

DIE ANALYSE DER BORDEAUX-MISCHUNG

TERÉZ FLÓRA

Forschungsinstitut für Chemische, Schwerindustrie, Veszprém (Ungarn)

(Eingegangen am 16 November 1983)

ABSTRACT

The aim was to select methods suitable for the quantitative analysis of Bordeaux mixtures. Therefore model Bordeaux mixtures have been prepared with different $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ – CaO , as well as $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ – CaCO_3 mole ratios. These mixtures have been investigated by X-ray, derivatographic and chemical analysis. The composition of the products has been calculated from the complex analytical results. The course of the calculation was determined by the results obtained from X-ray and derivatographic investigations.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde nach der Auswahl der geeigneten Methoden für die quantitative Analyse von den Bordeaux-Mischungen gestrebt. Deshalb wurden Modell-Bordeaux-Mischungen, durch die Anwendung der verschiedenen Molverhältnissen von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ – CaO , beziehungsweise $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ – CaCO_3 , präpariert, welche mit der Röntgen-, chemischen-, und derivatographischen-Analyse untersucht wurden. Die Zusammensetzung der Produkte wurde aus den komplexen analytischen Ergebnissen berechnet. Der Verlauf der Berechnung wurde durch die Ergebnisse der Röntgen- und derivatographischen Untersuchungen bestimmt.

EINLEITUNG

Die Bordeaux-Brühe hatte eine beachtliche Rolle durch lange Jahrzehnten in der Pflanzenschutzmittel-Technologie, in der Bekämpfung gegen die Pilzkrankheiten. Die Anwendung dieser begann annähernd vor 30 Jahren, zusammen mit der Vergrößerung der Produktion und der Benützung der synthetischen organischen Fungiziden; in der ersten Reihe von den Dithio-karbamaten und den Wirkstoffen vom Typ Triklormethyl-Thio zurückgedrängt zu werden. Es wurde sich aber verhältnismässig in kurzer Zeit bestätigt, dass die Anwendung der Pestiziden mit Kupfergehalt unentbehrlich ist: Pestizid-Kombinationen erschienen, welche die Kupfer in Form von Kupferoxichlorid enthalten. Es lässt sich auch in unseren Tagen eine wichtige Rolle der Pflanzenschutzmittel mit Kupfergehalt zuschreiben, dass man

sich in der ganzen Welt mit dem Gedanke der Bereitung der Bordeaux-Mischung beschäftigt.

Die praktischen Pflanzenschutzmittel-Fachleute kennen die Anfertigungsweise der Bordeaux-Brühe [1]: Zur aus 0,5 gr CaO bereiteten Kalkmilch wird eine Lösung, die 1 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ enthält, gegossen. Diese Proportion entspricht einem Molverhältnis von 2,23 Ca/Cu. In den Vereinigten Staaten und in England verwendet man das zweifache dieser Kalkmilch. Diese Erzeugnisse sind aber nur in einem frischen Zustande wirkungsvoll.

Es ist eine alte Bestrebung ein fertiges, seine Wirkung bis zur längeren Zeit bewahrendes Produkt auf den Markt zu bringen.

LITERATURISCHER TEIL

Mehrere haben sich mit der Untersuchung der Qualität von den bei der Versetzung der Kalziumhydroxydsuspension und der Kupfersulfatlösung entstehenden kristallischen Phasen beschäftigt.

Es wurden röntgendiffraktometrische, potentiometrische, und chemische Methoden zu ihren Forschungen gebraucht.

Am Anfang wurde das Entstehen von Kupfer(II)hydroxyd und Kalziumsulfat angenommen [2]. Später schreibt Narayan [3] ebenfalls über die Bildung von Kupfer(II)hydroxyd.

Nach den Forschungen von Pickering [4] wird tribasisches Kupfersulfat $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

während der Reaktion entstehen. Die letztere Feststellung wurde später von mehreren [5–7] bewiesen. In diesen drei letzteren Arbeiten wurde die Anwesenheit vom tribasischen Kupfersulfat-monohydrate ausgewiesen.

Fratini und Serra [8] haben die Zusammensetzung der kristallischen Phasen in der Funktion von pH und vom Molverhältnis von Kalziumhydroxyd-Kupfersulfat untersucht und sie kamen zu den folgenden Ergebnissen:

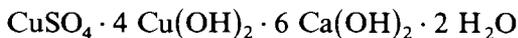
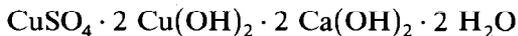
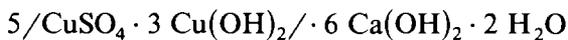
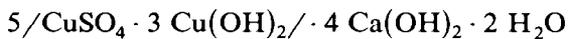
pH	Ca/Cu Molverhältnis	kristallische Phase
5,8–6,2	0,7	$\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$
8,2	0,7–0,8	$\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{Cu}(\text{OH})_2$
12,4	1,6	$\text{Cu}_5\text{Ca}_2\text{SO}_4(\text{OH})_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Nach ihren Ergebnissen entstehen also basische Kupfersulfate bei den Molverhältnissen von 0,7–0,8 Ca/Cu. Bei einem höheren Kalziuminhalt, der zur Zusammensetzung der auf einer klassischen Weise hergestellten Bordeaux-Brühe näher steht, wird auch Kalk sich zum basischen Kupfersulfat binden.

Nach Magdoff und seinen Mitarbeitern [9] wird sich im letzteren Falle die Zusammensetzung des Systems nach der Versetzung der Lösung von den Grundkomponenten verändern; der Bordeaux-hydrogel enthält am wenigsten zwei kristallischen Phasen, die fast unmittelbar nach der Zusammensetzung erscheinen. Von diesen ist die eine ganz mikrokristallig (10^{-5} cm), während die andere ein tribasisches Kupfersulfat mit einem Körnungsmass von 50 Å ist. Sie untersuchten die Bindungsgeschwindigkeit des Kalkes zum tribasischen Kupfersulfat und haben festgestellt, dass der letztere 1–2 Mol vom Kalk ziemlich langsam zu sich bindet. Nach dem Stehen als kristallische Phasen wurden die folgenden kristallischen Verbindungen, bei den verschiedenen Molverhältnissen, identifiziert.

Ca/Cu Molverhältnis	kristallische Phase
1,35	$\text{Cu}_5\text{Ca}_2\text{SO}_4(\text{OH})_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$
3,38	$\text{Cu}_4\text{Ca}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{14} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Ausser diesen auch andere Verfasser [10,11] publizierten die das Kupfer und das Kalzium als den Bestandteil der Bordeaux-Mischung zusammen enthaltenden Verbindungen, welche die nächsten sind.



Das Faktum, nachdem nur die frische Bordeaux-Brühe wirkungsvoll ist, lässt sich mit der Erscheinung erklären, dass Verbindungen in der auf klassischer Weise hergestellten Bordeaux-Brühe entstehen, in welchen auch Kalk sich zum am Anfang freien basischen Kupfersulfat bindet und deren Zusammensetzung sich mit dem Vergehen der Zeit verändert. In der frischen Bordeaux-Brühe ist annehmlich noch freies tribasisches Kupfersulfat anwesend. Das ist auch durch die Bemerkung bewiesen, wonach das tribasische Kupfersulfat der Wirkstoff der zahlreichen Bordeaux-Mischungen ist. Nach Fratini und Serra [8] entsteht diese Verbindung stabil nur im Sauerbereich. Die Sauerlösung darf aber nicht auf die Pflanze getragen werden, weil sie brennt. Diese Brennwirkung ist durch das Abfiltrieren der Lösung und mit der weiteren Formung des kristallischen Produktes zu eliminieren.

Der bisherige Gedankenaustausch hatte hauptsächlich technologische Beziehungen.

Was die Analyse der Bordeaux-Mischung betrifft, schreibt die offizielle Methodenversammlung der Vereinigten Staaten [12] die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes, des Kohlendioxydgehaltes, des Kupfergehaltes vor. In den Vorschriften von CIPAC [13] steht die Bestimmung des Kupfergehaltes, bzw. die der Quantität des wasserlöslichen Kupfergehaltes [14]. In unserer

Heimat ist die vorgeschlagene Methode zur Analyse der Kupfergehaltspes-
tiziden: die jodometrische Titration des Kupfers [15].

Diese Methoden würden den Forderungen vollkommen entsprechen, wenn wir darüber überzeugt wären, dass das tribasische Kupfersulfat allein und ausschliesslich der Kupfergehaltsstoff des untersuchenden Mittels ist. Nach den obengesagten können in der Bordeaux Mischung auch andere Kom-
plexverbindungen vorkommen. Über die Menge der einzelnen Komponenten mit einem Kupfergehalt gibt allein der Kupfergehalt keinen Aufschluss.

Damit wir Erfahrungen über die quantitative Analyse der Bordeaux-Mi-
schungen sammeln, stellten wir selbst Modellsysteme mit der Vermischung der Kupfersulfatlösung und das Kalziumoxyd mit analytischer Reinheit in verschiedenen Molverhältnissen her. In der Praxis kann die Kalkmilch auch eine Verunreinigung vom Kalziumkarbonat enthalten, deshalb untersuchten wir auch die Wechselwirkung der Suspension vom Kalziumkarbonat und der Kupfersulfatlösung.

Die abfiltrierten festen Produkten wurden mit der Röntgen-, chemischen-
(Cu, Ca, SO₄ und CO₂-Bestimmung), und derivatographischen Analyse un-
tersucht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Herstellung der Bordeaux-Mischungen

Es wurde die Kalziumoxydsuspension mit analytischer Reinheit und die Kupfersulfatlösung nacheinander in den Molverhältnissen von CaO/Cu: 0,63; 0,75; 0,88; 1,00; 1,25; 1,50; 2,00 zusammengerührt. Bei der Auflösung bzw. bei der Bereitung der Kalkmilch wurde soviel Wasser angewandt, dessen Prozent von 1,5–1,8 der gesamte hineingetragte feste Stoff war. Bei der Versetzung in den Molverhältnissen von Ca/Cu < 1 haben wir mit mehr konzentrierten (26%) Lösungen gearbeitet.

Zum Studium der Reaktion, die sich zwischen dem Kalziumkarbonat und dem Kupfersulfat abspielt, liessen wir die Kalziumkarbonatsuspension mit der Kupfersulfatlösung in einem Molverhältnis von 1 : 1 bzw. 2 : 1 reagieren, wieder in dünnen Lösungen arbeitend. Nach der Versetzung liessen wir das ganze System einen Tag lang stehen, dann filtrierten wir es. Das Filtrat wurde mit Alkohol gewaschen und bei einer Temperatur von 100°C getrocknet.

Die Farbe der Produkten war verschieden. Die Farbe der bei der Vermischung in den Molverhältnissen vom CaO/Cu = 1 und < 1 entstehenden und aus dem Kalziumkarbonat entstehenden Produkten war türkisgrün mit verschiedenen Abtönungen Die bei der Versetzung in den Molverhältnissen von CaO/Cu = 1,25 und 1,5 entstehenden Produkten zeigten eine hellblaue Farbe, während die bei der Versetzung in den

Molverhältnissen von $\text{CaO}/\text{Cu} = 2$ entstehenden Produkten eine en-
zianblaue Farbe hatten.

Chemische Analyse

Der Kupfergehalt der Muster wurde mit jodometrischer Titration, der Kohlendioxydgehalt der Proben mit der Messung der bei dem Säuren entstehenden Kohlendioxydmenge, nach den Vorschriften der bezogenen analytischen Literatur [12] bestimmt.

Zur Bestimmung vom SO_4^- -Gehalt wurden die Muster in Salzsäure gelöst, dann wurde das Sulfat in Form von Bariumsulfat gravimetrisch gemessen. Der Kalziumgehalt wurde gleichfalls gravimetrisch aus den zur Sulfatbestimmung vorbereiteten Stammlösungen, in Form von Oxalat, nach Erdey [16] bestimmt. Zur Erleichterung unserer Berechnungen wurde auch der Sulfatgehalt der bis zum 1000°C geglühten Muster analysiert.

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Die Röntgenaufnahmen wurden mit einem Gerät vom Typ Philips Müller Micro 111, mit einem Kupferrohr bereitet. Zur Bewertung der Aufnahmen wurde teilweise der Katalog ASTM [17], teils die durch Magdoff und seine Mitarbeiter [9] mitgeteilten Angaben benützt.

Derivatographische Untersuchungen

Die Derivatogramme wurden mit einem Paulik–Paulik–Erdey-Derivatograph [18] vom Typ MOM bis zum 1000°C aufgenommen, welche darauf-folgend auf eine gleichmässige Temperaturskala umkonstruiert wurden [19]. Zu den Untersuchungen wurde etwa 200 mg Material in den Platintiegel mit einem oberen Durchmesser von 15 mm gemessen. Wir haben in der Gegen-wart von Luft mit der Anwendung einer Aufheizgeschwindigkeit von $10^\circ\text{C min}^{-1}$ gearbeitet.

VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Angaben der chemischen Analyse der Proben und die Qualität der röntgenographisch festgestellten kristallinen Phasen sind in der Tabelle 1 angegeben. Der Gang der auf die quantitative Bestimmung der Komponenten sich richtenden Berechnungen war bei den einzelnen Produkten verschieden. Die Berechnungen wurden aus den derivatographischen und elementaranalytischen Angaben nach der Bereinigung der aus den Röntgenogrammen feststellbaren qualitativen Zusammensetzung durchge-führt.

TABELLE 1

Die Zusammensetzung der mit der Versetzung vom Kalziumoxyd und Kupfersulfat, bzw. vom Kalziumkarbonat und Kupfersulfat hergestellten Bordeaux-Mischungen (Modell-Versuche)

Ausgangs- zusammen- setzung	Molverhältnis von CaO-CuSO ₄ · 5 H ₂ O	0.63:1.0	0.75:1.0	0.88:1.0	1.0:1.0				
Molverhältnis von CaCO ₃ -CuSO ₄ · 5 H ₂ O									
CuO	(%)	34,20	34,82	32,69	40,40				
CaO	(%)	17,22	16,52	18,38	17,29				
SO ₃	(%)	31,68	32,23	30,69	26,28				
CuO	mol	1,00	1,00	1,00	1,00				
CaO	mol	0,71	0,67	0,80	0,61				
SO ₃	mol	0,92	0,92	0,93	0,65				
CO ₂	(%)								
SO ₃ -Verloren bis zum 1000°C (%)		7,59	8,31	4,11	1,22				
aus Röntgen. Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆									
aus Rechnung	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆	42,89	1,00	46,93	1,00	23,25	1,00	6,93	1,00
aus Röntgen.	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ · H ₂ O								
aus Röntgen.	Cu ₅ Ca ₂ SO ₄ (OH) ₁₂ · H ₂ O								
aus Röntgen.	Cu ₄ Ca ₄ SO ₄ (OH) ₁₄ · 3 H ₂ O								
aus Röntgen.	Cu ₄ Ca(SO ₄) ₂ (OH) ₆ · 3 H ₂ O								
aus Röntgen.	Cu(OH) ₂ · CuCO ₃	5,07	0,55	2,22	0,22	20,05	4,00	43,57	29,19
aus Rechnung	Cu(OH) ₂								
aus Röntgen.	CaSO ₄ · 2 H ₂ O	51,84	3,17	51,16	2,88	50,98	5,76	11,90	4,51
aus Röntgen.	CaSO ₄ · 0,5 H ₂ O					5,21	0,70	35,42	15,95
aus Röntgen.	CaCO ₃								
aus Rechnung	CaCO ₃ (im Komplex)					0,63	0,68		
aus Deriv.	in Struktur geschl. Wasser					1,22	1,31	2,25	8,17
aus Deriv.	haftendes Wasser								
	insgesamt	99,80	100,58	101,34	100,07				

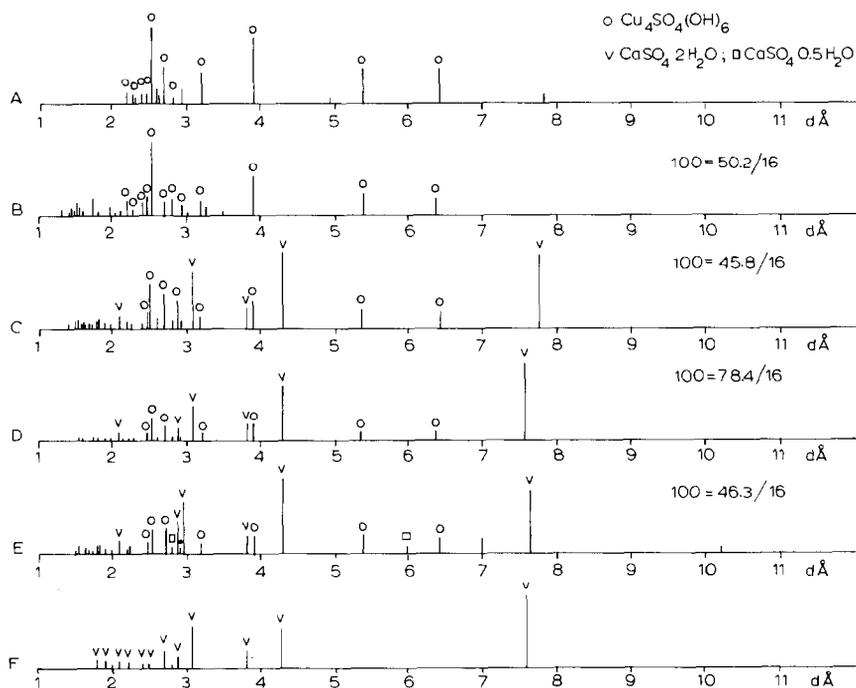
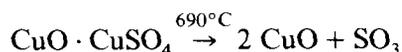
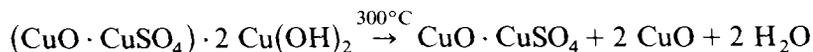
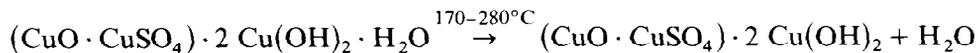


Abb. 1. Die Röntgenogramme der mit der Anwendung der Molverhältnisse von 0,63–0,88 CaO/Cu gewonnenen Produkten. (A) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ASTM/13–398/; (B) 6 NaOH:4 $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (1F); (C) CaO/Cu = 0,63 (4F); (D) CaO/Cu = 0,75 (3F); (E) CaO/Cu = 0,88 (2F); (F) $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ASTM/6–46/.

(a) Die mit der Anwendung der Molverhältnissen von 0,63–0,88 CaO/Cu gewonnenen Produkten enthalten nach der Röntgenanalyse (Abb. 1) als Hauptkomponenten das tribasische Kupfersulfat und das Kalziumsulfat in Form vom Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), oder vom Gips und vom $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$. Diese Produkten sind hinsichtlich ihrer Qualität, mit den Ergebnissen von Fratini und Serra [8] im Einklang.

Zur Bestimmung der Quantität vom tribasischen Kupfersulfat ist die derivatographische Aufnahme anwendbar.

Die thermische Zersetzung der Verbindung lässt sich nach Margulis [20] mit den untenstehenden Gleichungen schreiben.



Die Zersetzungstemperatur kann sich von der Aufheizgeschwindigkeit abhängig verschieben. Neben unseren Versuchsumständen (Abb. 2) ist aus

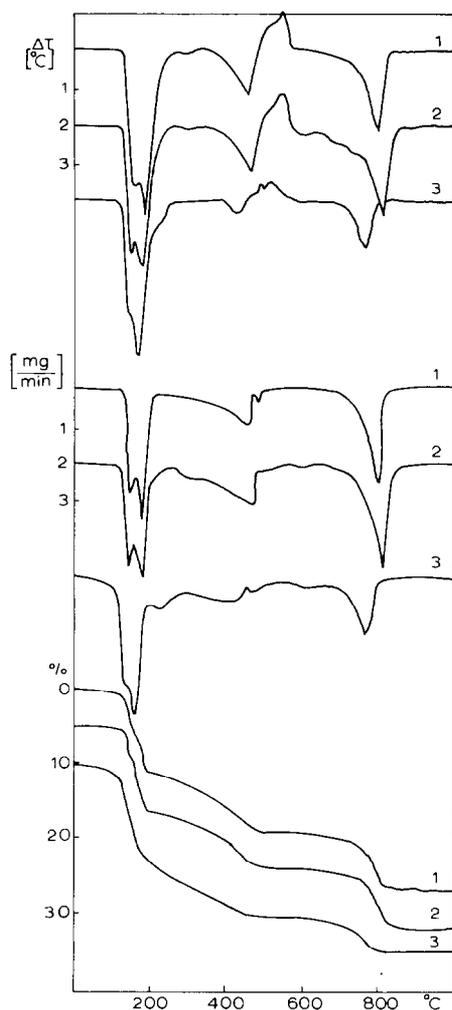


Abb. 2. Die Derivatogramme der mit der Anwendung der Molverhältnisse von 0,63–0,88 CaO/Cu gewonnenen Produkten. (1) CaO/Cu = 0,63; (2) CaO/Cu = 0,75; (3) CaO/Cu = 0,88.

dem etwa bei 700–800°C eintreffenden Gewichtsverlust, der dem SO_3 -Gehalt vom tribasischen Kupfersulfat entspricht, die Menge vom tribasischen Kupfersulfat zu rechnen.

Die Menge des dem tribasischen Kupfersulfatgehalt entsprechenden Kupfers zeigte sich aber weniger, als der gesamte Kupfergehalt des Produktes. Deshalb wurde es von uns vorausgesetzt, dass die Probe noch etwas $\text{Cu}(\text{OH})_2$ enthalten soll, dessen Menge aus dem Unterschied des gesamten Kupfers und der im tribasischen Kupfersulfat gebundenen Kupfermenge berechnet wurde. Die Anwesenheit vom $\text{Cu}(\text{OH})_2$ war röntgenographisch nicht anweisbar, aber neben dem gesamten Kupfergehalt auch die Menge des zwischen den Temperaturen von 200–500°C entfernenden Wassers (Abb. 2)

sprach für die Anwesenheit vom $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Die Richtigkeit unserer Vorstellung ist noch durch die aus dem Kalziumgehalt vom Muster berechnete Menge des Gipses unterstützt, dessen SO_3 -Gehalt genau der bis zum 1000°C entfernenden SO_3 -Menge entspricht.

Es kommt vor, dass die Probe den Gips und das Kalziumsulfat mit einem halben Kristallwasser zusammen enthält. In diesem Falle können wir die Quantität der Form mit zwei Kristallwasser aus dem Kalziumgehalt und aus der über das Derivatogramm (Abb. 2) ablesbaren Wassermenge (das bei den Temperaturen von $140\text{--}180^\circ\text{C}$ entfernende Wasser) mit Hilfe von den zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten bestimmen.

Nach der mit der Bestimmung von der Kalziumsulfatmenge verknüpften Ausweichung erwähnen wir, dass in dem Falle, wenn die zwischen den Temperaturen von 200 und 500°C entfernende Wassermenge auch die aus dem tribasischen Kupfersulfat und aus dem $\text{Cu}(\text{OH})_2$ stammenden Quantität des Wassers übertrifft (Abb. 2), dann wurde noch auch die Anwesenheit des in Struktur geschlossenen Wassers vorausgesetzt. Die Menge dieses Wassers ergab sich aus dem Unterschied der über das Derivatogramm ablesbaren Wassermenge und der in den erwähnten Formen gebundenen Wassermengen.

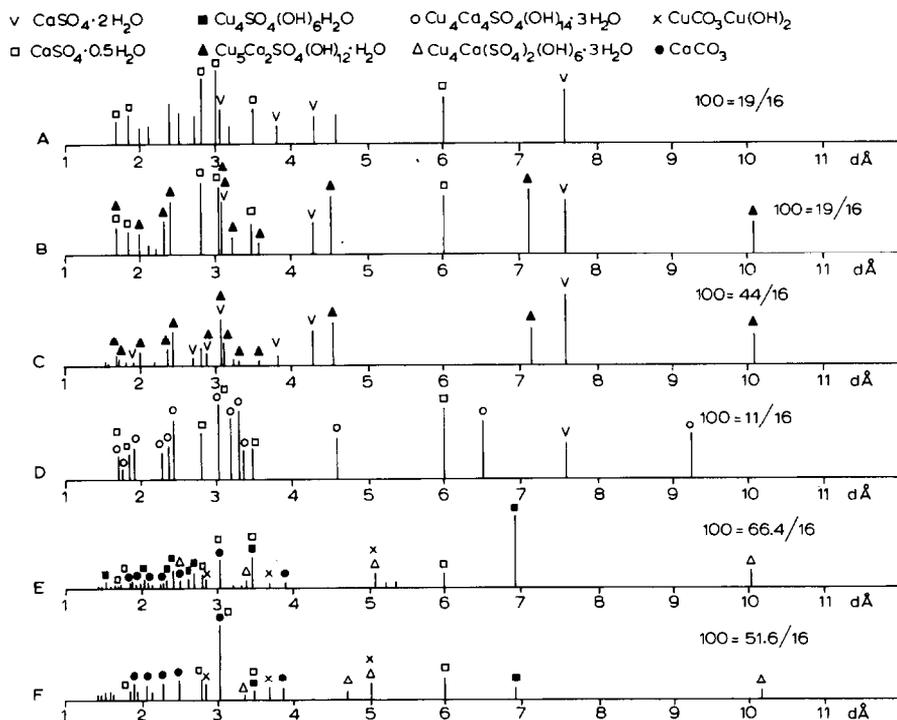


Abb. 3. Die Röntgenogramme der mit der Anwendung der Molverhältnisse von $\text{CaO}/\text{Cu} = 1$ und >1 gewonnenen Produkten. (A): $\text{CaO}/\text{Cu} = 1$ (5F); (B) $\text{CaO}/\text{Cu} = 1,25$ (6F); (C) $\text{CaO}/\text{Cu} = 1,50$ (7F); (D) $\text{CaO}/\text{Cu} = 2,0$ (8F); (E) $\text{CaCO}_3/\text{Cu} = 1,0$ (9F); (F) $\text{CaCO}_3/\text{Cu} = 2,0$ (10F).

Der bis zum 100°C eintretende Gewichtsverlust bedeutete die Quantität des haftenden Wassers, der über das Derivatogramm abgelesen wurde (Abb. 2).

Die Summe der Komponenten entsprach dem Wert von etwa 100% (Tabelle 1).

(b) Das Röntgenogramm (Abb. 3) des bei einem Molverhältnis vom $\text{CaO}/\text{Cu} = 1$ präparierten Produktes (5F) verwies auf die Anwesenheit des Gipses ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) von $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ und des für uns unbekanntes, über eine nicht identifizierbare Linierreihe verfügenden kristallinen Produktes. Obwohl wir im Muster kein tribasisches Kupfersulfat ausweisen konnten, zeigte der im bis zum 1000°C geprüften Muster eintreffenden

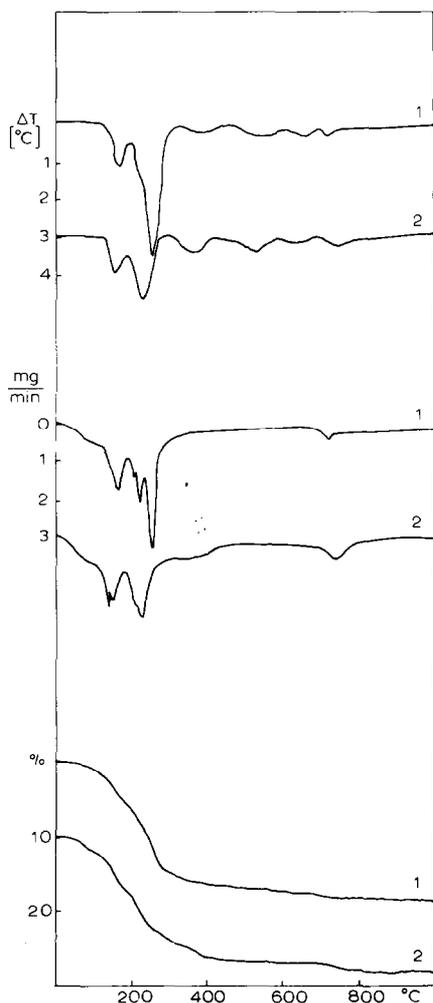


Abb. 4. Die Derivatogramme der mit der Anwendung der Molverhältnisse von $\text{CaO}/\text{Cu} = 1$ und 1,25 gewonnenen Produkten. (1) $\text{CaO}/\text{Cu} = 1,25$; (2) $\text{CaO}/\text{Cu} = 2,0$.

Gewichtsverlust darauf (Tabelle 1, Abb. 4), dass der Stoff jedoch in irgendeiner Form gebundenes tribasisches Kupfersulfat enthält. Auf Grund der letzteren Beobachtung wurde die Zusammensetzung der Probe nach den früher Dargestellten berechnet (Tabelle 1).

Das Benehmen dieses Produktes war auch insofern sonderbar, dass es sich nach längerem Stehen (zwei Monate) bräunte.

Wir hätten in die Struktur des Produktes tiefer hineinsehen mögen. Deshalb wurde es von uns untersucht, ob wir das Muster, welches auch einen Stoff mit einer unbekanntenen Struktur enthält, reproduzieren können. Das Röntgenogramm des bei der Wiederholung vom Präparieren entstandenen Stoffes (Abb. 5; 5F/3) war ähnlich zum ehernen dargelegten (Abb. 5; 5F), aber es war damit nicht vollkommen gleich. Wir fanden zwischen den Derivatogrammen keinen wesentlichen Unterschied.

Danach haben wir das original abgetrennte und zwei Monate lang gelagerte Produkt vom Kalziumsulfat nach der Methode von Magdoff [9] befreit: es wurde 1 g vom Stoff in 1 l Wasser suspendiert, dann liessen wir es sich setzen, die Flüssigkeit wurde nach der Setzung mit Dekantieren entfernt, dann wurde die Aktion zweimal wiederholt. Endlich wurde der Stoff abfiltriert und 8 Stunden lang bei einer Temperatur von 100°C getrocknet. Nach der Röntgenuntersuchung (Abb. 5; 5F/1) enthielt das Muster tri-

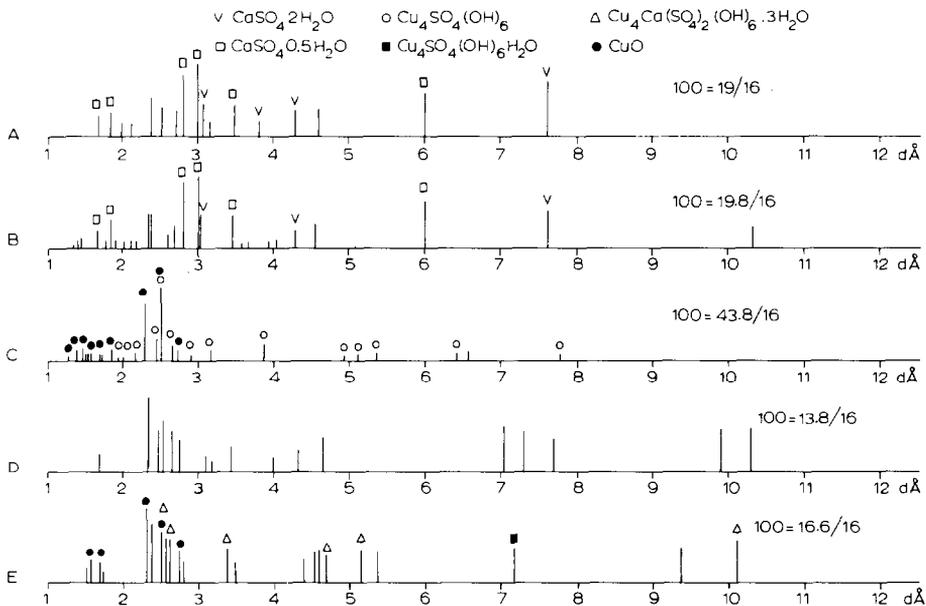


Abb. 5. Die Röntgenogramme des mit der Anwendung des Molverhältnisses von $\text{CaO}/\text{Cu} = 1$ gewonnenen Produktes in verschiedenen Zeitpunkten und nach verschiedenen Behandlungen. (A) $\text{CaO}/\text{Cu} = 1$ (5F); (B) $\text{CaO}/\text{Cu} = 1$ (Wiederholung) (5F/3); (C) Stehen zwei Monate lang und Waschen mit Wasser (5F/1). (D) Waschen mit Wasser nach dem Niederschlag 5F/2; (E) 5F/2 nach einem Stehen von zwei Wochen lang.

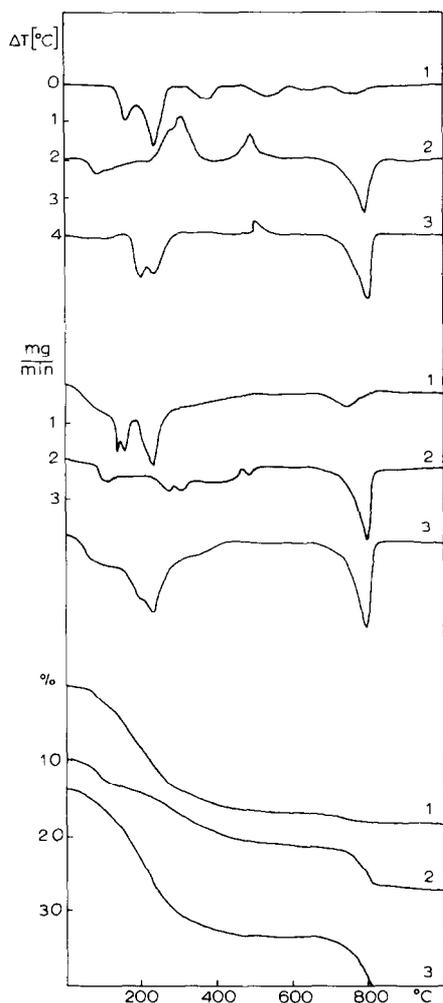


Abb. 6. Die Derivatogramme der mit der Anwendung des Molverhältnisses von $CaO/Cu = 1$ gewonnenen und auf verschiedenen Weisen behandelten Produkten. (1) 5F Niederschlag, Stehen ein Tag lang, Filtrieren, Trocknung; (2) 5F/1 Niederschlag, Stehen ein Tag lang, Filtrieren, Trocknung, Stehen 2 Monaten lang; (3) 5F/2 Niederschlag, Waschen mit 10×11 Wasser, Filtrieren, Trocknung, Stehen zwei Wochen lang.

basisches Kupfersulfat (also war unsere frühere Voraussetzung nicht grundlos) und Kupfer(II)-oxyd. Der tribasische Kupfersulfatgehalt der Probe ist aus dem aus der Zersetzung des tribasischen Kupfersulfates stammenden, etwa bei einer Temperatur von $800^{\circ}C$ eintretenden Gewichtsverlust (SO_3 -Verlieren, Abb. 6) eindeutig zu berechnen (Tabelle 2). Aus der zwischen den Temperaturen von $200-500^{\circ}C$ abgespalteten Menge des Wassers (Abb. 6) wurde der mit den röntgenographischen Untersuchungen nicht nachweisbare Kupfer(II)hydroxydgehalt bestimmt. Aus dem Unterschied des gesamten Kupfergehaltes und des aus den zwei Kupferverbindungen stammenden

TABELLE 2

Die Zusammensetzung des mit der Anwendung des Molverhältnisses von $\text{CaO}/\text{Cu} = 1$ gewonnenen Produktes nach verschiedener Behandlung (Modell-Versuche)

Das Merkzeichen der Muster	5F	5F/3	5F/1	5F/2
Die Weise der Behandlung	Niederschlag, am anderen Tag filtriert	Niederschlag, am anderen Tag filtriert (Reproduzierbarkeit.)	Das Muster von 5F wurde nach einem Stehen von zwei Monaten mit 10×1 l Wasser gewaschen, dann filtriert	Nach dem Niederschlag wurde das Muster mit 10×1 l Wasser gewaschen und filtriert, dann zwei Wochen lang stehen gelassen
$\text{CuO} : \text{CaO} : \text{SO}_3$ (%)	40,40 : 17,29 : 26,28	43,55 : 15,19 : 23,58	83,34 : 0 : 5,96	65,12 : 4,02 : 13,16
$\text{CuO} : \text{CaO} : \text{SO}_3$ Molverhältnis	1,00 : 0,61 : 0,65	1,00 : 0,50 : 0,54	1,00 : 0 : 0,70	1,00 : 0,066 : 0,15
Bis zum 1000°C entfernte Menge von SO_3 (%)	1,22	1,60	5,96	7,43
	%	%	%	%
	mol	mol	mol	mol
aus Rechnung $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	6,93	9,04	1,00	
aus Röntgen $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$			33,64	1,00
aus Röntgen $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$				9,97
aus Röntgen $\text{Cu}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$				0,30 (1)
aus Rechnung $\text{Cu}(\text{OH})_2$	43,57	44,87	32,51	46,00
aus Röntgen CuO			33,18	1,00
aus Röntgen $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	11,90	14,13	4,48	4,70
aus Röntgen $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	35,42	27,92	5,60	1,90 (6,3)
aus Deriv. haftendes Wasser	2,25	4,55	3,19	
insgesamt	100,07	100,51	102,52	101,37
				4,16
				0,23

Kupfergehaltes war die Menge vom CuO zu rechnen (Tabelle 2). Nach der derivatographischen Untersuchung enthielt die Probe auch eine haftende Feuchtigkeit (Tabelle 2). Im Produkt ergab sich das Verhältnis vom Kupfer(II)-oxyd und vom tribasischen Kupfersulfat 5,6 : 1 (Tabelle 2).

Auf Grund dessen lässt sich voraussetzen, dass eine Komplexverbindung mit einer Zusammensetzung von $2 \text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 11 \text{CuO}$ im frisch abgeschlagenen Produkt entsteht, die während des Stehens auf ihre Komponenten zerfällt, und dass das zu frei werdende CuO das Bräunen des Produktes verursacht.

In einem anderen Versuch wurde das Muster unmittelbar nach dem Abschlagen mit 10×1 l Wasser ausgewaschen, abfiltriert und bei einer Temperatur von 100°C getrocknet (5F/2). Das Muster bräunte sich schon während der Trocknung. Sein Röntgenogramm (Abb. 5; 5F/2) ist ziemlich ausdruckslos und verweist auf ein nicht zu kristalliges Produkt. Auf dem Röntgenogramm der zwei Wochen lang gelagerten Probe sind aber die Linien von $\text{Cu}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (welche Verbindung sich eigentlich aus einem Molekül des tribasischen Kupfersulfats und des Gipses zusammensetzte) und vom CuO auffindbar; ausserdem können wir daraus auch auf die Anwesenheit des tribasischen Kupfersulfats mit einem Kristallwasser folgern, und auch noch nicht identifizierbare Linien sind auf dem Röntgenogramm zu sehen.

Da nach der Röntgenanalyse das Muster das Kalziumsulfat in einer selbständigen Form nicht enthielt, konnten wir aus dem Kalziumgehalt die Menge von $\text{Cu}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ berechnen. Der Sulfatgehalt, welcher in dieser Menge anwesend ist, wurde aus dem gesamten Sulfatgehalt des Produktes abgezogen und aus dem Unterschied wurde die Menge des freien tribasischen Kupfersulfates berechnet. Das im Komplex befindliche und das freie tribasische Kupfersulfat gab seinen SO_3 -Gehalt gleicherweise bei einer Temperatur von 800°C ab (Abb. 6). Während der weiteren Berechnungen wurde der in diesen Verbindungen geschlossene Wassergehalt aus der nach dem Derivatogramm zwischen den Temperaturen von 150 – 500°C entfernten Wassermenge abgezogen, und der Unterschied gab eine Möglichkeit auf die Berechnung des Kupfer(II)hydroxydhaltes der Probe. Aus dem Unterschied des gesamten Kupfergehaltes und der in den bisher erwähnten Kupferverbindungen seienden Kupfermenge wurde der Kupferoxydgehalt des Musters berechnet. Die Menge des haftenden Wassers wurde aus dem Derivatogramme abgelesen. Die Ergebnisse der Analyse und der Berechnungen wurden in der Tabelle 2 zusammengefasst. Wir können aus der Tabelle beobachten, dass in diesem Produkt das Molverhältnis vom Kupfer(II)-oxyd und vom tribasischen Kupfersulfat = 6,3 : 1 ist, welches zu dem im vorigen Versuch erhaltenen Molverhältnis nahesteht. Die auf dem Röntgenogramm nicht identifizierbaren Linien stammen, unserer Voraussetzung nach, aus dem noch nicht zerfallenen und aus dem im Teil schon in Zersetzung begriffenen Komplex mit Kupferoxyd.

(c) Auf den Röntgenogrammen der bei der Anwendung der Molverhältnisse von 1,25 und 1,5 CaO/Cu gewonnenen Produkten (Abb. 3) konnten wir, auf Grund der Ergebnisse von Magdoff und seinen Mitarbeitern [9], eine Verbindung mit der Zusammensetzung von $\text{Cu}_5\text{Ca}_2\text{SO}_4(\text{OH})_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Gips und $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ (das letztere wurde nur im Falle des Verhältnisses von 1,25 Ca/Cu gefunden) identifizieren (Tabelle 1).

Der neben einem Molverhältnisse von 1,5 CaO/Cu entstandene Produkt hatte auch auf Grund der derivatographischen und der Elementaranalyse (Abb. 4 und 7, Tabelle 1) eine einfachere Zusammensetzung, als der andere.

Die Berechnungen, die auf die Feststellung der quantitativen Zusammensetzung Bezug haben, wurden nach dem nächsten Gang durchgeführt:

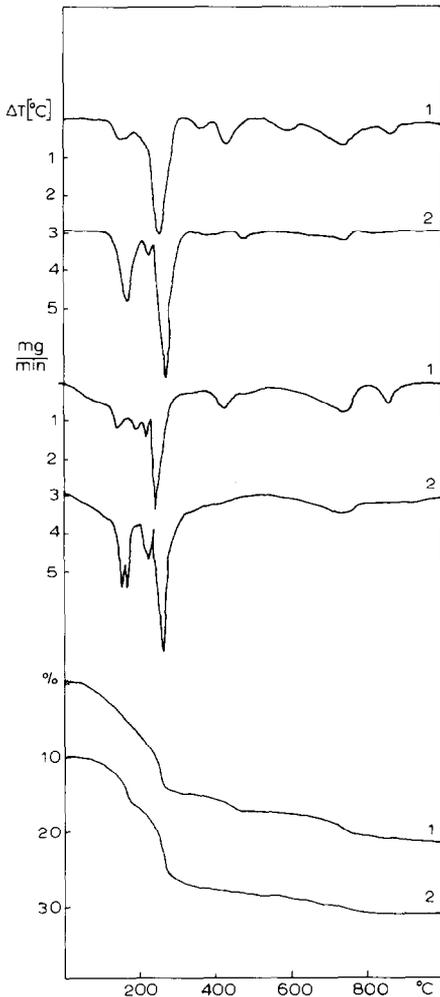


Abb. 7. Die Derivatogramme der mit der Anwendung der Molverhältnisse von CaO/Cu = 1,5 und 2,0 gewonnenen Produkten. (1) CaO/Cu = 2; (2) CaO/Cu = 1,5.

Aus dem Kupfergehalt wurde die Menge von $\text{Cu}_5\text{Ca}_2\text{SO}_4(\text{OH})_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf stöchiometrischen Grund berechnet. Danach zogen wir den der Menge der Komplexverbindung entsprechenden Kalziumgehalt aus dem gesamten Kalziumgehalt aus, und aus dem Unterschied wurde die Menge von $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ festgestellt.

Im Falle der einfacheren Zusammensetzung, der aus der so berechneten Menge der Komponenten stammende Sulfatgehalt stimmte sehr gut mit dem gesamten Sulfatgehalt des Musters und die Menge des Gipswassers mit dem in den derivatographischen Stufen bei den Temperaturen von 160–180°C eintreffenden Gewichtsverlust (Abb. 7) überein.

Wenn auch noch die über das Derivatogramm ablesebare haftende Feuchtigkeit in Betracht genommen wurde gab die Summe der Komponenten praktisch 100% aus (Tabelle 1).

So wurde es möglich, auch die thermischen Eigenschaften der Verbindung von $\text{Cu}_5\text{Ca}_2\text{SO}_4(\text{OH})_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ kennenzulernen, das eigentlich neben dem Gips allein im System stand.

Wir wissen über den Gips, dass er sein Wasser zwischen den Temperaturen von 100 und 200°C einer doppelten endothermen Spitze verliert und danach wird es sich bis zu einer Temperatur von 1000°C auf seine Komponenten nicht mehr weiter zersetzen [21]. Bis zum 1000°C konnten wir keinen SO_3 -Verlust auszeigen, so stammen alle Stufen über einer Temperatur von 200°C vom Wasser der Verbindung von $\text{Cu}_5\text{Ca}_2\text{SO}_4(\text{OH})_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 7); und zwar entspricht die Stufe bei 230°C dem Verlust eines Moleküls vom Kristallwasser, bei 260°C werden 4 Moleküle Wasser abspalten. Im System spielt sich bei einer Temperatur von 480°C eine mit der Gewichtsänderung nicht verbundene Strukturumwandlung ab. Die Berechnung war nicht so einfach die Zusammensetzung des bei einem Ausgangsmolverhältnisse von 1,25 CaO/Cu entstehenden Niederschlages betreffend. Wenn bei diesem Produkt das gesamte Kupfer dem Produkt von $\text{Cu}_5\text{Ca}_2\text{SO}_4(\text{OH})_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zugeschrieben wurde, dann ergab sich die Sulfatmenge, welche ausser dieser Verbindung blieb, viel mehr, als diejenige, die der in der Kalziumsulfatform gebundenen Kalziummenge entsprach; das heisst das Molverhältnis von $\text{SO}_4 : \text{Ca}$, das ausser dem Komplex blieb, war grösser als ein. Daraus folgte es, dass das gesamte Kupfer nicht dem aufgeschriebenen Kupferkomplex sich zuordnen lässt.

In der Kenntnis des gesamten Sulfat- und Kalziumgehaltes haben wir deshalb zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten aufgeschrieben: in dem einen wurde der Sulfatgehalt vom CaSO_4 mit 'x', und der Sulfatgehalt der Komplexverbindung mit 'y' bezeichnet, im anderen haben wir den Kalziumgehalt des Kalziumsulfates, den stöchiometrischen Molverhältnissen entsprechend mit $0,417x$, und den Kalziumgehalt der Komplexverbindung mit $0,834y$ bezeichnet. Da diese zwei Verbindungen das gesamte Kalzium und das gesamte Sulfat enthielten, sollte die Summe der in der Komponenten seienden Sulfat- und Kalziummengen mit dem gesamten Sulfat- bzw.

Kalziumgehalt des Musters übereinstimmen. In der Kenntnis der zu den einzigen Verbindungen ordnebaren Kalzium- und Sulfatmengen war die Menge der Komplexverbindung und die Menge des Kalziumsulfates zu berechnen (Tabelle 1).

Nachdem wir die Mengen der Komplexverbindung und des Kalziumsulfates aus zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten erfahren haben, wurde der Gips- und $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ -Gehalt der Probe aus dem über das Derivatogramm ablesbaren Wasserverlust (170°C , Abb. 4) und aus dem im Kalziumsulfat seienden, schon bekannten Kalziumgehalt, mit zwei neueren Gleichungen mit zwei Unbekannten berechnet.

Das durch das Komplex nicht abgebundene Kupfer wurde der Verbindung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zugeschrieben, die ihren Wassergehalt, der derivatographischen Untersuchung nach, zwischen den Temperaturen von $200\text{--}300^\circ\text{C}$ verliert. Ausserdem sind alle die auf den Wasserverlust der Komplexverbindung charakteristischen Stufen auf dem Derivatogramm zu finden (Abb. 4).

Die Quantität des haftenden Wassers lässt sich über das Derivatogramm ablesen.

Die auf die Qualität und auf die Quantität beziehenden Angaben des Produktes sind zusammenfassend in der Tabelle 1 gegeben.

(d) Das bei der Anwendung des Molverhältnisses von 2 Ca/Cu entstandene feste Produkt enthielt, dem auf Grund der Ergebnisse von Magdoff und seinen Mitarbeitern [8] identifizierten Röntgenogramm nach, eine Verbindung von $\text{Cu}_4\text{Ca}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{14} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, den Gips und das $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ (Abb. 3). Die Berechnung der Zusammensetzung wurde, dem zuletzt abgeschriebenen Gange nach, durchgeführt, deren Ergebnisse in der Tabelle 1 zu sehen sind.

Auf der Abb. 7 lässt sich der Wasserverlust der Komplexverbindung von $\text{Cu}_4\text{Ca}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{14} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ verfolgen: bei der Temperatur von 200°C entfernen 2 Moleküle, in der Spitze bei 220°C 1 Molekül Kristallwasser, bei 260°C 4 Moleküle Wasser, bei 750°C 2,5 Moleküle Wasser und bei 860°C 0,5 Molekül Wasser aus der Verbindung. Das $\text{Cu}(\text{OH})_2$ wird sein Wasser in diesem System bei einer Temperatur von 420°C verlieren. (Voraussetzbar können die Bindumstände des Kupfer(II)oxyds und des Wassers auch verschieden sein.) Wir bemerken bis zum 100°C die Entfernung des haftenden Wassers, und beim 145°C die Entfernung des Kristallwassers vom CaSO_4 .

(e) Wenn die quantitative Zusammensetzung der bei der Versetzung der Kalziumkarbonatsuspension und der Kupfersulfatlösung entstandenen Niederschläge untersucht wird, ist es festzustellen, dass auch diese zwei Komponenten miteinander reagieren, und ein Produkt mit einer sehr verwickelten Zusammensetzung entsteht als das Ergebnis der Reaktion. Der Röntgenanalyse nach (Abb. 3), gibt es im Systeme $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ und eine

noch über eine nicht identifizierbare Linierreihe verfügende Verbindung, ausserdem, im Falle der untersuchten Zusammensetzungen auch unreaktiertes CaCO_3 . Da das System sehr verwickelt ist, deshalb sind auch unsere auf die quantitative Zusammensetzung bekommenen Ergebnisse nur approximativ zu betrachten.

Die auf die quantitative Zusammensetzung bezüglichen Berechnungen wurden nach dem nächsten Gang durchgeführt: Da kein SO_3 -Verlust in den bis zum 1000°C geglühten Proben auftritt (Tabelle 1), deshalb ist die in den thermischen Stufen mit $780\text{--}830^\circ\text{C}$ erfolgende Gewichtsverminderung (Abb. 8) dem aus der Zersetzung vom CaCO_3 stammenden CO_2 -Verlust zuzu-

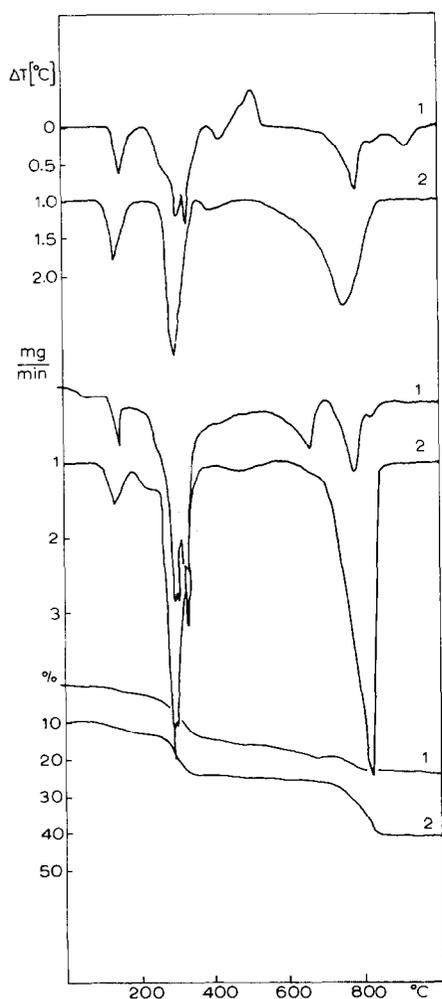


Abb. 8. Die Derivatogramme der mit der Anwendung der Molverhältnisse von $\text{CaCO}_3/\text{Cu} = 1,0$ und $2,0$ gewonnenen Produkten. (1) $\text{CaCO}_3/\text{Cu} = 1$; (2) $\text{CaCO}_3/\text{Cu} = 2$.

schreiben. Aus dieser Gewichtsverminderung wurde die Menge vom unreaktierten CaCO_3 berechnet. (Das bei der Zersetzung vom tribasischen Kupfersulfat entstandene SO_3 reagierte wahrscheinlich mit dem aus der Zersetzung vom CaCO_3 entstandenen CaO ; so entstand CaSO_4 , das bis zum 1000°C stabil ist. Deshalb konnten wir den SO_3 -Verlust in den bis zum 1000°C aufgeheizten Mustern nicht bemerken.)

Der gesamte Kupfergehalt wurde als das in der Verbindung von $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ seiende Kupfer aufgefasst, dessen ein Teil ein Kalziumkomplex mit dem Gips bildet. So wurde die Menge der Summe vom freien, und in der Komplexform seienden $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus dem gesamten Kupfergehalt der Produkte berechnet. (Die Rechnung ist nicht vollkommen korrekt, ja wissen wir aus der Röntgenuntersuchung, dass die Muster auch eine Verbindung von $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ enthalten, deren Menge als vernachlässigbar genommen wurde.)

Der zum $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gehörige Sulfatgehalt wurde aus dem gesamten Sulfatgehalt des Musters abgezogen, und der Rest wurde zum gesamten (frei und im Komplex seienden) Kalziumsulfatgehalt geordnet. Daraus wurde der in den Kalziumsulfaten seiende Kalziumgehalt berechnet, der sich weniger ergab, als der gesamte Kalziumgehalt des Systems.

Voraussetzend, dass auch der im Komplex seiende Gips sein Wasser bei $160\text{--}170^\circ\text{C}$ abgibt (Abb. 8), wurde die Menge vom $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ und des ins Komplex bebaut werdenden Gipses, mit der Aufschreibung der zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten (in der Kenntnis vom im CaSO_4 seienden Ca und H_2O), berechnet.

Die Menge vom $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das mit dem Gips in einem stöchiometrischen Verhältnis ist, wurde aus der gesamten Menge vom $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ abgezogen, so wurde der in frei seiende Gehalt des tribasischen Kupfersulfates mit einem Kristallwasser bekommen. Die Summe des Gipses und von $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das mit dem Gips in einer stöchiometrischen Menge ist, entsprach doch der Menge des Komplexes.

Aus der Berechnung hat sich auch es herausgestellt, dass die Menge von im unreaktierten CaCO_3 seienden CO_2 den gesamten CO_2 -Gehalt des Systems nicht ausmacht (Tabelle 1). Das Verhältnis vom im Überschuss gebliebenen CO_2 und vom Ca entsprach approximativ einem Molverhältnis von 1 : 1. Es scheint aus diesem so, dass auch die Kalziumkarbonatmenge einen solchen Teil hat, der in einem Komplex gebunden ist. Von einer solchen Verbindung können die auf dem Röntgenogramme nicht identifizierbaren Linien stammen. Der gesamte CO_2 -Gehalt der untersuchten Muster, der auf dem Weg der stöchiometrischen Berechnung bekommen wurde, war ein wenig kleiner (9,18 bzw. 20,42%), als die gemessenen Werte (11, bzw. 22,07%) (Tabelle 1). Das ist dem Fehler der Rechnung und der Messung gleichmässig zuzuschreiben.

Zusammenfassend die Ergebnisse unserer Arbeit, die sich mit der Analyse der Bordeaux-Mischung beschäftigen:

(1) Wir bekamen, ausser der aus der Literatur schon im Teil bekannten auf die Qualität bezüglichen Feststellungen, einen quantitativen Aufschluss, über die Zusammensetzung der Produkten, welche bei der in den verschiedenen Molverhältnissen vorkommenden Versetzung der Grundkomponenten entstanden.

(2) Die Zusammensetzung der unbekanntnen Phase, welche bei der Versetzung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und von CaO in einem Molverhältnis von 1:1 entstand, wurde mit der Benützung der Angaben der qualitativen und quantitativen Analyse berechnet, worauf wir bisher keinen Hinweis in der Literatur hatten.

(3) Es wurde von uns festgestellt, dass nicht nur die Kalkmilch, aber auch das CaCO_3 , welches eventuell als eine Verunreinigung vom Ca(OH)_2 gegenwärtig ist, mit der untersuchten Kupfersulfatlösung ins Reaktion tritt.

(4) Unsere mit der Anwendung der verschiedenen analitischen Methoden bekommenen Ergebnisse sind in den Tabellen zusammengefasst, aus denen wir die Folgerung abziehen können, dass die Produkte mit nahe gleichem Kupfergehalt Niederschläge mit ganz verschiedener Zusammensetzung und verschiedener Struktur enthalten können, also für die charakterisierung der Bordeaux-Brühe ist die ausschliessliche Angabe des Kupfergehaltes auf keinen Fall genügend.

Die Zusammensetzung der Produkte darf man nicht nach einer einzigen bestimmten Schablone rechnen. Die durch die Röntgen- und derivatographischen Untersuchungen gegebenen Ergebnisse haben den Gang der Berechnungen festgesetzt.

(5) Unsere mit der thermischen Analyse verknüpften Kenntnisse erweitern sich, da wir die thermischen Eigenschaften der Komplexverbindungen vom $\text{Cu}_5\text{Ca}_2\text{SO}_4(\text{OH})_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und von $\text{Cu}_4\text{Ca}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{14} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ kennengelernt haben.

ANERKENNUNGEN

Die Arbeit wurde vom Auftrage des Unternehmens für Chemische Industrie Peremarton durchgeführt.

Ich sprechemeinen Dank der Frau Mária Vajda für die Durchführung der chemischen Analyse aus.

LITERATUR

- 1 S. Terényi, G.-Y. Jozepovits und G.-Y. Matolesy, Növényvédelmi kémia, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1967.
- 2 A. Millardet und U. Gayon, J. Agric. Prat., 49 (1885) 707.
- 3 G. Narayan, Proc. Indian. Acad. Sci., Sect. A, 29 (1949) 367.

- 4 S.U. Pickering, *J. Chem. Soc.*, 91 (1907) 1988.
- 5 H. Martin, *Ann. Appl. Biol.*, 19 (1932) 98.
- 6 O. Binder, *Ann. Chim. (Paris)*, 5 (1936) 337.
- 7 A. Baroni und C.B. Marini Bettolo, *Chim. Ind. (Milan)*, 23 (1941) 429.
- 8 N. Fratini und M. Serra, *Ann. Chim. (Rome)*, 46 (1956) 1030.
- 9 B.S. Magdoff, H.P. Burchfield und J. Schechtman, *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 19 (1958) 267.
- 10 H. Sato, *Nippon Nogei Kagaku Kaishi*, 35 (1961) 553.
- 11 H.M. Bhavnagary, *Indian J. Chem.*, 14A (1976) 527.
- 12 Official methods of analysis of the AOAC, 13th edn., AOAC, Washington, DC, 1980, p. 80.
- 13 CIPAC Handbook Vol. I, Analysis of technical and formulated pesticides, Collaborative International Pesticides Analytical Council Ltd., Cambridge, 1970.
- 14 F.S. Rasero, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 64 (1981) 75.
- 15 Növényvédőszer hatóanyagok és készítmények vizsgálati módszerei, MÉM Növényvédelmi és Agrokémiai Központ, Budapest, 1980.
- 16 L. Erdey, *A kémiai analízis sulyszerinti módszerei. II.III.* Akadémiai Kiadó, Budapest, 1960.
- 17 Powder diffraction file, Inorganic compounds, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania, 1975.
- 18 F. Paulik, J. Paulik und L. Erdey, *Z. Anal. Chem.*, 160 (1958) 241.
- 19 J. Paulik und F. Paulik, *Period. Polytech., Chem. Eng.*, 14 (1970) 141.
- 20 E.V. Marculis, *Zh. Neorgan. Khim.*, 7 (1962) 1811.
- 21 V.M. Földváriné, *A differenciális termikus elemzés szerepe az ásványtanban és a földtani nyersanyagkutatásban*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1958.