem, destilliertem Wasser und trocknet bei 105–110°.

$$\text{Faktor } \frac{\text{Cu}}{\text{CuCNS}} = 0,5226; \log = 0,71814.$$

2. Das Filtrat, welches das Quecksilber enthält, wird mit 25 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,126 (25%) angesäuert und mit 10 ccm einer Bromlauge versetzt, welche 5 ccm Brom auf 50 ccm Natronlauge D. A. B. V (s = 1,168–1,172) enthält. Die Lösung muß jetzt von überschüssigem Brom gelb gefärbt sein. Dieses kann man durch Bisulfat wegnehmen, oder man macht alkalisch und erwärmt etwa 10 Minuten gelinde unter öfterem Umrühren. Das Brom wird durch das freierwerdende Ammoniak entfernt. Nachdem man wieder angesäuert hat, fällt man das Quecksilber aus der warmen Lösung (50–70°) mit Schwefelwasserstoff. Nach dem Waschen mit Wasser wird noch gründlich mit heißem Alkohol ausgewaschen.

Beleganalysen:

Es wurden von Kupfervitriol (puriss. pro anal.) und von reinstem Quecksilberchlorid Lösungen hergestellt, so daß von der Kupfervitriollösung 100 ccm 0,1500 g Kupfer, und von der Quecksilberchloridlösung 100 ccm 0,1500 g Quecksilber enthielten, und es wurden zwanzig Mischungen analysiert. Das Volumen der Mischung wurde jedesmal zu 200 ccm ergänzt. Die Abmessung erfolgte mit amtlich geeichten Büretten bzw. Pipetten.

Nr.	Kupfer-sulfat. ccm	Quecksilber-chlorid ccm	CuCNS gewogen g	CuCNS berechnet g	Differenz g	HgS gewogen g	HgS berechnet g	Differenz g
1	100	10	0,2850	0,2870	– 0,002	0,0175	0,0174	+ 0,0001
2	100	20	0,2860	0,2870	– 0,001	0,0347	0,0348	– 0,0001
3	100	30	0,2855	0,2870	– 0,0015	0,0510	0,0522	– 0,0012
4	100	40	0,2870	0,2870	—	0,0695	0,0696	– 0,0001
5	100	50	0,2865	0,2870	– 0,0005	0,0890	0,0870	+ 0,0020
6	100	60	0,2865	0,2870	– 0,0005	0,1040	0,1044	– 0,0004
7	100	70	0,2860	0,2870	– 0,0010	0,1219	0,1218	+ 0,0001
8	100	80	0,2850	0,2870	– 0,0020	0,1390	0,1392	– 0,0002
9	100	90	0,2850	0,2870	– 0,0020	0,1590	0,1566	+ 0,0024
10	100	100	0,2850	0,2870	– 0,0020	0,1735	0,1740	– 0,0005
11	10	100	0,0285	0,0287	– 0,0002	0,1740	0,1740	—
12	20	100	0,0575	0,0574	+ 0,0001	0,1740	0,1740	—
13	30	100	0,0865	0,0861	+ 0,0004	0,1755	V	+ 0,0015
14	40	100	0,1150	0,1148	+ 0,0002	0,1750	0,1740	+ 0,0010
15	50	100	0,1450	0,1435	+ 0,0015	0,1745	0,1740	+ 0,0005
16	60	100	0,1710	0,1722	– 0,0012	0,1755	0,1740	+ 0,0015
17	70	100	0,2005	0,2009	– 0,0004	0,1735	0,1740	– 0,0005
18	80	100	0,2300	0,2296	+ 0,0004	0,1730	0,1740	– 0,0010
19	90	100	0,2580	0,2583	– 0,0003	0,1725	0,1740	– 0,0015
20	100	100	0,2850	0,2870	– 0,0020	0,1735	V	– 0,0005

Ich möchte nicht versäumen, Frl. Müller für ihre Mitarbeit auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen. [A. 260.]

Neue Apparate.

Bemerkung zum Rückflußkühler von Dr. Weißberger

Von Dipl.-Ing. Ad. Rechtern, Stuttgart.

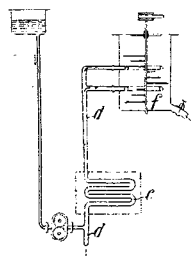
Zu der Beschreibung des Rückflußkühlers D. R. G. M., der nach dem Gegenstromprinzip arbeitet, von Dr. A. Weißberger, Leipzig, in Nr. 8 der Ztschr. f. angew. Chem. möchte ich bemerken, daß ich bei früheren Arbeiten meine Rückflußkühler oft in der angegebenen Weise betrieben habe. Die Anbringung des Stützens e halte ich für überflüssig, es sei denn, daß dieser bei sehr lufthaltigem Kühlwasser als Entlüftung dient. Das Füllen des Kühlers — hierzu soll der Stutzen e nach Dr. Weißberger angebracht werden — läßt sich in einfacher Weise dadurch vornehmen, daß man den Kühler umkehrt und das Wasser bei B von unten eintreten läßt, bis es oben bei A überfließt; alsdann bringt man den Kühler in seine richtige Stellung.

Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

1. Wärme- und Kraftwirtschaft.

1. Kohle, Torf, Holz.

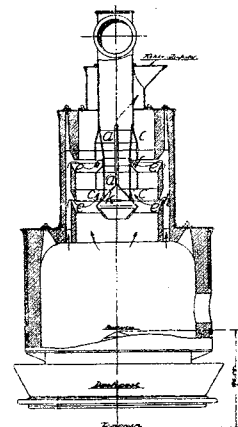
Société en Commandite simple: Thoumyre Fils, Dieppe (Frankr.). Verfahren zur Herstellung von Brennstoff-Briketten, bei welchem das Bindemittel in den Mischer durch überhitzten Dampf eingeführt wird, dad. gek., daß Teer unter Druck in eine Leitung (d) eingeführt wird, durch welche Dampf strömt, und daß das Gemisch darauf der Wirkung eines Überhitzers (c) ausgesetzt wird, bevor es in den Mischer (f) gelangt, der die zu brikettierende Masse enthält. — Bei diesen Arbeitsverhältnissen und im Gegensatz zu dem bisher bekannten Verfahren bewirkt man nicht mehr in dem Mischer die Einführung von Tröpfchen von Kohlenwasserstoff in Suspension in dem überhitzten Dampf, sondern das Einströmen eines Gemisches von Wasserdampf und flüssigen Kohlenwasserstoffen mit fein zerteiltem Pech. Hierdurch ist eine Verbesserung bei der Herstellung der Briketts erzielt. (D. R. P. 435 666, Kl. 10 b, Gr. 7, vom 8. 11. 1924, Prior. Frankr. 12. 3. 1924, ausg. 18. 10. 1926, vgl. Chem. Zentr. 1926 II 3126.) on.



4. Öfen, Feuerung, Heizung.

Francke Werke Komm.-Ges. auf Aktien, Bremen. Gas-

erzeuger zur Vergasung von Rohbraunkohle, gek. durch eine Fangglocke (a), über deren Oberteil eine Haube (l) mit Schlitzten gestülpt und in deren Unter- teil ein Kegel (k) eingesetzt ist, in Verbindung mit einem die Glocke umgehenden Gasabzugsring (h), dessen Schlitzte (e) mit den Gaseinströmöffnungen (f, c) der Fangglocke in nahezu gleichen Höhen liegen. — Die durch diese Anordnung hervorgerufene beträchtliche Querschnittverminderung in Verbindung mit der Durchsaugung warmer, aufnahmefähiger Gase aus tieferen Zonen an den Stellen, die am meisten zum Verschlacken neigen, unterstützt die Trocknungsarbeit und verhindert das Verschlacken und damit die Feuerdurchbrüche und das Oberfeuer, so daß der Betrieb störungsfrei vor sich geht. (D. R. P. 439 875, Kl. 24 e, Gr. 4, vom 23. 4. 1922, ausg. 20. 1. 1927.) on.



5. Kältemaschinen, Kühlanlagen.

Ivar Amundsen, Oslo. Absorptions-Kältemaschine, 1. gek. durch die Anwendung eines festen Absorptionsmittels, derart, 23*