

2. Als Produkte der Oxydation wurden hierbei die Bildung von Carbonsäuren, Estern, Alkoholen, Phenolen sowie aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, weiterhin infolge von Verbrennungsvorgängen auch die Entstehung von Wasser und Kohlensäure beobachtet.

3. Die Bildung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe scheint teils auf pyrogene, teils auf oxydative Reaktionen zurückzuführen sein.

4. Die Verbrennungsvorgänge gewinnen bei diesen Versuchen mit im Verhältnis zunehmender Luftmenge, mit Verlängerung der Versuchsdauer sowie mit Erhöhung der Temperatur immer mehr an Raum.

[A. 290.]

## Beiträge zur Kenntnis der Vitriolherstellung. II Untersuchungen über das System Kupfervitriol — Schwefelsäure — Wasser

von G. AGDE und H. BARKHOLT.

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

(Eingeg. 22. Okt. 1926.)

Wie in der ersten Veröffentlichung über eine Untersuchungsreihe über die quantitativen Unterlagen der Vitriolherstellung<sup>1)</sup> dargelegt wurde, wird Kupfervitriol zumeist so hergestellt, daß entweder nach dem Okerverfahren heiße Schwefelsäure in Gegenwart von Luft über Kupfergranalien geleitet wird, oder daß nach dem Verfahren der Laugerei Kupfererze oder Schmelzprodukte, die sulfatisierend geröstet sind, in gleicher Weise mit Schwefelsäure behandelt werden.

Die Behandlung der kupferhaltigen Substanzen findet in Türmen statt, in denen man sie auf Rosten lagert; die Lössäure wird oben aufgegeben und fließt unten ab, während unterhalb des Rostes Oxydationsluft und nach Bedarf auch Anwärmedampf zugeführt werden.

Die kupferhaltige Substanz wird in Form von Granalien täglich nachgefüllt. Die Verunreinigungen des Kupfers wie Silber, Kupfersulfür, Kupferoxydul und andere Körper, welche sich in der verdünnten Schwefelsäure nicht lösen, sammeln sich als Schlamm im unteren Teil des Löseturmes an. Die sonst lebhaft Reaktion des Kupfers mit Schwefelsäure wird dadurch stark behindert. Das ist auch die Ursache, daß die Laugen noch mit einem geringen Säuregehalt aus dem Turm ablaufen, und dieser Säuregehalt soll wieder die Ursache dafür sein, daß die aus solchen Lösungen entstehenden Kristalle schneller verwittern als solche aus neutraler Lösung<sup>2)</sup>. Man entfernt daher jährlich einmal den gesamten Inhalt aus den Türmen und trennt das Kupfer vom Schlamm durch Waschen.

Da über die Konzentrations- und Temperaturgrenzen für die Existenzbedingungen reinen Kupfervitriols in schwefelsauren Lösungen keine quantitativen Angaben vorliegen, so wurde das System Kupfervitriol-Schwefelsäure-Wasser einer Untersuchung unterworfen.

### Untersuchungen und Ergebnisse.

Zur Erforschung des Systems wurden gesättigte Kupfervitriollösungen mit berechneten Mengen von 50 % iger reiner Schwefelsäure versetzt und danach die Gleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

#### A. Herstellung reinsten Kupfervitriols.

Als Ausgangsmaterial diente das im Handel übliche 98–99%ige Kupfervitriol, das meist durch 1–2% Eisenvitriol

<sup>1)</sup> Agde u. Barkholt, Ztschr. angew. Chem. 39, 851.

<sup>2)</sup> Baubigny, Comp. rend. Acad. Sciences 115, 171 [1892].

verunreinigt ist. Die zerkleinerten Kristalle wurden in 80° warmem Wasser, dem 2–3% Schwefelsäure zugegeben waren, gelöst. Das vorhandene Ferrosulfat wurde durch Zusatz einer geringen Menge Salpetersäure in Ferrisulfat übergeführt, welches in Wasser leicht löslich ist und mit Kupfervitriol kein Doppelsalz bildet. Nach der Abkühlung der heiß gesättigten Lösungen wurden die erhaltenen kleinen Kristalle auf der Nutsche von anhaftender schwefelsäurehaltiger Mutterlauge befreit und mit destilliertem Wasser abgewaschen. Eine Prüfung des erhaltenen Produkts auf Eisen durch Zugabe von Ammoniak, Kochen und Abfiltrieren der Lösung ließ einen geringen Eisengehalt erkennen. Es wurde deshalb das zuerst erhaltene Produkt noch zweimal aus destilliertem Wasser umkristallisiert, wodurch ein vollkommen eisenfreies Kupfervitriol erhalten wurde.

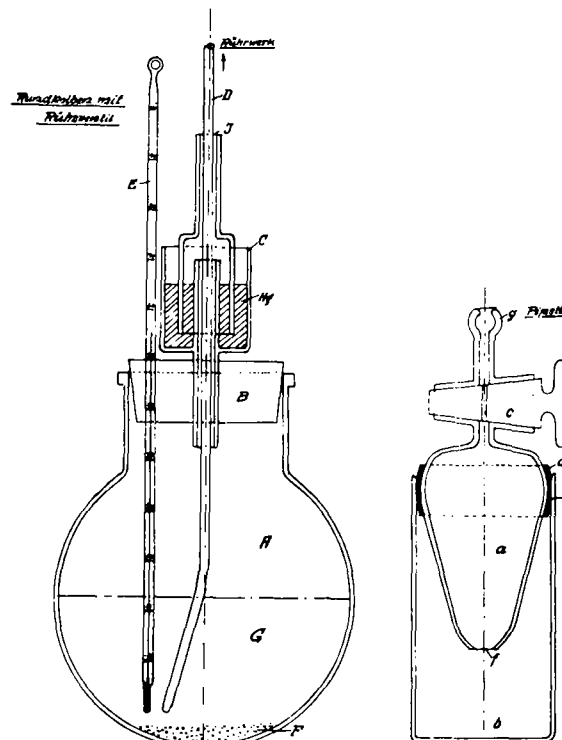


Fig. 1.

Fig. 2.

#### B. Einstellung des Gleichgewichts zwischen Kupfervitriol und Flüssigkeit.

Die Vitriole sind gutkristallisierende Körper, bei plötzlichem Abkühlen gesättigter Lösungen fallen kleine, ungefähr 1 mm lange Kristalle aus, die eine große Grenzfläche darbieten und eine rasche Einstellung des Gleichgewichts ermöglichen.

Die Herstellung der gesättigten Lösungen bei Beginn einer Versuchsreihe wurde deshalb stets so vorgenommen, daß eine Lösung mit Bodenkörper zunächst bis zur annähernden Sättigung bei einer Temperatur, die etwa 10° höher lag als die gewünschte Versuchstemperatur, umgerührt wurde; danach wurde die Temperatur rasch auf die Versuchstemperatur erniedrigt und die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Bodenkörper und Lösung durch mechanisches Rühren beschleunigt.

#### C. Die Methoden zur Bestimmung der Löslichkeit von Kupfervitriol in Flüssigkeiten.

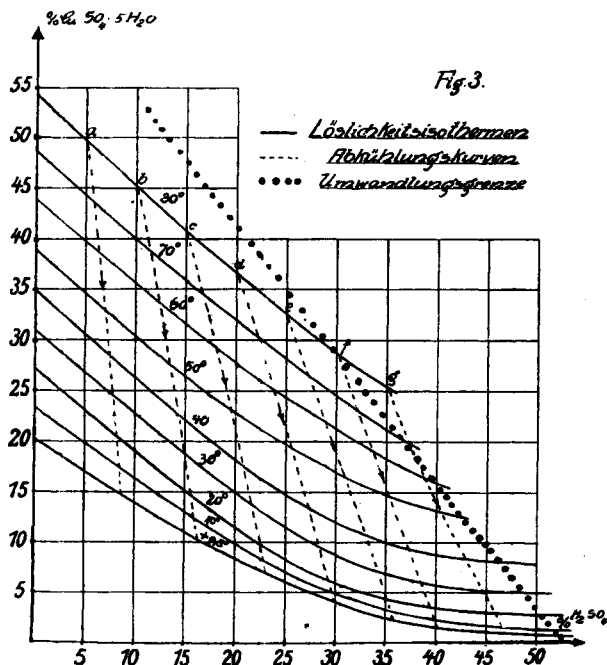
##### 1. Zwischen 40 und 100°.

Da zwischen 40 und 100° der Dampfdruck der gesättigten Kupfervitriollösungen so groß ist, daß ein eingestelltes Gleichgewicht zwischen festem Kupfervitriol und gesättigter Lösung leicht durch die dauernde Wasserverdampfung gestört wird, so wurde für die Bestimmung der Löslichkeit des Kupfervitriols in Flüssigkeiten zwischen 40 und 100° ein Rundkolben aus Glas mit Quecksilberschluß benutzt, wie auf Fig. 1 wiedergegeben.

Die durch Glasrührer (D) zu rührende Flüssigkeit (G) befand sich in einem Glaskolben (A), der oben durch einen Korkstopfen (B) und den Quecksilberschluß (C) gegen die

Außenluft abgeschlossen war. Der Rührer war bei J durch ein Stück Gummischlauch mit dem sich drehenden Teil des Quecksilberverschlusses verbunden. Die Temperatur im Kolben wurde an einem geeichten Thermometer (E) beobachtet. Der Rundkolben tauchte bis zum Halse in einen Wasserthermostaten ein, dessen Temperatur durch einen Thermoregulator konstant gehalten wurde.

Nachdem die Lösung durch einstündiges Rühren mit festem Kupfervitriol ins Gleichgewicht gebracht war, wurde das Rührwerk abgestellt, 2 Minuten gewartet, damit sich die aufgewirbelten Kristalle absetzen konnten, und eine Probe mit der durch Fig. 2 dargestellten Pipette <sup>3)</sup> genommen.



Die Pipette besteht aus zwei Teilen, dem Hohlraum (a) zur Aufnahme der Probe und dem Glashahn (c). Ein Stück Gummischlauch (d) sitzt auf a auf und das Ganze wird in ein hohes Wägegglas (b) ohne Deckel eingesetzt. e ist der an Wägeggläsern übliche Glasschliff, durch welchen ein luftdichter Abschluß gewährleistet wird. Vor Gebrauch wurde die vollkommen fettfreie Pipette gründlich gereinigt, mit dem Wägegglas zusammen gewogen und danach auf die Temperatur der zu entnehmenden Probe gebracht. Bei f wurde ein kleiner Bausch Glaswolle so eingesetzt, daß er nicht in den Hohlraum (a) hineinrutschen konnte. Der Glashahn (c) wurde in die in Fig. 3 angegebene Stellung gedreht, über (g) ein Stück kräftigen Gummischlauches gestülpt, a in die zu untersuchende Lösung eingetaucht und durch Saugen am Gummischlauch ein Vakuum in dem Hohlraum (a) erzeugt. Die gesättigte Lösung drang schnell durch den Glaswollebausch in den Hohlraum ein, während aufgewirbelte Kriställchen zurückgehalten wurden. Sobald a zu zwei Drittel gefüllt war, wurde der Hahn (c) um 90° gedreht, die Pipette aus der Flüssigkeit herausgezogen, mit einem trockenen Lappen saubergewischt, der Glaswollebausch entfernt und die Pipette in das Wägegglas eingesetzt.

Wenn nach etwa 5 Minuten die Lösung auf 25° abgekühlt war, wurde der Hahn (c) in die ursprüngliche Stellung gedreht, so daß die Flüssigkeit in das Wägegglas hineinlief. Durch diese Art der Probenahme waren keine Verluste durch Verdampfen von Wasser zu befürchten. Nach dem Wiegen der Pipette + Wägegglas wurde der Inhalt des Wägeglasses und das noch an der Pipette Haftende quantitativ in einen 250 ccm-Kolben gespült und hiervon ein aliquoter Teil analysiert.

2. Bei 30°, 20°, 10° und +0,5°.

Hier wurde ein Porzellanbecher benutzt. Der Becher wurde in einen Thermostaten eingesetzt, der Inhalt durch einen Glasrührer gerührt, der wieder in einem Korkstopfen saß. Zur Beobachtung der Temperatur im Becher wurde stets ein geeichtes Thermometer eingesetzt.

<sup>3)</sup> Koppel u. Blumenthal, Ztschr. anorgan. Chem. 54, 231 [1909].

Die Löslichkeit bei +0,5° wurde festgestellt durch Einsetzen des Porzellanbechers in kleingestampftes Eis.

Nach Abstellen des Rührwerks wurde stets mindestens 2 Minuten gewartet, damit sich die aufgewirbelten Kristalle absetzen konnten.

3. Bei -1,4°.

Der Punkt, bei dem Kupfervitriol und Eis als Bodenkörper beständig sind, wurde folgendermaßen festgelegt: Ein Porzellanbecher mit festem Kupfervitriol + Kupfervitriollösung wurde in eine Kältemischung aus feingestoßenem Eis und zerkleinertem Viehsalz eingesetzt und der Inhalt solange gerührt, bis Kupfervitriolkriställchen und flockiges Eis ausfielen. Danach wurde der Becher in gestoßenes Eis eingesetzt und unter dauerndem Umrühren die Temperatur beobachtet, bei der der letzte Rest des flockigen Eises im Becher verschwindet. Diese Temperatur wurde dreimal hintereinander beobachtet und die Lösung mit  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  als Bodenkörper bei der ermittelten Temperatur 1 Stunde lang gerührt, bevor die Probe zur Untersuchung entnommen wurde.

#### D. Analysenmethode.

##### 1. Kupfervitriol.

Es wurde die in Treadwell, 8. Aufl., Bd. II, S. 156 beschriebene elektrolytische Bestimmungsmethode des Kupfers angewandt.

##### 2. Schwefelsäure in Kupfervitriollösungen.

Hier fand die von Wogrinz und Kittel <sup>4)</sup> angegebene Methode zur Bestimmung der freien Schwefelsäure in Kupfervitriollösungen Anwendung. Man versetzt die schwefelsaure Kupfervitriollösung mit 3–4 Tropfen Methylorange, wodurch die Flüssigkeit rotviolett gefärbt wird, und titriert mit  $\frac{1}{2}$  n-NaOH. Gegen Ende der Titration muß man kräftig umschütteln, da das zunächst entstehende Kupferhydroxyd sich nur langsam wieder auflöst. Die Neutralisation wird durch eine grünlich gelbe Farbe angezeigt. Der Farbumschlag tritt mit großer Schärfe ohne Mehrverbrauch an Lauge ein, was von Wogrinz nachgeprüft wurde. 1 ccm  $\frac{1}{2}$  n-NaOH = 0,0245 g Schwefelsäure.

##### 3. Spezifische Gewichte.

Die spezifischen Gewichte der Lösungen wurden mit der Mohrschen Wage bestimmt. Auch zwischen 40 und 100° kann man die Mohrsche Wage verwenden, wenn dafür gesorgt wird, daß die heißgesättigten Lösungen sich während der Messung des spezifischen Gewichtes nicht abkühlen, und daß die Messingteile der Wage sich nicht mit dem aus den heißen Lösungen aufsteigenden Wasserdampf beschlagen. Es wurde deshalb folgende Anordnung getroffen:

Eine z. B. bei 80° gesättigte Kupfervitriollösung wurde in das zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes dienende Glasgefäß, das auf 80° vorgewärmt war, gegeben. Das Glasgefäß stand in einem Wasserbade, dessen Temperatur 82–85° betrug, wodurch eine Abkühlung der 80° warmen Lösung während der nur 1 Minute lang dauernden Messung verhindert wurde.

Auf dem Glasgefäß saß eine aus zwei gleichen Teilen bestehende Holzscheibe, die in der Mitte rund ausgesägt war, damit der den Glaskörper haltende Platindraht sich frei bewegen konnte. Ebenso war das Wasserbad mit einer Holzscheibe mit rundem Loch abgedeckt. Auf diese Weise wurde verhindert, daß die Metallteile der Wage sich mit meßbaren Wassermengen beschlugen.

#### Die Untersuchungen.

Die Untersuchungen selbst wurden so vorgenommen: Eine bei 80° gesättigte Kupfervitriollösung mit Bodenkörper  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Gesamtgewicht etwa 1 kg, wurde mit einer berechneten, auf 80° erwärmten Menge 50% iger Schwefelsäure versetzt und 1 Stunde bei 80° gerührt, so daß sich eine für 80° gesättigte Kupfervitriollösung mit etwa 5% Schwefelsäure bildete. Zwecks Bestimmung des Kupfervitriol- und Schwefelsäuregehalts wurde der Lösung eine Probe entnommen und das spezifische Gewicht der Lösung bei 80° bestimmt. Danach wurde die Lösung auf 70° abgekühlt; nach ein-

<sup>4)</sup> Wogrinz u. Kittel, Chem.-Ztg. 37, 867 [1913].

stündigem Rühren bei 70° wurde wiederum eine Probe entnommen, und das spezifische Gewicht bei dieser Versuchstemperatur bestimmt. Darauf wurde die Einstellung des Gleichgewichts mit nachfolgender Probe-  
nahme und Messung des spez. Gewichtes bei 60°, 50°, 40°, 30°, 20°, 10° und  $\pm 0,5^\circ$  vorgenommen. An diese Versuchsreihe schlossen sich die übrigen an, zu denen bei 80° gesättigte Kupfervitriollösungen mit einem Schwefelsäuregehalt von 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 und 45% dienten. Mit dieser Arbeitsweise wurden die Gleichgewichte des Kupfervitriols mit 5 Molekülen Hydratwasser mit bei 80°, 70°, 60° usw. gesättigten Kupfervitriolschwefelsäurelösungen, die den bei den Versuchstemperaturen gefundenen Konzentrationen entsprechenden spezifischen Gewichte und außerdem Aufschluß darüber erhalten, wie sich die Zusammensetzung der bei 80° gesättigten Gemische aus Kupfervitriol, Schwefelsäure und Wasser beim Abkühlen ändert.

Sobald die Schwefelsäure wasserentziehend auf den Bodenkörper  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  unter Bildung von  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  eingewirkt hatte, änderte sich die bis dahin tiefblaue Farbe des Bodenkörpers in eine hellblaue, der Umwandlungspunkt war deutlich erkennbar.

Die bei den Untersuchungen erhaltenen Werte finden sich auf der Tabelle 1, und zwar sind die Versuchsreihen mit 1–12 bezeichnet. Die zu einer Reihe gehörigen Werte sind in der Reihenfolge, wie sie erhalten wurden, untereinander geschrieben. Die Umwandlungskonzentrationen, bei denen das Pentahydrat in das Trihydrat durch Zugabe von Schwefelsäure übergeht, die nach H. W. Foote<sup>3)</sup> für 25° quantitativ bestimmt wurden, sind für 40° und 60° nach derselben Methode bestimmt worden.

H. W. Foote hat die wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure dazu benutzt, die Existenzgebiete der drei bekannten Hydrate  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei 25° festzustellen. Es liegt dieser Methode, die auf Sulfate beschränkt ist, folgende Theorie zugrunde: „Aus der Phasenregel geht hervor, daß das System Sulfat-Schwefelsäure-Wasser bivariant ist, wenn drei Phasen: Dampf — Lösung — festes Hydrat zugegen sind, da die Phasen in gleicher Anzahl vorhanden sind wie die Stoffe. Es kann deshalb ein Hydrat bei einer gegebenen Temperatur in Berührung mit Lösung bestehen, welche sich in gewissen Grenzen in der Zusammensetzung unterscheiden. Wenn zwei Hydrate zugegen sind, wird das System monovariant. Es kann daher bei einer bestimmten Temperatur nur eine Lösung von bestimmter Zusammensetzung im Gleichgewicht sein mit zwei festen Phasen und Dampf. Es folgt daraus, daß in einer Reihe von Löslichkeitsbestimmungen eines Sulfats mit stets zunehmendem Gehalt an Schwefelsäure die Löslichkeit eines reinen Salzes durch die veränderte Löslichkeit und die konstante Zusammensetzung des Bodenkörpers angezeigt wird, während konstante Löslichkeit und Veränderung des Bodenkörpers anzeigen, daß zwei verschiedene Hydrate in Mischung zugegen sind. Eine Ausnahme besteht bei solchen Sulfaten, bei denen vorher die Bildung eines sauren Salzes eintritt.“

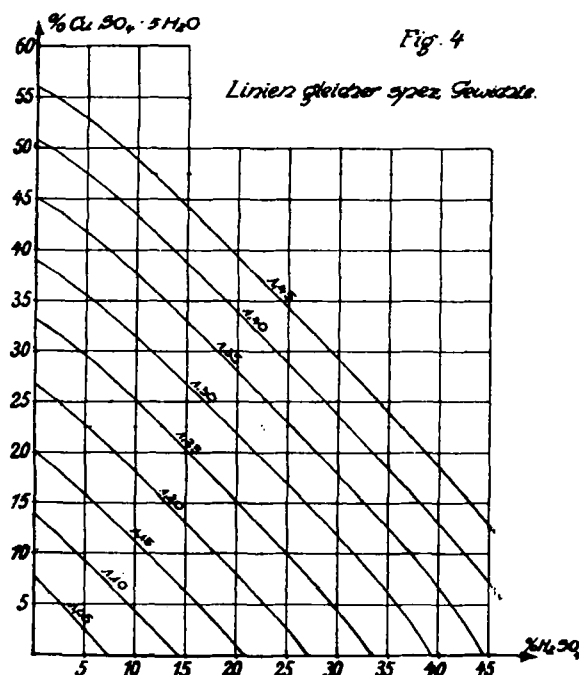
Die Löslichkeit des Kupfervitriols bei Zugabe stets zunehmender Mengen Schwefelsäure bei 25° bestimmte Foote durch Einstellen des Gleichgewichts in 24 Stunden; zwecks Analyse wurde eine Probe durch ein Filter aus Glaswolle filtriert. „Der entstandene Bodenkörper wurde über eine mit Asbest bedeckte Filterplatte filtriert und mit 95% igem Alkohol gewaschen. Ein geringer Säuregehalt blieb stets in dem Bodenkörper, wodurch die Wasserbestimmung etwas zu hoch ausfiel.“

Der Wassergehalt des Bodenkörpers wurde durch Erhitzen einer gewogenen Substanzmenge auf 180° bestimmt.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  hat einen theoretischen Wassergehalt von 36,07%; gefunden wurden Werte zwischen 36,53 und 37,20.

<sup>3)</sup> H. W. Foote, Journ. Amer. chem. Soc. 37, T., 288–292 [1915].

Die von H. W. Foote erhaltenen Werte zusammen mit den bei 40° und 60° bei der Untersuchung des Systems  $\text{CuSO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$  ermittelten Werten finden sich auf Tabelle 2.

Alle erhaltenen Werte sind in Fig. 3 graphisch im rechtwinkligen Koordinatensystem dargestellt, unter der Voraussetzung, daß  $\% \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \% \text{H}_2\text{SO}_4 = 100 - \% \text{H}_2\text{O}$  ist. Fig. 3 zeigt die Löslichkeitsisothermen für 100°, 96°, 93°, 80°, 70°, 60°, 50°, 40°, 30°, 20°, 10°,  $\pm 0,5^\circ$  und  $-10^\circ$ , außerdem links unten die Eisgrenze, rechts gestrichelt die Grenze, entlang der die Umwandlung des Pentahydrats durch Schwefelsäure in das Trihydrat eintritt. Die Isothermen zeigen untereinander einen analogen Verlauf und lassen eine starke Löslichkeitserniedrigung des Kupfervitriols durch Zusatz von Schwefelsäure erkennen. Kurvenknicken der Isothermen,



bedingt durch das Auftreten des Trihydrats als Bodenkörper, konnten nicht beobachtet werden. Bei einem Gehalt von 15,5% Schwefelsäure tritt die Eisbildung erst bei  $-10,8^\circ$  auf.

Von allen Lösungen oberhalb  $+15^\circ$ , die nach Einstellung des Gleichgewichts vorlagen, wurden die spezifischen Gewichte bei den Versuchstemperaturen bestimmt; die bei  $+10^\circ$ ,  $+0,5^\circ$  und  $-10^\circ$  erhaltenen Lösungen wurden vor der Messung des spezifischen Gewichts auf  $+15^\circ$  erwärmt. Die Spalten 6 und 7 auf der Tabelle 1 enthalten die den in den Spalten 3 und 4 angegebenen Konzentrationen entsprechenden spezifischen Gewichte und die zugehörigen Temperaturen; die Spalten 8 und 9 geben die durch Rechnung erhaltene Anzahl g Kupfervitriol und g Schwefelsäure im Liter an.

Da in dem zu erforschenden System viele Bestimmungen des spezifischen Gewichtes vorgenommen werden mußten, so konnten durch Interpolation der einzelnen erhaltenen Werte Linien gleicher spezifischer Gewichte aufgestellt werden; die Zahlenwerte sind ebenfalls in Tabelle 1 niedergelegt und in Fig. 4 sind die Linien der gleichen spezifischen Gewichte gezeichnet. Man kann diese Werte dazu verwenden, für beliebige Lösungen des erforschten Systems das zugehörige spezifische Gewicht zu ermitteln. Die Linien zeigen, daß beim Mischen von Schwefelsäure mit Kupfervitriollösungen in allen Mischungsverhältnissen Dilatation eintritt.

In Fig. 5 ist das System  $\text{CuSO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ , in ähnlicher Darstellung wie auf Fig. 3, nach Umrechnung aller Werte auf Gramm im Liter wiedergegeben.

#### E. Die Abkühlungskurven im System $\text{CuSO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ .

Wie schon früher erwähnt, erhält man durch die Arbeitsweise, wie sie zwischen  $80^\circ$  und  $\pm 0,5^\circ$  befolgt wurde, einen quantitativen Aufschluß darüber, wie die Zusammensetzung der bei  $80^\circ$  gesättigten Kupfervitriol-schwefelsäurelösungen sich beim Abkühlen ändert. In Fig. 3 und 5 sind die zu einer Versuchsreihe gehörigen Punkte durch eine gestrichelte Linie miteinander verbunden. Diese schwach gekrümmten Abkühlungskurven verlaufen untereinander analog und zeigen an, daß beim Auskristallisieren des Kupfervitriols der Gehalt der Mutterlauge an Schwefelsäure stark zunimmt. Das war zu erwarten, da

1. Kupfervitriol kein saures schwefelsaures Salz bildet und somit alle Schwefelsäure beim Auskristallisieren des Kupfervitriols quantitativ in der Mutterlauge bleibt,
2. das Volumen der Mutterlauge sich verringert um den Raum, welchen das auskristallisierte Kupfervitriol einnimmt,
3. eine bestimmte Menge Schwefelsäure in Gramm, bezogen auf eine Lösung mit niedrigem spezifischen Gewicht einen höheren Prozentgehalt ergibt als auf eine Lösung mit hohem spezifischen Gewicht bezogen, gleiche Volumina Lösung vorausgesetzt. Bei  $80^\circ$  gesättigte Kupfervitriollösungen mit Schwefelsäuregehalt haben ein spezifisches Gewicht von etwa 1,45; bei Zimmertemperatur gesättigte Kupfervitriol-schwefelsäurelösungen haben ein spez. Gewicht von 1,20—1,25.

Für die bei  $80^\circ$  gesättigten Kupfervitriollösungen mit 5, 10, 15, 20, 25, 30 und 35% Schwefelsäure sind Abkühlungskurven interpoliert worden. Diese interpolierten Kurven sind in Fig. 3 und 5 gestrichelt gezeichnet.

Da die spezifischen Gewichte aller Lösungen aus Fig. 4 mit Hilfe der Linien gleicher spezifischer Gewichte ermittelt werden können und für alle Lösungen, die bei  $80^\circ$  oder niedrigerer Temperatur an Kupfervitriol und Schwefelsäure gesättigt sind, die Veränderung in der Zusammensetzung der Lösung beim Auskristallisieren des Kupfervitriols durch Interpolation aus Fig. 3 angegeben werden kann, so ist man in der Lage, zu jedem Temperaturintervall innerhalb  $80^\circ$  und  $\pm 0,5^\circ$  bei einem gegebenen Volumen oder Gewicht Lösung, die ausfallende und die in Lösung bleibende Menge Kupfervitriol und Schwefelsäure und das Volumen der entstehenden Mutterlauge genau berechnen zu können.

Es ist sowohl die Berechnung der bei Abkühlung einer bestimmten Lösung ausfallenden Kristallmengen als auch der Zusammensetzung der Mutterlauge möglich.

Es bedeutet in den nachstehenden Gleichungen:

- A = Prozentgehalt an Kupfervitriol der abzukühlenden Lösung.  
 B = Prozentgehalt an Schwefelsäure der abzukühlenden Lösung.  
 C = Prozentgehalt an Wasser der abzukühlenden Lösung.  
 D = Prozentgehalt an Kupfervitriol der abgekühlten Lösung.  
 E = Prozentgehalt an Schwefelsäure der abgekühlten Lösung.  
 F = Prozentgehalt an Wasser der abgekühlten Lösung.  
 W = Gewichtsmenge an Mutterlauge von 100 g abgekühlter Lösung.  
 X = Gewichtsmenge an ausgeschiedenen Kupfervitriolkristallen von 100 g abgekühlter Lösung.

Y = Die in der Mutterlauge verbleibende Gewichtsmenge an Kupfervitriol in 100 g angewandter Lösung.

Z = Die in der Mutterlauge scheinbar hinzugekommene Prozentmenge an Schwefelsäure in 100 g angewandter Lösung.

### Interpolierte Abkühlungskurven mit Löslichkeitsisothermen $0,5\text{—}80^\circ$ .

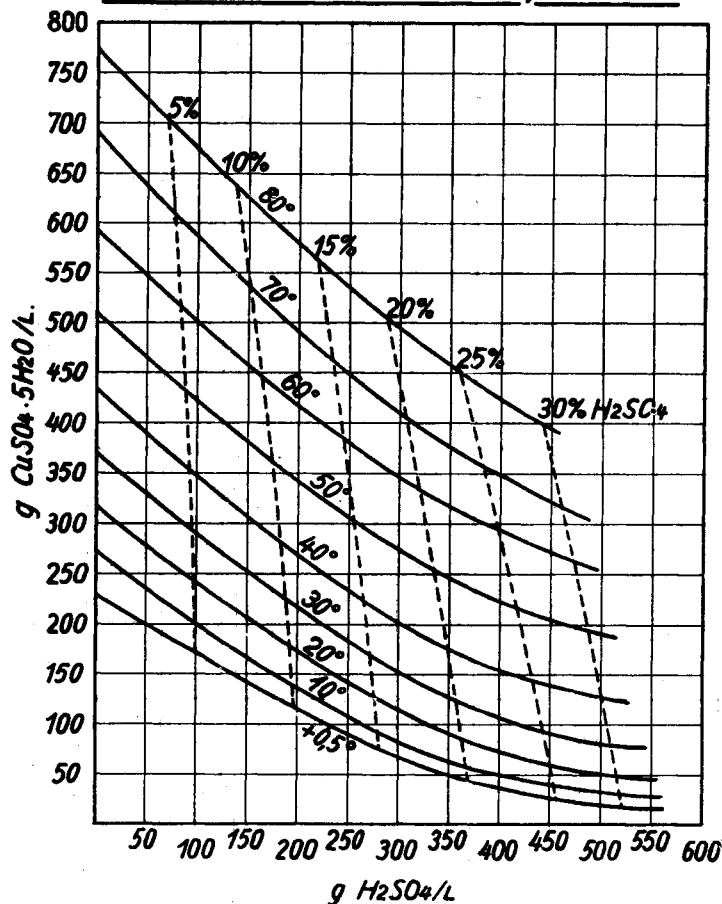


Fig. 5.

Man ermittelt zunächst Y

$$Y = \frac{D \cdot C}{F}$$

Dieser Wert wird von den in der abzukühlenden Lösung enthaltenen Mengen an Kupfervitriol (A) abgezogen.

Daraus errechnet sich die abgeschiedene Menge

$$X = A - Y = A - \frac{D \cdot C}{F}$$

Die in der abgekühlten Lösung verbleibende Schwefelsäuremenge E kann ebenfalls ohne Zuhilfenahme der Abkühlungskurven berechnet werden, wenn die Löslichkeitsisothermen gegeben sind.  $W = 100 - X$  darin sind, da ja 100 g Lösung angewandt wurden,  $B/g\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $E = \frac{B}{100 - X}$ . Der scheinbare Zuwachs der Prozente an Schwefelsäure in der Mutterlauge ist demnach  $Z = E - B$ .

#### Technische Ergebnisse.

Die Tatsache, daß im Großbetrieb die Mutterlauge nach dem Versetzen mit frischer Lössäure immer wieder benutzt werden, führte zu dem Gedanken, die Lössäure vor der Kristallisation, aber unter den Temperatur- und Konzentrationsbedingungen, daß kein wasserärmeres Kupfersulfat entsteht, zuzusetzen, um eine erhöhte Ausbeute an Kristallen zu bekommen (D. R. P. 431 581). Versuche im Großbetrieb haben die Möglichkeit der Anwendung dieses Verfahrens gezeigt; es

wurde in einer bestehenden Apparatur  
einem 40% höhere Ausbeute an kristal-

Tabelle 1.

Löslichkeit des Kupfervitriols in Wasser bei Gegenwart  
von Schwefelsäure.

Versuchs- reihe	Tem- peratur Grad	$\text{CuSO}_4$ $5\text{H}_2\text{O}$ Proz.	$\text{H}_2\text{SO}_4$ Proz.	Boden- körper $\text{CuSO}_4$	Spez. Gewicht	beob- achtet bei Grad	$\text{gCuSO}_4$ $5\text{H}_2\text{O}/\text{l}$	$\text{gH}_2\text{SO}_4/\text{l}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	80	50,15	4,40	5 $\text{H}_2\text{O}$	1,414	80	708	62
	70	43,80	5,40	5 "	1,369	70	600	74
	60	38,75	6,25	5 "	1,318	60	511	83
	50	33,40	6,95	5 "	1,293	50	432	87
	40	28,00	7,40	5 "	1,252	40	350	93
	30	24,48	7,60	5 "	1,234	30	303	94
	10	16,95	8,40	5 "	1,184	15	201	100
	+ 0,5	14,91	8,58	5 "	1,161	15	173	100
	80	47,55	7,80	5 "	1,417	80	672	111
	70	40,80	8,81	5 "	1,364	70	556	120
2	60	35,75	9,80	5 "	1,333	60	475	130
	50	29,70	10,63	5 "	1,292	50	383	137
	40	25,25	11,03	5 "	1,261	40	318	138
	20	17,30	12,56	5 "	1,210	20	209	152
	10	14,00	13,50	5 "	1,195	15	167	161
	+ 0,5	11,92	13,98	5 "	1,184	15	139	166
	80	45,80	9,15	5 "	1,408	80	643	129
	70	39,25	10,38	5 "	1,365	70	535	142
	60	33,48	11,50	5 "	1,327	60	445	153
	50	28,20	12,60	5 "	1,290	50	364	162
3	40	23,40	13,25	5 "	1,261	40	295	168
	30	19,13	14,47	5 "	1,244	30	238	180
	10	12,75	15,23	5 "	1,204	15	154	184
	80	40,80	15,14	5 "	1,413	80	577	214
	70	34,45	17,39	5 "	1,380	70	475	240
	60	27,76	19,55	5 "	1,341	60	372	262
	50	21,67	21,51	5 "	1,308	50	283	281
	40	15,75	23,16	5 "	1,276	40	201	295
	30	14,57	20,14	5 "	1,252	30	182	252
	20	10,54	20,92	5 "	1,244	20	131	260
4	10	9,00	21,00	5 "	1,220	15	110	216
	+ 0,5	6,25	24,70	5 "	1,228	15	77	303
	80	38,00	18,00	5 "	1,414	80	537	254
	70	32,00	19,86	5 "	1,378	70	443	274
	60	26,52	21,46	5 "	1,342	60	356	288
	50	20,60	23,20	5 "	1,312	50	270	305
	40	15,32	24,92	5 "	1,283	40	197	320
	30	10,95	26,43	5 "	1,267	30	138	348
	20	7,10	27,44	5 "	1,254	20	89	345
	10	5,77	28,30	5 "	1,256	15	73	355
5	+ 0,5	4,42	28,80	5 "	1,245	15	55	359
	80	24,63	25,02	5 "	1,365	80	337	342
	70	18,30	27,18	5 "	1,326	70	247	367
	60	12,42	29,14	5 "	1,292	60	161	376
	50	8,23	30,50	5 "	1,280	50	105	390
	40	5,52	31,40	5 "	1,274	40	70	400
	30	4,10	32,04	5 "	1,273	30	52	407
	20	28,30	31,15	3 "	1,450	20	411	452
	10	22,10	33,70	5 "	1,411	10	312	476
	+ 0,5	18,40	35,05	5 "	1,398	60	257	490
6	80	13,77	38,80	5 "	1,393	50	192	540
	70	8,30	41,00	5 "	1,368	40	113	560
	60	5,22	42,70	5 "	1,360	30	71	580
	50	3,05	43,90	5 "	1,366	20	41	600
	40	1,73	44,60	5 "	1,365	15	24	609
	30	0,76	44,90	5 "	1,360	15	10	611
	20	18,40	34,80	5 "	1,395	20	257	486
	10	14,43	36,56	5 "	1,378	10	199	503
	+ 0,5	8,88	38,63	5 "	1,352	40	118	520
	80	25,35	35,25	3 "	1,455	80	368	513
7	70	19,20	37,45	3 "	1,423	70	273	533
	60	16,53	38,90	3u.5 "	1,417	60	234	550
	50	13,05	40,40	5 "	1,403	50	183	567
	40	8,56	42,80	5 "	1,388	40	118	592
	30	5,12	44,90	5 "	1,385	30	71	622
	20	3,00	46,00	5 "	1,384	20	42	637
	10	1,53	46,50	5 "	1,381	15	21	642
	+ 0,5	1,17	47,00	5 "	1,379	15	16	648

Fortsetzung von Tabelle I.  
Löslichkeit des Kupfervitriols in Wasser bei Gegenwart  
von Schwefelsäure.

Versuchs- reihe	Tem- peratur Grad	$\text{CuSO}_4$ $\text{H}_2\text{SO}_4$ Proz.	$\text{H}_2\text{SO}_4$ Proz.	Boden- körper $\text{CuSO}_4$	Spez. Gewicht	beob- achtet bei Grad	$\text{gCuSO}_4$ $5\text{H}_2\text{O}/\text{l}$	$\text{gH}_2\text{SO}_4/\text{l}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	80	24,80	36,10	3 "	1,463	80	363	528
	70	20,18	37,54	3u.5 "	1,430	70	289	536
	60	16,60	39,20	5 "	1,418	60	235	555
	50	13,10	41,00	5 "	1,408	50	185	577
	40	8,63	43,22	5 "	1,390	40	120	600
11	30	5,05	47,48	5 $\text{H}_2\text{O}$	1,416	30	72	672
	20	2,73	48,62	5 "	1,409	20	38	682
	10	1,45	49,47	5 "	1,409	15	20	697
	+ 0,5	0,82	49,74	5 "	1,405	15	11	700
	40	7,84	49,24	3 "	1,445	40	113	711
12	30	5,01	50,69	3 "	1,443	30	72	731
	20	2,76	51,64	3 "	1,442	20	40	744
	10	1,35	52,48	3 "	1,442	15	19	756
	+ 0,5	0,80	52,76	3 "	1,441	15	11	760

Tabelle 2.

Versuchswerte für die Umwandlung des  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in  
 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  durch Schwefelsäure.

Temperatur Grad	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Prozent	$\text{H}_2\text{SO}_4$ Prozent	$\text{H}_2\text{O}$ im Bodenkörper Prozent
25	4,11	42,15	36,12*
25	4,05	47,66	36,05*
25	4,43	49,00	35,57*
25	4,43	49,20	34,14*
25	4,43	49,29	28,64*
40	8,82	41,38	36,73
40	8,31	44,35	36,53
40	8,41	46,20	34,80
40	8,28	46,13	29,42
60	19,42	31,52	37,20
60	17,70	37,44	36,90
60	15,84	39,18	33,98
60	16,03	39,40	28,63

lisiertem Kupfervitriol erhalten. Durch Ausdecken mit gesättigter Kupfervitriollösung in der Schleuder ließen sich die Kristalle auch vollkommen von der anhaftenden sauren Mutterlauge befreien.

Wie oben gesagt, sollen die aus sauren Lösungen erhaltenen Kupfervitriolkristalle schnell verwittern. Dies trifft nicht zu. Es wurden zur Nachprüfung dieser Angabe Kristalle aus sauren Lösungen einerseits und solche aus neutralen Lösungen andererseits, welche im Großbetrieb durch Kristallisation in Ruhe hergestellt waren, einer verhältnismäßig trockenen Atmosphäre in einem Zimmer ausgesetzt. An beiden Kristallarten konnten selbst nach Verlaufe eines Jahres nicht die geringsten Verwitterungserscheinungen beobachtet werden. Außerlich unterschieden sich die beiden Kristallarten allerdings dadurch, daß die „neutralen“ Kristalle in einheitlichen, festen Brocken erhalten wurden, während der Säuregehalt der Mutterlauge bei der Kristallisation in Ruhe die Ursache zu der mehr zerklüfteten Gestaltung der „sauren“ Kristalle ist.

#### Zusammenfassung.

1. Es werden Untersuchungen beschrieben zur Erforschung des Systems Kupfervitriol-Schwefelsäure-Wasser. Dabei wurden die Grenzen für die Salz- und

\*) Sind einige von H. W. Foote gefundene Werte.

Säurekonzentrationen einerseits und für die Temperatur andererseits festgestellt, die innegehalten werden müssen, um reines Pentahydrat zu erhalten.

2. Es wurde festgelegt, wie sich die Zusammensetzung von bei 80° gesättigten Kupfervitriollösungen verschiedenen Schwefelsäuregehalts bei der Abkühlung auf + 0,5 verhalten.

3. Es wird auf die technische Auswertbarkeit der Ergebnisse zwecks Erzielung höherer Kristallausbeuten hingewiesen.

4. Es wird nachgewiesen, daß technische Kupfervitriolkristalle aus saurer Lösung entgegen der Angabe auch bei langem Lagern an der Luft nicht verwittern. [A. 296.]

## Neue Apparate.

### Über das Vogel-Ossag-Viscosimeter,

von G. Meyerheim und Fr. Frank, Chemisches Laboratorium für Handel und Industrie, Berlin.

Bei der Drucklegung unserer Veröffentlichung „Die Kleinanalyse von Schmierölen (Vogel-Ossag-Viscosimeter und Flammpunkt im Kleintiegel“<sup>1)</sup> ist ein Irrtum insofern unterlaufen, als sich die Beschreibung des Vogel-Ossag-Viscosimeters auf die von uns seit mehreren Jahren mit bestem Erfolg benutzte Ausführungsform bezieht, während die auf S. 1452 wiedergegebene Abbildung die neueste, von der Firma Sommer & Runge, Berlin-Friedenau, gelieferte, von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt als eichfähig erkannte Form des Apparates<sup>2)</sup> darstellt. Der Unterschied der beiden Konstruktionen besteht darin, daß früher das Ölgefäß mit der Capillaren in einem weiten Reagensglas hing, welches seinerseits in dem Außenbad Th erwärmt wurde; jetzt benutzt man entsprechend der Abbildung nur ein einziges Bad, das zur gleichmäßigen Erwärmung des Öles höher hinaufgezogen ist und zur Beobachtung der Marken M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub> oberhalb der Capillaren zwei korrespondierende Fenster besitzt. Die Angabe, daß die Temperatur des Bades Th etwa 6% über der Versuchstemperatur zu halten ist, fällt bei Benutzung nur eines Bades natürlich fort, und man stellt in dem Bad genau die gewünschte Versuchstemperatur ein. Sonst ist die Arbeitsweise die gleiche, wie sie S. 1452 ff. beschrieben ist.

Bei dieser Gelegenheit sei auch darauf hingewiesen, daß sich in der S. 1452 unten angegebenen Umrechnungsformel ein Druckfehler eingeschlichen hat, der allerdings auch in der Originalarbeit<sup>3)</sup> von Vogel enthalten ist. Richtig gestellt, lautet die Formel:

$$\frac{\eta}{s} = \tau \cdot a \left(1 - \frac{1}{\tau^3}\right)$$

Unsere auf S. 1453 gemachte Angabe über die mangelnde Benutzbarkeit des Vogel-Ossag-Viscosimeters bei dickflüssigen, sehr dunklen Ölen hat, wie verschiedene Rückfragen gezeigt haben, verschiedentlich zu Irrtümern Anlaß gegeben. Ist der der Glaswandung anhaftende Ölfilm so undurchsichtig, daß eine exakte Beobachtung der Marken nicht möglich ist, so kann man trotzdem auch in diesem Falle das Vogel-Ossag-Viscosimeter benutzen, indem man das Öl nicht, wie beschrieben, vor der Prüfung in die Capillare hoch saugt und unter seinem Eigengewicht ausfließen läßt, sondern dasselbe von unten nach oben durch die Capillare in die noch nicht vom Öl benetzte Kugel hineindrückt. In diesem Fall ist natürlich eine exakte Ermittlung der kinematischen und absoluten Zähigkeit der Öle ebenfalls möglich, indem man das an dem Thermometerrohr seitlich angebrachte Rohr e<sub>1</sub> mit einer Druckvorrichtung verbindet, welche es gestattet, einen konstanten Druck von 600 mm Wassersäule hervorzurufen. Dies geschieht z. B. nach Holde durch Eintauchen eines umgekehrten Büchnertrichters mit langem Ansatzrohr in einen Standzylinder<sup>4)</sup> oder in verbesserter Form mit dem von Vogel angegebenen Apparat<sup>5)</sup>. Die Bestim-

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 1451 [1926].

<sup>2)</sup> Ebenda 38, 891 [1925]. <sup>3)</sup> Ebenda 35, 562 [1922].

<sup>4)</sup> Holde, Kohlenwasserstofföle u. Fette, 6. Aufl., S. 11.

<sup>5)</sup> D.R.P. 411979; s. a. Vogel, Die Viscosimetrie kolloider Lösungen in Liesegang, Kolloidchemische Technologie, S. 143.

mung der Viscosität unter Anwendung eines Überdrucks ist nicht nur für ganz undurchsichtige Öle, sondern auch für außerordentlich dickflüssige Öle anwendbar, welche unter ihrem Eigengewicht, wie dies sonst bei dem Vogel-Ossag-Viscosimeter erfolgt, nicht oder nicht in genügend kurzer Zeit ausfließen. Bei dieser Art der Viscositätsmittlung, die auch in die Eichvorschrift der Physikalisch-technischen Reichsanstalt aufgenommen ist, sind Wiederholungsprüfungen nur möglich, indem man die Capillare aus dem Apparat entfernt, reinigt, trocknet und dann die Prüfung von neuem mit der leeren Capillare beginnt. Es sei aber zum Schluß nochmals darauf hingewiesen, daß bei reichlich einigen Hunderten von Ölprüfungen die Schwierigkeiten, die sich bei der normalen Anwendung des Vogel-Ossag-Viscosimeters herausstellten, nur vielleicht zweier- oder dreimal aufgetreten waren.

## Rundschau.

### Gewerbehygienischer Vortragskurs in Stuttgart.

Die Deutsche Gesellschaft für Gewerbehygiene veranstaltet vom 25.—28. April d. J. in Stuttgart für das südwestdeutsche Industriegebiet einen Vortragskurs für Gewerbehygiene und Unfallverhütung. Das Programm des Kurses bringt Vorträge über allgemeine Fragen der Gewerbehygiene, der Arbeitspsychologie und -physiologie, über gewerbliche Vergiftungen, Beleuchtungs-, Lüftungs- und Heizungstechnik, Frauenarbeit usw.; außerdem sind Besichtigungen gewerblicher Betriebe vorgesehen. Nähere Auskunft erteilt die Geschäftsstelle der Deutschen Gesellschaft für Gewerbehygiene, Frankfurt a. M., Viktoria-Allee 9.

### Fragen der Ausbildung auf Technischen Hochschulen.

Vor kurzer Zeit haben zwischen den Rektoren der sämtlichen deutschen Technischen Hochschulen sowie Bergakademien und Vertretern der technisch-wissenschaftlichen Vereine wichtige Verhandlungen stattgefunden, die in einer Konferenz in Düsseldorf am 12. Januar d. J. zu einstimmig angenommenen Leitsätzen folgenden Wortlautes führten:

1. Das Bedürfnis nach neuen Technischen Hochschulen oder technischen Fakultäten wird verneint.
2. Die Notwendigkeit des Ausbaues der Technischen Hochschulen und Bergakademien wird bejaht. Insbesondere ist es dringend notwendig, die bestehenden Mängel in der Ausstattung der Institute mit Unterrichtsmitteln und -kräften zu beheben.
3. Der Ausbau naturwissenschaftlicher Institute im technischen Geiste ist dringend notwendig; er soll aber in erster Linie den Technischen Hochschulen vorbehalten bleiben.
4. Zu der Frage, ob eine in Zukunft etwa erforderlich werdende neue Technische Hochschule in einer Universitätsstadt errichtet werden sollte, kann erst Stellung genommen werden, wenn sie spruchreif wird.
5. Zum Schluß wird in ganz kurzer Aussprache die Frage der Mittelschulen als Vorbereitungsstufe für die Technischen Hochschulen berührt. Es erscheint erwünscht, zu einem späteren Zeitpunkt diese wichtige Frage besonders aufzurollen.

Neben sämtlichen technischen Hochschulen und Bergakademien waren folgende technisch-wissenschaftlichen Vereine vertreten: Deutscher Verband technisch-wissenschaftlicher Vereine, Gesellschaft deutscher Metallhütten- und Bergleute, Verein für die bergbaulichen Interessen, Essen, Verein deutscher Chemiker, Verein deutscher Eisenhüttenleute, Verband deutscher Elektrotechniker, Verein deutscher Ingenieure, Verein deutscher Maschinenbau-Anstalten.

## Versammlungsberichte.

### Elektrotechnischer Verein.

Jahresversammlung, Berlin, 25. Januar 1927.

Vorsitzender: Dr. Köttgen, Berlin.

Dr.-Ing. L. Bloch, Berlin: „Mehr Licht“.

Das im vergangenen September begangene 100jährige Jubiläum der Berliner Gaswerke ist auch für die Elektrotechnik von Bedeutung, denn vor 100 Jahren begann mit der Errich-