vor 2 Jahren von O. Henzold (Milchz. 1891, 20, 71) zur Bestimmung des Wassergehaltes in der Butter empfohlen wurde, sehr zweckmässig zur Bestimmung der Trockensubstanz in der Milch Verwendung finden kann.

Die Versuche, ob nicht Fett im Bimsstein zurückgehalten wird, wurden in der Weise angestellt, dass wasserfreie Fette (Schweinefett, Butterschmalz) in die mit Bimsstein gefüllten Schiffchen abgewogen und die letzteren, um ein vollkommenes Eindringen des Fettes in die Öffnungen des Bimssteines zu ermöglichen, $\frac{1}{2}$ Stunde im Trockenschrank erhitzt wurden. Nach dem Erkalten wurde das Schiffchen mit Inhalt in dem Apparate im Soxhlet'schen Apparate extrahirt. Nachstehend die Resultate:

Angewendete Menge Fett	Gefunden durch directes Wiegen des Kolbens	Gefunden durch Trocknen und Wiegen des Extractionsrückstandes
4,4190	4,420	4,413
4,4637	4,463	4,461
4,222	4,138	4,200
4,444	4,453	4,446
4,4056	4,06	4,05
4,691	4,599	4,66

In dem Extractionsrückstande kann auf einfache und bequeme Weise das Kochsalz, wenn diese Bestimmung in der Butter vorzunehmen ist, bestimmt werden; man gibt zu diesem Zwecke das Schiffchen mit dem Bimsstein in ein Becherglas, zu $\frac{1}{3}$ mit heissem Wasser gefüllt, spült das äussere Glasgefäss mit warmem Wasser aus, ebenso das Schiffchen, das man nach $\frac{1}{2}$ stündigem Liegen im Becherglas herausnimmt, und titirt in der Flüssigkeit im Becherglas direct, ohne den Bimsstein zu entfernen, mit Silbernitratlösung das vorhandene Kochsalz. Dasselbe wird vollständig aus dem Bimssteine nach $\frac{1}{2}$ stündigem Liegen desselben im warmen Wasser gelöst, wie die ausgeführten Versuche ergeben haben; es wurden in die mit Bimsstein zum Theil gefüllten Schiffchen 5 cc einer $\frac{1}{10}$ Normalchlornatriumlösung gegeben, die Schiffchen auf dem Wasserbade erhitzt, nach der Entfernung des Wassers eine beliebige Menge eines Fettes hinzugefügt und das Schiffchen mit Inhalt im Trockenschrank 1 Stunde getrocknet. Nach dem Extrahiren des Fettes mit Äther wurde der getrocknete Rückstand zur Bestimmung des Kochsalzes, wie oben angegeben, behandelt.

Es wurden in 4 Versuchen zum Titiren des Chlornatriums verbraucht 4,9, 4,8, 5,0, 4,95 cc $\frac{1}{10}$ Silbernitratlösung.

Wird die gefundene Kochsalzmenge von dem gewogenen Extractionsrückstande in Abzug gebracht, so erhält man in dem Reste

die ungefähre Menge des vorhandenen Caseins, sowie die geringe Menge stets vorhandenen Milchzuckers.

Besondere Vortheile der kleinen Vorrichtung sind ausser der bequemen Handhabung das reinliche Arbeiten, ein billiges, wasser- und fettfreies Eintrocknungsmaterial und eine schnelle und einfache Reinigung nach dem Gebrauche.

Das äussere Glasgefäss der Vorrichtung kann ferner noch sehr brauchbare und praktische Verwendung finden zur Bestimmung alkoholischer, ätherischer Extracte in Gewürzen, Vegetabilien u. s. w., bei welcher der extrahirte und getrocknete Rückstand zur Wägung kommen soll.

Zur Kenntniss des Aluminiumverfahrens der Gegenwart.

Von

Alfred H. Bucherer.

Die Darstellung von Aluminium durch Elektrolyse von Thonerde, welche in geschmolzenem Kryolith gelöst ist, besitzt vor früheren Methoden wesentliche Vorzüge.

Dieses Verfahren lässt sich auf Laboratoriumsversuche von Deville zurückführen. In einer kleinen Schrift vom Jahre 1859 beschreibt derselbe ein Verfahren, welches darin bestand, geschmolzenen Kryolith durch den elektrischen Strom zu zersetzen und den Kryolith durch Anwendung thonerdehaltiger Anoden zu regeneriren. Bei dieser Methode wurde Deville unzweifelhaft von der Analogie der chemischen Darstellung des Aluminiums geleitet. Ebenso wie durch Einwirkung von Chlor auf eine Mischung von Thonerde und Kohle Chloraluminium und Kohlenoxyd gebildet wird, so sollte das durch die Elektrolyse von Kryolith freigewordene Fluor auf die Mischung von Thonerde und Kohle der Anode einwirken und auf diese Weise das Aluminiumfluorid, welches durch die Elektrolyse verbraucht wird, ersetzen. Deville führte die zur Schmelzung erforderliche Wärme von aussen zu. Wenn schon letzterer Umstand wegen Unhaltbarkeit der Elektrolysirgefässe unüberwindliche technische Schwierigkeiten verursachte, so war auch die Verwendung thonerdehaltiger Anoden, welche einen sehr hohen specifischen Widerstand besitzen, mit bedeutendem Energieverlust verbunden; abgesehen davon, dass es unmöglich war, das richtige Verhältniss von Kohle und Thon-

erde in den Anoden zu treffen, indem die Kohlen wegen der hohen Temperatur der letzteren beständig ausbrennen. Die Entwicklung der Dynamomaschinen brachte in neuerer Zeit dieses Verfahren in vervollkommneter Gestalt in den Vordergrund. Als Anoden werden cylindrisch geformte Elektroden aus reiner Kohle verwandt und die Thonerde wird als solche dem geschmolzenen Bade zugegeben. Letzteres wird durch die Wärme, welche der Strom durch den Widerstand des Bades erzeugt, in geschmolzenem Zustande erhalten.

Da der Gewichtsbeitrag von Aluminium für einen bestimmten Energieaufwand durch die im elektrolytischen Bade stattfindenden Reactionen bedingt ist, so ist eine Kenntniss dieser Reactionen für die fernere Entwicklung des Verfahrens von Wichtigkeit. Ich kann mich nicht der Ansicht anschliessen, dass die primäre Wirkung des Stromes in der Zersetzung von Thonerde besteht. Die Beobachtung ist bei geschmolzenen Elektrolyten sehr erschwert und eine Feststellung der relativen Geschwindigkeiten der Ionen, welche diese Frage endgültig entscheiden würde, scheint mir bei einem geschmolzenen Kryolithbade ausgeschlossen. Aus den Bildungswärmen elektrochemischer Äquivalente der einzelnen Verbindungen den betreffenden Elektrolyten zu bestimmen, ist ein Verfahren, welches der absoluten Sicherheit entbehrt, denn die Erfahrung lehrt, dass bei der Elektrolyse sowohl als bei rein chemischen Reactionen die Bildungswärmen nicht ausschlaggebend sind. Wie könnten wir uns sonst z. B. die Gewinnung des Zinks aus Sulfatlösung erklären, da doch die Bildungswärme des Sulfats 106 000 W. E. beträgt, während die des Wassers nur 68 000 ist. Ähnlich bei einer geschmolzenen Mischung von Chloriden der Alkalimetalle und der Metalle der alkalischen Erden. Aus den Bildungswärmen würden wir schliessen, dass die Metalle der alkalischen Erden durch den Strom abgeschieden werden sollten. Thatsächlich werden die Alkalimetalle freigesetzt.

Ein anderes Beispiel sind die Chloride der Alkalimetalle selbst. Diejenigen, welche nun die Bildungswärmen im vorliegenden Falle bei der Bestimmung des eigentlichen Elektrolyten zu Grunde legen, haben ausserdem noch den Fehler begangen, nur die Verbindungen Na F , $\text{Al}_2 \text{F}_6$, $\text{Al}_2 \text{O}_3$ berücksichtigt zu haben. Nach der jetzt allgemein angenommenen Theorie der Lösungen stehen aber sämtliche Metalle der in einer Lösung anwesenden Salze mit sämtlichen Nichtmetallen in Wechselwirkung. Wenn also

schon aus diesem Grunde $\text{Na}_2 \text{O}$ hätte berücksichtigt werden sollen, dann um so mehr wegen der von Clausius zuerst aufgestellten und von Arrhenius weiter entwickelten Theorie elektrolytischer Lösungen, gemäss welcher letztere grösstentheils aus freien Ionen bestehen; denn hieraus folgt, dass die freien Natriumatome gegen die freien Sauerstoffatome ihre relative Affinität ebensowohl bethätigen können als gegen die Fluoratomatome. Im vorliegenden Falle wären also die Bildungswärmen elektrochemischer Äquivalente von $\text{Na}_2 \text{O}$, $\text{Al}_2 \text{O}_3$, $\text{Al}_2 \text{F}_6$ und Na F zu berücksichtigen.

Die Bildungswärmen der Fluoride wurden zuerst von mir im Sommer 1890 aus der Bildungswärme der Flusssäure und der Neutralisationswärme der Oxyde durch Flusssäure berechnet. Die aus den Bildungswärmen elektrochemischer Äquivalente bestimmten zur Elektrolyse als Minimum erforderlichen, elektromotorischen Kräfte von $\text{Na}_2 \text{O}$, $\text{Al}_2 \text{O}_3$, $\text{Al}_2 \text{F}_6$ und Na F sind 2,1, 2,8, 3,4 und 4,5. Demgemäss bestände die primäre Wirkung der Elektrolyse in der Freisetzung von Sauerstoff und Natrium. Letzteres wirkte dann secundär auf das $\text{Al}_2 \text{F}_6$ unter Freisetzung von Aluminium, so dass das Endresultat der Elektrolyse die Production von Aluminium und Sauerstoff wäre. Letzterer verbindet sich dann mit der Kohle der Anode zu Monoxyd und Kohlensäure. Dieses ist meine Erklärung der Reactionen im gegenwärtigen Aluminiumverfahren und zwar deshalb, weil bei der Elektrolyse Erscheinungen auftreten, welche eine solche Auslegung bestätigen. Eine solche Erscheinung ist die Ansammlung von metallischem Natrium im Elektrolysirgefäss und die damit in Beziehung stehende Rolle, welche die Anwesenheit von mehr oder weniger Aluminiumfluorid spielt. Hat man nämlich ein geschmolzenes Bad, in welchem das Na F und $\text{Al}_2 \text{F}_6$ in dem Mengenverhältniss zugegen sind wie im Kryolith ($\text{Na}_6 \text{Al}_2 \text{F}_{12}$) und erreicht die Stromdichte eine gewisse Grösse, so sammelt sich Natrium an, weil die Abscheidung des Natriums so schnell vor sich geht, dass nicht mehr genug $\text{Al}_2 \text{F}_6$ in seinem Bereich ist, um äquivalente Mengen Aluminium abzuscheiden. Ändert man nun das Mengenverhältniss von Na F und $\text{Al}_2 \text{F}_6$, indem man einen gewissen Überschuss von $\text{Al}_2 \text{F}_6$ hinzufügt, so wird die Ansammlung von Natrium entsprechend verringert oder hört ganz auf, denn nun kann das Natrium in dem Maasse auf das $\text{Al}_2 \text{F}_6$ einwirken, als es abgeschieden wird. Ein reines Kryolithbad liefert nur $\frac{2}{3}$ von dem Gewicht des Aluminiums, welches gemäss

der Anzahl Ampère und der Zeit zu erwarten ist, während bei einem Zuschuss von Al_2F_6 die praktische Production der theoretisch zu erwartenden sehr nahe kommt.

Falls Al_2O_3 der primäre Elektrolyt wäre, liessen sich diese Erscheinungen nicht erklären. Man könnte allerdings versucht sein, die Ansammlung von Natrium dadurch zu erklären, dass bei einer gewissen Stromdichte die Arbeit des Stromes in Freisetzung von Aluminium aus dem Oxyd und in Freisetzung von Natrium aus dem Fluorid getheilt würde. Dann müsste aber freies Fluor auftreten, was nicht der Fall ist.

Es erübrigt noch kurz das Minet'sche Verfahren zu erwähnen, dessen Wesen, wie aus französischen und anderen technischen Zeitschriften hervorgeht, nicht erkannt ist. Im französischen Patente wird dieses Verfahren so dargestellt, als ob an die Stelle eines Kryolithbades ein Bad, bestehend aus einer Mischung von Natriumchlorid und Aluminiumfluorid, träte, welches durch Al_2O_3 regeneriert werden könnte. Nun haben mich Experimente, die ich in kleinem und in grossem Maassstabe angestellt habe, davon überzeugt, dass die Wirkung des elektrischen Stromes auf ein solches Bad — wie das auch zu erwarten war — darin besteht, Chlor und Aluminium freizusetzen. Aluminiumfluorid löst sich nicht in geschmolzenem NaCl ; also besteht die primäre Wirkung des Stromes in der Zersetzung von NaCl ; das Chlor entweicht, während das Natrium auf Al_2F_6 einwirkt und unter Bildung von NaF Aluminium freisetzt. Nachdem der Strom eine genügende Zeit gewirkt hat, ist alles NaCl zersetzt worden. Nun ist aber einleuchtend, dass man die Gewichtsverhältnisse von NaCl und Al_2F_6 so wählen kann, dass durch die Wirkung des Stromes nach einer gewissen Zeit sich Kryolith bildet. Hat man nämlich: $6\text{NaCl} + 2\text{Al}_2\text{F}_6$, so wird diese Mischung durch den Strom in Kryolith umgesetzt, nämlich:

Fügt man nun Al_2O_3 dem Bade zu, so hat man genau die Verhältnisse, welche beim Hall- oder Héroult-Verfahren obwalten. Übrigens ist diese Methode, sich ein Kryolithbad zu bereiten, wenn auch originell so doch sehr unöconomisch, denn das geschmolzene Natriumchlorid greift die Kohlenfütterung der Elektrolysirgefässe derart an, dass sie sehr bald vollständig unbrauchbar sind.

Über die Bestimmung des Kupfers auf volumetrischem Wege mit Schwefelnatrium.

Von

Prof. Dr. Arthur Borntraeger in Portici.

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

1. Ausführung der Titrirung. Pelouze¹⁾ hat zuerst die Anwendung des Schwefelnatriums zur Titrirung des Kupfers empfohlen. Sowohl die Kupferoxydsalzlösung von bekanntem Gehalte, als die zu untersuchende wird ammoniakalisch gemacht, auf 60 bis 80° erhitzt und so lange mit Schwefelnatriumlösung versetzt, bis die blaue Färbung der Flüssigkeit eben nicht mehr erkenntlich ist. Da die Höhe der Temperatur die Zusammensetzung des ausfallenden Kupferoxydsulfides beeinflusst, so empfahl Mohr¹⁾, in der Kälte zu titrieren, in welchem Falle Kupfersulfid niederschlägt. Kuenzel¹⁾ arbeitet dagegen in der Siedehitze. Ich habe gefunden, dass beim Titrieren in der Hitze die Resultate sehr untereinander differiren können. Die Sache ist von mir zwar nicht weiter verfolgt worden, doch lässt sich bei der grossen Flüchtigkeit des Ammoniaks wohl annehmen, dass die Resultate beeinflusst werden können durch die Grösse des Ammoniaküberschusses, die Dauer und die Höhe des Erhitzens. Bekanntlich setzen ammoniakalische Kupferlösungen in der Hitze leicht schwarzes Kupferoxyd ab.

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

¹⁾ Siehe Fresenius: Quantitative Analyse, 6. Aufl. Bd. I, S. 338.