

Man sieht, daß auch bei 75° mit 2,0 Volt das Kupfer in saurer Lösung von erheblichen Konzentrationen an Nickel, Kadmium und Zink leicht getrennt werden kann.

Einen eigenartigen Einfluß übt ein größerer Eisengehalt des Elektrolyten auf die Abscheidung des Kupfers bei 75° aus: er verhindert nämlich dann überhaupt die quantitative Fällung des Kupfers mit der Spannung von 2,0 Volt. Diese Erscheinung erklärt sich sehr einfach dadurch, daß Ferrisulfat an der Anode zu Ferrisulfat oxydiert wird, dieses bei höherer Temperatur rasch an die Kathode diffundiert und der Strom dasselbe hier schon bei geringer Konzentration leichter³⁷⁾ wieder zu Ferrosalz reduziert, als er Kupfer abscheidet. Schon 0,15 g Fe in 100 ccm üben diese Wirkung aus. Arbeitet man aber bei gewöhnlicher Temperatur, so ist — wesentlich wohl wegen der langsameren Diffusion — auch bei Gegenwart von 0,6 g Fe in 100 ccm 0,15 g Cu über Nacht mit 2,0 Volt quantitativ abzuschcheiden. In ähnlicher Weise vermag anwesendes Kobalt in der Wärme die elektrolytische Abscheidung des Silbers aus cyanikalischer Lösung zu verzögern, oder wird die obige Kupferfällung in der Hitze sehr erschwert, wenn mehr als wenige Zentigramme Salpetersäure in 100 ccm des Elektrolyten sind, während bei gewöhnlicher Temperatur die 10-fache Menge Salpetersäure noch unschädlich wäre, wenn man sie nicht mit Rücksicht auf andere Metalle besser ganz ausschloß.

In sehr bequemer Weise läßt sich auch die Bestimmung kleiner Mengen von Blei mit der beschriebenen Kupferabscheidung, bei gewöhnlicher wie bei höherer Temperatur, vereinigen. In Sulfatlösungen sind ja stets nur sehr kleine Mengen Blei gelöst, dagegen werden oftmals, z. B. bei Messinganalysen, bei der Überführung der beim Lösen der Legierung erhaltenen Nitrate in Sulfate geringe Mengen festen Bleisulfats abgeschieden. Diese kann man, wenn sie 1 mg nicht wesentlich übersteigen, im Elektrolyten aufgeschwemmt belassen. Sie geben dann auf der Anode Bleisuperoxyd, während das Kupfer an der Kathode sich abscheidet. Selbstverständlich gilt dies nicht auch von größeren Mengen von Bleisulfat. Denn wenn von diesem sich noch Anteile im Elektrolyten aufgeschwemmt befinden in dem Zeitpunkt, in welchem die Kupferabscheidung vollendet ist, so muß auch Blei auf der Kathode sich niederschlagen. Die EMK des Bleisammlers wächst nämlich mit der Säurekonzentration, seine Spannung ist also, bei Benutzung der gewöhnlichen 20%igen Akkumulatorensäure stets größer als die Polarisationsspannung von Pb gegen PbO₂ in dem stets viel schwächer sauren Elektrolyten, wie er für solche Elektroanalysen dient.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß auch an ammoniakalischer Lösung das Kupfer mit Hilfe eines Bleisammlers leicht und in

³⁷⁾ Kupfer wird von Ferrichloridlösung aufgenommen. Das auf die Normalwasserstoffelektrode bezogene Potential einer Lösung von 0,09 Mol. FeCl₂ und 0,01 Mol. FeCl₃ beträgt bei 17° — 0,65 Volt (R. Peters, Z. physik. Chem. 26, 193 [1898]).

³⁸⁾ F. Öttel, Chem.-Ztg. 18, 879 (1894).

³⁹⁾ a. a. O. S. 117.

schöner Form quantitativ abgeschieden werden kann. Hat man eine neutrale Kupfersulfatlösung, so genügen 10 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0,96 und 2 g Ammoniumsulfat in 100 ccm des Elektrolyten, um bei gewöhnlicher Temperatur die Abscheidung von 0,25 g Kupfer in etwa 4 Stunden zu gestatten. Angewandt wurden z. B. 0,2569 g Cu, gefunden 0,2569 g. Der beim Arbeiten mit konstanter Stromstärke zur Erlangung dichter Kupferniederschläge aus ammoniakalischer Lösung erforderliche Zusatz von Ammoniumnitrat³⁸⁾ ist hier ebenso entbehrlich, wie der der Salpetersäure in saurer Lösung. Freudenberg³⁹⁾ hat dargetan, daß in ammoniakalischer Lösung mit 1,9 Volt Spannung die Trennung von Kupfer und Arsen gelingt, wenn letzteres in Gestalt eines arsensauren Salzes zugegen ist. Auch mit 2,0 Volt, also mit Hilfe des Bleisammlers, d. h. wesentlich bequemer als mit 1,9 Volt, ist diese Trennung durchzuführen, wenn der Arsengehalt in 100 ccm nicht größer ist als 0,2 g As. So wurden aus einer Lösung, welche 0,2569 g Cu und 0,2 g As (als As₂O₃) enthielt und mit 10 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0,91 und 2 g Ammoniumsulfat versetzt war, in 4 Stunden 0,2569 g Cu mit schön roter Farbe abgeschieden. Eine erhebliche praktische Bedeutung hat diese Trennung zunächst wohl nicht, da Arsen ohne Antimon kaum als Verunreinigung des Kupfers vorkommt, und das Verfahren in der beschriebenen Form zur Trennung von Kupfer und Antimon nicht anwendbar ist. Ob sich diese Schwierigkeit wird beseitigen lassen, vermag ich zurzeit nicht anzugeben.

Die hier beschriebenen Versuche zur Vereinfachung der elektroanalytischen Kupferbestimmung durch Benutzung einer erwärmten Lösung sind vor mehr als einem Jahre ausgeführt worden. Nachdem sich das Verfahren in den Händen zahlreicher Praktikanten als zuverlässig erwiesen hat, glaubte ich, dasselbe mitteilen zu sollen. Ich möchte aber diese Abhandlung nicht schließen, ohne den Herren Dr. W. Oechsli und Dr. Ing. A. Bültmann für ihre eifrige und sorgfältige Durchführung zahlreicher Versuche auch hier den besten Dank auszusprechen.

Dresden, im Juli 1906.

Über die Bildung von Estrichgips im Kolonnenapparat einer Ammoniaksodafabrik.

Von Privatdozent Dr. ROHLAND.

(Eingeg. d. 19./3. 1906.)

In einer Sodafabrik bildete sich bei der Regenerierung des Ammoniaks aus den sulfathaltigen Chlorammoniumlaugen in dem oberen, kühleren Teil eines Kolonnenapparates Gips in größeren Mengen, der sich aus der Lösung abgeschieden hatte. Derselbe bestand aus 97—98% wasserfreiem Calciumsulfat; gepulvert und mit Wasser angerührt, zeigte er das Verhalten des Estrichgipses; seine Hydratationsgeschwindigkeit war gering bei minimaler Temperaturerhöhung; er erhärtete erst

innerhalb 1—2 Tagen; das erhärtete Produkt enthielt 12,5% Wasser. Die Temperatur in dem kühleren Teile des Kolonnenapparates betrug ca. 110°; Schwankungen bis zu 10° sind unter den vorhandenen Bedingungen wohl möglich.

Genauere Messungen ergaben folgendes: die Dicke der abgesetzten Gipschichten betrug in den einzelnen Ringen des Kolonnenapparates im

Ring	2	8 mm
„	3	19 „
„	4	28 „
„	5	36 „
„	6	43 „
„	7	49 „
„	8	34 „
„	9	27 „
„	10	17 „
„	11	12 „

Mit 2 ist der oberste, mit 11 der unterste Ring bezeichnet.

Der Glühverlust des ausgeschiedenen Gipses betrug 2,7—4,5%, herrührend von wahrscheinlich mechanisch eingeschlossenem Wasser; der Gehalt an Chlor war 0,41—0,77%, an SiO_2 0,7—3,2%, Spuren von Calciumcarbonat konnten nachgewiesen werden. Der Gips war demnach eine anhydridische Modifikation, vermischt mit geringen Mengen von Natriumchlorid, Calciumsilikat und Spuren von Calciumcarbonat.

Die Temperaturen betragen in dem Kolonnenapparat am obersten Ringe 99°, 107°, 114°, 116°, 117°, am untersten 119—120°, der Dicke der einzelnen Gipschichten entsprechend, und dem Maximalgehalt ferner an Wasser und Chlor, lag das Maximum der Gipsabscheidung bei den Temperaturen 114—117°.

Nun war die Möglichkeit vorhanden, daß sich von den bis jetzt bekannten Modifikationen des Gipses¹⁾ Dihydrat, Hemihydrat, erste anhydridische Modifikation (totgebrannter Gips), zweite anhydridische Modifikation (Estrichgips) folgende drei bilden konnten. Einmal konnte sich unterhalb 107,3°, dem Umwandlungspunkt des Dihydrates in das Hemihydrat, das Dihydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bilden, das unter Zusatz von Kaliumsulfat oder Kaliumcarbonat sich hydratisiert und erhärtet, indem sich ein Doppelsalz, ein Derivat einer Ditetrahydroxylschwefelsäure, nach älterer Auffassung bildet²⁾.

Eine Verzögerung der Umwandlung des Dihydrates in das Hemihydrat, die in der Verschiebung des Temperaturpunktes bis zu 120° zum Ausdruck kommt, tritt nach einer Beobachtung von van't Hoff³⁾ bei ihrem erstmaligen Eintreten auf.

Zweitens könnte sich unter den gegebenen Bedingungen der Temperatur, des Druckes usw. das Hemihydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ abscheiden, das binnen kurzer Zeit, in ca. 7 Min. 30 Sek., abbindet.

1) Konf. P. Rohland, Der Stuck- und Estrichgips, Quandt u. Händel, Leipzig 1904.

2) Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie B. 2.

3) Tonind.-Ztg. 1902, Nr. 38; Sitzungsberichte Kgl. pr. Akad. d. Wiss. Berlin 1901, 570.

Endlich könnte die Bildung einer anhydridischen Modifikation des Calciumsulfates eintreten, da die besonderen Verhältnisse in dem oberen Teil des Kolonnenapparates wasserfreies Calciumsulfat zu bilden gestatteten.

Von diesen drei Möglichkeiten sind die beiden ersten bei dem Suchen nach den Ursachen dieser Gipsbildung auszuschließen, da der Analyse nach der abgeschiedene Gips 97—98% CaSO_4 enthält; es bleibt somit nur die dritte Möglichkeit übrig, nach der eine anhydridische Modifikation entstanden ist, die nach ihren physikalischen Eigenschaften mit dem Estrichgips identifiziert werden muß.

Nunmehr stellt sich aber eine neue Schwierigkeit ein; eine anhydridische Modifikation von den Eigenschaften des Estrichgipses kann bei einer Temperatur, wie sie sich in dem oberen Teile des Kolonnenapparates befindet, für gewöhnlich nicht entstehen.

Allerdings stimmen die Angaben über die Temperatur, bei der Estrichgips entsteht, nicht vollständig überein. G. Feichtinger⁴⁾ bezeichnet den bei 400—500° entwässerten Gips als Estrichgips; nach einem Reichspatent⁵⁾ wird unter Estrichgips bei Rotglut gebrannter Gips verstanden, der bei geringem Wasserverbrauch langsam abbindet; doch scheint erwiesen zu sein⁶⁾, daß es im wesentlichen darauf ankommt, den Gips genügend hoch zu brennen, so daß er seine besonderen Eigenschaften, die er im zu schwach gebrannten Zustand zeigt, verliert. Dagegen findet sich in technologischen Lehrbüchern, z. B. von L. Medicus⁷⁾ die Angabe, daß über 200° gebrannter Gips eine hydraulische Modifikation mit den Eigenschaften des Estrichgipses bildet. Wiederum erwähnt G. Feichtinger⁸⁾ eine Modifikation des Gipses, die bei höchstens 200° entwässert, im Gegensatz zum Estrichgips, mit Wasser rasch erstarrt; dagegen haben van't Hoff und Just⁹⁾ beobachtet, daß der auf 300—400° erhitzte Gips schneller als der auf 200° erhitzte abbindet.

Die Ursache dieser Unstimmigkeiten liegt darin, daß der Gips von etwa 130° an, bei welcher Temperatur er wasserfrei wird, bis zur beginnenden Zersetzung bei ca. 600° eine chemische Verbindung darstellt, die bei wachsender Temperatur eine stetige Veränderung ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften erfährt¹⁰⁾. Jedenfalls ist erwiesen, daß oberhalb ca. 130° eine anhydridische Modifikation existiert, die im Gegensatz zu dem bei 600° wirklich totgebrannten Gips am passendsten als scheinbar totgebrannter Gips bezeichnet wird,

4) G. Feichtinger, Chem. Technologie der Mörtelmaterialien.

5) Nr. 160 000, Kl. 80b.

6) Mitteilungen des deutschen Gipsvereins 1904.

7) L. Medicus, Kurzes Lehrbuch der chemischen Technologie.

8) l. c.

9) Sitzungsberichte Kgl. pr. Akad. d. Wiss. 1903, 249.

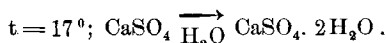
10) P. Rohland, Der Stuck- und Estrichgips, l. c.

während der bei 400—500° erhitzte die wertvollen Eigenschaften des Estrichgipses besitzt.

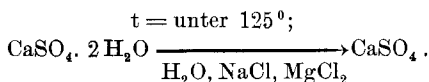
Vielleicht ist die erste anhydridische Modifikation des Gipses mit dem natürlichen Anhydrit zu identifizieren. Beide haben miteinander gemeinsam, daß ihre Hydratationsgeschwindigkeit durch eine Reihe in geringer Menge zugesetzter Stoffe, die ihre Löslichkeit erhöhen, wie besonders durch Kalium- und Natriumsulfat, beschleunigt wird.

Was nun die Bildung einer anhydridischen Modifikation des Calciumsulfates im Kolonnenapparat einer Ammoniaksodafabrik anbetrifft, so könnte nur unter ganz besonderen Bedingungen eine solche auch unterhalb 130° erfolgen.

Bei gewöhnlicher Temperatur setzt sich die bei Anwesenheit von Wasser unbeständigere Form, die anhydridische Modifikation, in die beständigere, das Dihydrat, um, nach dem Schema¹¹⁾:



Dieser Vorgang ist aber umkehrbar; bei Gegenwart von Salzlösungen, von NaCl, MgCl₂ usw. erfolgt die Bildung einer anhydridischen Modifikation auch unterhalb 125° nach dem Schema:



Ferner scheint mir eine Beobachtung van't Hoff's¹²⁾ auf diesen Fall zuzutreffen. Dieser beobachtete, daß bei Anwesenheit von Anhydrit die Umwandlung des Hemihydrats in eine anhydridische Modifikation mit größerem Druck bei niedrigerer Temperatur als 130° stattfindet.

Beide Bedingungen sind in dem Kolonnenapparate vorhanden; die Temperatur beträgt an den Stellen, an welchen die Gipsbildung im größten Maße erfolgt, 114—117°; Salze wie Natriumchlorid, Chlorcalcium und Sulfate sind ebenfalls zugegen; hat sich aber so die Bildung einer anhydridischen Modifikation verwirklicht, so tritt der erwähnte zweite Moment hinzu; das über 107,3° gebildete Hemihydrat geht in eine wasserfreie Modifikation

über, ein Vorgang, der sich auch bei dem Entstehen des Kesselsteins wiederfindet.

Dies dürften die zureichenden Ursachen sein, daß trotz niedriger Temperatur und genügend vorhandener Wassermenge die Bildung einer anhydridischen Modifikation in dem Kolonnenapparat erfolgt. Nun bleibt aber immer noch ein zu erklärender Rest übrig; das Charakteristische ist nicht, daß sich unter solchen Bedingungen eine anhydridische Modifikation des Gipses bildet, sondern vielmehr, daß diese die Eigenschaften des Estrichgipses vollständig besitzt.

Eher wäre eine anhydridische Modifikation, ähnlich wie der scheinbar totgebrannte Gips oder der natürliche Anhydrit zu erwarten gewesen.

Nun hat allerdings van't Hoff¹³⁾ künstlich eine Modifikation des Gipses dargestellt, die bei ca. 100° das Konstitutionswasser vollständig abgibt, trotzdem aber eine große Fähigkeit zu rascher Wasserbindung besitzt. van't Hoff ist der Ansicht, daß diese Modifikation vielleicht in dem Estrichgips eine Rolle spielt.

Es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß auch in dem Kolonnenapparate zum geringen Teil diese van't Hoff'sche anhydridische Modifikation entstehen konnte, während der größere Teil aus der oben erwähnten anhydridischen Modifikation besteht.

Der geringe Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit ist aber daraus zu erklären, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des van't Hoff'schen Anhydrids, die einen sehr großen Wert besitzt, durch die Anwesenheit der größeren Menge der anderen Modifikation verzögert wird. So entstehen dann zwei wasserfreie Modifikationen, die zusammen eine Gipsart von den Eigenschaften des Estrichgipses bilden.

Aus diesen Beobachtungen aber muß der Schluß gezogen werden, daß Estrichgips nicht nur bei 400—500°, sondern auch bei viel niedrigerer Temperatur, bei ca. 100—120°, unter besonderen Bedingungen hergestellt werden kann.

Stuttgart. Technologisches Institut der Technischen Hochschule.

Referate.

I. I. Allgemeines.

A. Martens. Bericht über die Tätigkeit des K. Materialprüfungsamts der Technischen Hochschule Berlin im Betriebsjahre 1904. (Mitt. a. d. K. Materialprüfungsamt zu Großlichterfelde-West 1905, 153.)

Am 1. April 1904 wurden die Mechanisch-Technische Versuchsanstalt in Charlottenburg und Chemisch-Technische Versuchsanstalt in Berlin zum K. Materialprüfungsamt vereinigt. Aus dem Berichte

entnehmen wir, daß die erste Abteilung (Metallprüfung) 320 Aufträge, die zweite (Baumaterialien) 611 und die dritte (Papierprüfung) 1125 Aufträge zu erledigen hatte. Auf die vierte (Metallographie), fünfte (allgemeine Chemie) und sechste Abteilung (Ölprüfung) entfielen je 63, 315 und 508 Aufträge. Als Anhang ist eine Liste der Veröffentlichungen der Mitarbeiter gegeben. *Mü.*

¹³⁾ Tonind.-Ztg. 1902, Nr. 36, 429.

Auch K. Kraut (Liebigs Ann. Suppl. 4, 126 (1865) hat früher schon beobachtet, daß Gips im Wasserbade längere Zeit erhitzt, sämtliches Wasser abgibt.

¹¹⁾ W. Ostwald, Grundlinien.

¹²⁾ Tonind.-Ztg. u. Sitzungsberichte, I. c.