

abgekühlte Rohtellur wird mit concentrirter Schwefelsäure (von der Dichte 1,845) behandelt. Das Tellur löst sich darin mit purpurrother Farbe auf, auch ein Theil der anderen Bestandtheile, wie Kupfer u. dgl. wird aufgenommen, während im Rückstande zum grössten Theile Bleisulfat, Gyps u. dgl. mit eingeschlossenem Tellur zurückbleibt. Die Schwefelsäure wird 48 Stunden unter öfterem Umrühren einwirken, hierauf klar absitzen gelassen, die klare Flüssigkeit in ein anderes Gefäss abgezogen, bedeckt, durch einige Zeit sich selbst überlassen und abermals von dem sich etwa gebildeten Bodensatze abgezogen.

Die schön purpurrothe Lösung wird nun unter ununterbrochenem Umrühren in ein grösseres Gefäss, mit kaltem Wasser gefüllt, in dünnem Strahle gegossen. Das Tellur fällt in intensiv schwarzen Flocken aus, während das Kupfer u. s. w. als Salz in Lösung bleibt. Das ausgeschiedene Tellur bringt man auf ein Filter und wäscht so lange mit heissem Wasser, bis keine Schwefelsäure-Reaction mehr eintritt.

Der Rückstand als auch das Filtrat enthalten noch Tellur (und zwar letzteres um so mehr, je höher die Temperatur beim Lösen oder beim Verdünnen mit Wasser war), und beide können vereinigt nach der ersten Methode aufgearbeitet werden; zuvor ist es gut, die Schwefelsäure zu entfernen.

Wien, am 28. Februar 1888.

Laboratorium Prof. Dr. J. Pohl.

## Über eine Vorrichtung zum Filtriren.

Von

Dr. R. Hirsch.

In den Berichten d. deutsch. chem. Ges. 1886, S. 918 beschreibt O. N. Witt eine

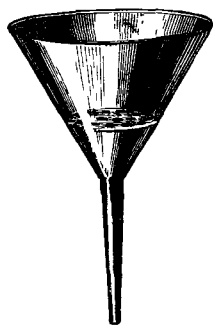


Fig. 45.

Vorrichtung zum Filtriren, bestehend aus einer vielfach durchlocherten Platte aus Glas, Metall oder Porzellan, welche in einen Trichter eingesetzt, durch ein kleines Filterscheibchen geschlossen und durch ein grösseres gegen den Trichter gedichtet wird.

Dieser Apparat (Fig. 45), welcher in Tausenden von Exemplaren, zumal in Fabriklaboratorien, verbreitet ist, zeigt häufig den Fehler, nicht völlig dicht zu schliessen, so dass das Filtrat, namentlich im Anfang des Saugens, trübe ist.

Um dieses zu vermeiden, habe ich Porzellantrichter anfertigen lassen, in welche die Filterplatte fest eingesetzt ist. Zum Dichten wird dann nur eine Filterscheibe benutzt, und der Trichter kann entleert und wieder gefüllt werden, ohne dass die Platte sich verrückt und dadurch undicht wird.

Der Apparat wird in bester Ausführung von der Firma Max Kaehler & Martini, Berlin W, Wilhelmstr. 50 angefertigt.

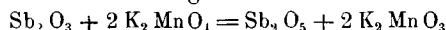
Huddersfield, 3. März 1888.

## Neue maassanalytische Bestimmung von Antimonoxydverbindungen und Arsenigesäure.

Von

Dr. Adolf Jolles.

1. Antimonoxydverbindungen. Unter den mannigfachen, in der Literatur verzeichneten Bestimmungen von Antimonoxydverbindungen hat sich nur die jodometrische, d. i. die Oxydation des Antimonoxys in alkalischer Lösung durch Jod zu behaupten vermocht. Die Alkalität der Flüssigkeit ist von wesentlichstem Einflusse für die vollständige Oxydation des Antimonoxys, worauf bereits Mohr (Titrimethode S. 240) bei Besprechung der Unregelmässigkeiten, welche Streng's und Kessler's Methoden (Poggend. Ann. 118 S. 17) im Gefolge haben, hinwies, indem er die Behauptung aufstellte: „Wenn der zu oxydirende Körper in eine Säure übergeht, so muss die Einwirkung in alkalischer Flüssigkeit geschehen; wenn der zu oxydirende Körper in ein Oxyd übergeht, so muss die Einwirkung in saurer Flüssigkeit geschehen“. Ich habe diesen Mohr'schen Satz bei meiner Methode, welche auf dem Principe beruht, dass Antimonoxyd von einer alkalischen Kaliummanganatlösung ( $K_2 Mn O_4$ ) vollständig zu Antimonsäure gemäss der Gleichung:



oxydirt wird, bestätigt gefunden. Auf die Bedeutung des Kaliummanganats als Oxydationsmittel habe ich bereits hingewiesen (Repert. 1887), und möchte ich hier nur bemerken, dass die Erscheinungen der vollendeten Oxydation so leicht zu erkennen sind, dass man bei einiger Übung nicht über einen Tropfen der zuzusetzenden Flüssigkeit im Ungewissen ist. Den glatten Verlauf der Reaction hat meine Methode mit der jodometrischen gemein, aber in einem Punkte möchte man ihr einen Vorzug vor der jodometrischen zusprechen, nämlich in der

schnellen und leicht auszuführenden Titerstellung. — Der Vorgang der Titration vermittelt der alkalischen Kaliummanganatlösung ist folgender:

Zu einer abgemessenen Menge der alkalischen Manganatlösung setzt man unter Umschütteln die auf ihren Gehalt an Antimonoxyd zu prüfende Lösung so lange hinzu, bis die grüne Farbe in eine klare gelblich-braune übergegangen ist. Es bildet sich hierbei vermuthlich eine lösliche Doppelverbindung, welche sich aber je nach der Concentration der Flüssigkeiten nach mehr oder weniger kurzer Zeit zersetzt, wobei sich  $\text{MnO}_2$  abscheidet und antimonsaures Kali in Lösung bleibt. Der Punkt, wo die vollständige Oxydation der Antimonoxydverbindung eingetreten, wo also die grüne Farbe der Lösung in die gelblich-braune übergegangen ist, tritt scharf hervor. Sollten sich jedoch anfänglich Zweifel betreff des Endpunktes der Titration einstellen, dann genügt es, einen Tropfen der Flüssigkeit auf der Porzellanplatte des Gestells mit einem Tropfen Salpetersäure zusammenzubringen. Eine röthliche Färbung, herrührend von der Bildung der Übermangansäure, würde eine etwaige Anwesenheit von Kaliummanganat andeuten; es bedürfte in diesem Falle noch eines geringen Zusatzes der zu prüfenden Antimonoxydverbindung, um die Endreaction herbeizuführen. Auch hat man in der Filtration des sich absetzenden Niederschlages durch Asbest einen Anhaltepunkt für die richtige Beurtheilung der Titration, indem das sonst farblos erscheinende Filtrat einen grünen Schimmer zeigt. Diese angeführten Vorsichtsmassregeln erweisen sich jedoch thatsächlich bei der Schärfe des Überganges der grünen Lösung in die gelblich-braune als überflüssig. — Aus der Anzahl der cc, welche bis zur Endreaction auf die abgemessene Menge der alkalischen Manganatlösung von bekanntem Titer verbraucht worden sind, lässt sich genau der Gehalt der Lösung an Antimonoxydverbindungen feststellen. — Als Titersubstanz für die Kaliummanganatlösung benütze ich Brechweinstein, ein leicht rein zu erhaltendes und gut abwägbares Salz. Der chemische Vorgang ist folgender:

$2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K Sb O} + \frac{1}{2}\text{aq}) + 2\text{KHO} + 2\text{K}_2\text{MnO}_4 = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 2(\text{C}_4\text{O}_6\text{K}_2\text{O}_4) + 2\text{K}_2\text{MnO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{aq}.$   
Das Kaliummanganit zerfällt dann weiter unter Bildung von Kali und  $\text{MnO}_2$ .

Man wägt sich 10 g von dem am besten durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhaltenen reinen Brechweinstein ab, löst die abgewogene Menge unter gelinder Erwärmung in dest. Wasser, lässt abkühlen und füllt

auf 1 l auf. Jeder cc dieser leicht hergestellten Lösung entspricht 0,01 g Brechweinstein oder 0,0043712 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Die ein für alle Mal eingestellte Brechweinsteinlösung ist nun gewissermaassen die Grundlage, auf der sich meine Methode aufbaut, indem sie in wenigen Minuten die Titerstellung jeder empirisch dargestellten Kaliummanganatlösung gestattet. Letztere erhält man in der Weise, dass man 4 bis 5 g  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  in etwa 8 bis 10 g KHO löst und zwar nicht im Literkolben selbst, weil man bei der tiefen Färbung der Flüssigkeit nicht erkennen kann, ob alles Salz gelöst ist, sondern in einem Becherglase mit gutem Ausgusse. Die klare grüne Lösung wird dann vorsichtig in einen Literkolben gebracht und bis zur Marke aufgefüllt. Behufs Feststellung des Titers werden genau 5 oder 10 cc der Manganatlösung in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen gebracht und von obiger eingestellten Brechweinsteinlösung unter Schütteln des Gefässes so lange zugesetzt, bis die grüne Farbe in die klare gelblich-braune übergegangen ist. Gesetzt, man habe auf 10 cc der Manganatlösung 4,4 cc obiger Brechweinsteinlösung bis zur Endreaction verbraucht, so entspricht — da 1 Mol. Brechweinstein äquivalent ist 1 Mol.  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  — 1 cc der Manganatlösung 0,044 g Brechweinstein = 0,0019233 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Vermöge dieser auf Brechweinstein eingestellten Lösung von bekanntem Titer bestimmt man nun die auf ihren Gehalt an Antimonoxyd festzustellenden Verbindungen. Man bringt zu diesem Zwecke etwa 1 g der Antimonoxyd enthaltenden Substanz, vorausgesetzt, dass keine organischen Stoffe, keine schweren Metalloxyde oder andere die Reactionen störende Substanzen zugegen sind, in ein 200 cc-Kölbchen, löst die Probe in Wasser oder, wenn sie sich darin nicht lösen sollte, in Salzsäure und füllt bis zur Marke auf. In letzterem Falle fügt man, um einer Ausscheidung von basischem Salze vorzubeugen, zuvor etwas Weinsäure hinzu. Man bringt alsdann 5 oder 10 cc von der in einer Bürette enthaltenen Kaliummanganatlösung in ein Becherglas und setzt von der in einer Bürette enthaltenen Antimonoxydverbindung solange unter Umschütteln hinzu, bis die klare gelblich-braune Farbe zum Vorschein gekommen ist. Selbstverständlich ist darauf zu achten, dass der Kaligehalt der abgemessenen cc der Manganatlösung grösser ist, als der etwaige Salzsäuregehalt der zugefügten cc der zu prüfenden Lösung. Der Process verläuft bei verschiedenem Verdünnungszustand der Antimonlösung gleichmässig. Sobald der Endpunkt erreicht ist,

liest man den Stand der Bürette ab und erfährt so die Beziehung der titrirten Flüssigkeiten. Hat man beispielsweise auf 10 cc der Manganatlösung 4,0 cc von der zu bestimmenden Antimonoxylösung bis zur Endreaction zugesetzt, dann sind in den 4 cc 0,019233 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , demnach in 200 cc — entsprechend 0,965 g Substanz — 0,9616 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  d. h. 99,65 Proc. Antimonoxyd enthalten.

Es erübrigt sich nur noch betreff der Kaliummanganatlösung hinzuzufügen, dass für den Fall der längeren Aufbewahrung die Lösung eine sehr sorgfältige Behandlung erfordert. Die Manganatlösung verträgt wie die Permanganatlösung keine Berührung mit organischen Stoffen, ohne zersetzt zu werden, sie erleidet ferner infolge des Einflusses der Kohlensäure der Luft leicht eine Zersetzung, so dass sich die Lösung nur bei gutem geeigneten Verschlusse und genügender Alkalität aufbewahren lässt. Erwägt man jedoch, dass der Genauigkeit wegen doch vor dem jedesmaligem Gebrauche eine Titerprüfung erforderlich ist, so wird man meinen Vorschlag, sich die entsprechende Manganatlösung stets frisch darzustellen, gerechtfertigt finden, zumal als die Darstellung und Einstellung in wenigen Minuten ausgeführt ist und aus letzterem Grunde die Methode einen nicht zu unterschätzenden Vorzug vor der jodometrischen Bestimmung besitzt. — Ich gebe einige Analysen als Beweis für die Genauigkeit der Methode:

1. Zur Titerstellung wurden 10 g rein. Brechw. auf 1 l aufgefüllt.

10 cc einer frisch dargestellten  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ -Lösung verbrauchten 2,2 cc obiger Brechweinsteinlösung, folglich ist

$$1 \text{ cc } \text{K}_2\text{MnO}_4 = 0,0022 \text{ g Brechw.} = 0,0009616 \text{ g } \text{Sb}_2\text{O}_3.$$

Zur Ausführung des Versuches wurden 0,1064 g chem. rein. Brechw. in einem 50 cc-Kölbchen gelöst und bis zur Marke aufgefüllt.

| Manganatlös. | Brechw.-lös. | ber. Antimonoxyd |         | Brechweinst. |
|--------------|--------------|------------------|---------|--------------|
| a) 15 cc     | 15,45 cc     | 43,8 Proc.       | entspr. | 100,3 Proc.  |
| b) 10 -      | 10,3         | 43,8             | -       | 100,2 -      |
| c) 10 -      | 10,3         | 43,8             | -       | 100,2 -      |
| d) 5 -       | 5,15         | 43,8             | -       | 100,2 -      |

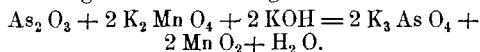
2. Eine hergestellte Mischung von Antimonoxyd und Chlorkalium im Verhältniss von 19:81 wurde mittels obiger Kaliummanganatlösung titrimetrisch bestimmt.

Zu diesem Zwecke wurden 0,5 g Substanz in einem 50 cc-Kölbchen aufgelöst und bis zur Marke aufgefüllt.

| 1 cc $\text{K}_2\text{MnO}_4 = 0,000917 \text{ g } \text{Sb}_2\text{O}_3$ . |                    |
|---|--------------------|
| Manganatl.  | ber. Antimonoxyd   |
| a) 10 cc  | 4,6 cc 19,33 Proc. |
| b) 10 -   | 4,6 - 19,33 -      |

Arsenigsäure. Die Arsenigsäure, welche sonst eine schwache Verwandtschaft zu Sauerstoff hat, wird — wie das Antimonoxyd — durch mangansaures Kalium in alkalischer

Lösung leicht und vollständig in Arsen-säure verwandelt. Der Vorgang wird unterstützt 1. durch das Bestreben des Kaliummanganats, sich unter Abgabe von Sauerstoff und endlicher Bildung von  $\text{MnO}_2$  zu zersetzen; 2. durch die Verwandtschaft des Alkalis zu der sich bildenden Arsen-säure, wodurch die Arsenigsäure veranlasst wird, den vom Kaliummanganat ausgeschiedenen Sauerstoff aufzunehmen. Der chemische Vorgang verläuft nach folgender Gleichung:



Das Princip der titrimetrischen Bestimmung der Arsenigsäure ist dasselbe, welches dem Antimonoxyd-Verfahren zu Grunde liegt. Man setzt zu einer abgemessenen Menge einer alkalischen Kaliummanganatlösung die auf ihren Gehalt an  $\text{As}_2\text{O}_3$  zu prüfende Lösung so lange unter Umschütteln hinzu, bis die grüne Farbe in die klare gelblichbraune übergegangen ist. Auch hier bildet sich vermuthlich zunächst eine lösliche Doppelverbindung, deren Zersetzung um so schneller erfolgt, je concentrirter die Lösungen und je grösser die Alkalität der Flüssigkeit ist. Bei sehr verdünnten Lösungen können 10 bis 15 Minuten vergehen, bis die Zersetzung der Lösung unter Abscheidung von  $\text{MnO}_2$  vor sich geht.

Man hat demnach auch hier ausser in der oben angeführten Tüpfelreaction mit verd. Salpetersäure auch in der Filtration des Niederschlages durch Asbest einen Anhaltspunkt für die richtige Beurtheilung der Titration, indem das sonst klare Filtrat weder einen grünen Schimmer zeigen, noch nach Zusatz eines Tropfens der Manganatlösung die grüne Färbung verschwinden lassen darf. Als Titer-substanz für die Kaliummanganatlösung benutzt man eine Brechweinsteinlösung von bestimmtem Gehalte, wobei man bei der Berechnung berücksichtigen muss, dass 1 Mol. Brechweinstein = 1 Mol.  $\text{K}_2\text{MnO}_4 = \frac{1}{2}$  Mol.  $\text{As}_2\text{O}_3$  ist. Selbstverständlich kann man die Manganatlösung auch auf Arsenigsäure einstellen, zu welchem Zwecke man 5 g reine Arsenigsäure in Salzsäure auflöst und auf 1000 cc verdünnt. 1 cc enthält alsdann 0,005 g Arsenigsäure und entspricht 0,007374 g Antimonoxyd. In diesem Falle ist aber darauf zu achten, dass der Kaligehalt der abgemessenen cc der Manganatlösung grösser sei, als der Salzsäuregehalt der bis zur Endreaction zugefügten cc der Arsenigsäurelösung, da sonst das Kaliummanganat, wie bekannt, in Permanganat übergeführt wird. — Ich lasse nun als Beweis für die Genauigkeit der Methode einige Beleganalysen folgen:

1. Die Titerstellung der Kaliummanganatlösung auf Brechweinstein ergab, dass  
 $1 \text{ cc } K_2MnO_4 = 0,00375 \text{ g Brechw.} = 0,0011115 \text{ g } As_2O_3 \text{ ist.}$

Zur Ausführung des Versuches wurden 0,6936 g reine Arsenigsäure in einem 100 cc-Kölbchen gelöst und bis zur Marke aufgefüllt. Es erforderten

$K_2MnO_4$ -Lös., Arsen.-Lös.

- |          |        |               |
|----------|--------|---------------|
| a) 10 cc | 1,6 cc | = 100,1 Proc. |
| b) 5 -   | 0,8 -  | = 100,1 -     |
| c) 5 -   | 0,8 -  | = 100,1 -     |
| d) 4 -   | 0,65 - | = 98,6 -      |

2. Titer der Manganatlösung  $1 \text{ cc} = 0,0011115 \text{ g } As_2O_3$ . 10 cc einer einprocentigen Arsenigsäurelösung wurden auf 100 cc aufgefüllt und titrit.

Manganatlös., Arsenigs.-Lös.,

- |          |       |           |
|----------|-------|-----------|
| a) 10 cc | 11 cc | = 1,009 g |
| b) 5 -   | 5,5 - | = 1,009 - |
| c) 5 -   | 5,5 - | = 1,009 - |
| d) 4 -   | 4,5 - | = 0,997 - |

Breslau, im Februar 1888.

## Die Dampfkesselexplosion zu Friedenshütte.

Über diese bereits in d. Z. 2. S. 298 und 327 besprochene gewaltige Explosion liegen folgende weitere Mittheilungen vor.

Zunächst ist zu bemerken, dass die Angabe von Leo (Bergh. Zg. 1887 S. 430), es seien der Friedenshütte Schwierigkeiten wegen der ferneren Verwendung von Hochofengasen gemacht, sich als ungenau ergeben hat<sup>1)</sup>, wie der unten folgende Commissions-

<sup>1)</sup> H. Minsen macht auch entsprechende Mittheilung in der Bergh. Zg. 1888, S. 30; Öster. Zft. Berg. 1888, S. 85, leitet dieselbe aber in folgender Weise ein: „Obschon in derselben Versammlung seitens des Unterzeichneten die Unrichtigkeit dieser Darstellungen erwiesen (? F.) worden ist, kehrt dieselbe doch in einer Anzahl von Fachblättern, u. a. auch in d. Bl. wieder.

Es scheint daher, dass es den Herren Interessenten in der Kattowitzer Versammlung hauptsächlich darauf angekommen sei, diese unrichtigen Vorstellungen absichtlich zu erregen und möglichst weit zu verbreiten.

So bietet deren Wiedergabe in d. Bl. der Zeitschrift für die Chem. Industrie des Hrn. F. Fischer in Hannover in Heft 23 S. 298 eine willkommene Gelegenheit zu einem Angriffe gegen den Unterzeichneten und den von ihm geleiteten Verein.

Wenn nun schon die dortigen Auslassungen einer ersten Widerlegung nicht bedürfen, so sei es dem Unterzeichneten doch gestattet, dem geschätzten Leserkreise d. B. den wahren Sachverhalt mitzuthellen“.

Obgleich Minsen weiss, dass der Bericht über die fragliche Versammlung (Zft. Ver. deutsch. Ing. 1887. S. 1049) erst am 26. November erschienen ist, während meine Mittheilungen bereits am 14. Oct. gemacht wurden (Zft. Ver. deutsch. Ing. 1888. S. 16), jedenfalls schon am 26. Nov. gedruckt waren, da die betr. Nummer d. Zft. f. d. Chem. Industrie am 1. December ausgegeben ist, spricht er obige

bericht hervorhebt. (Vgl. dagegen Z. deutsch. Ing. 1888 S. 118 Sp. 2).

Glasenapp (Z. deutsch. Ing. 1888 S. 16) berechnet eine Druckwirkung der explodirenden Hochofengase von 5,5 Atm.

Dazu bemerkt Ref. (das.): Dass selbst bei der hier vorausgesetzten denkbar günstigsten Mischung ein derartiger Druck nicht entstehen kann, wie Bunsen durch Versuche gezeigt hat (Gasom. Method. S. 3), ist der erheblichen Zunahme der spec. Wärme und der geringen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung zuzuschreiben. Im vorliegenden Falle kommt aber noch in Betracht, dass die Hochofengase 8 bis 15 Volumproc. Wasserdampf enthalten, dass ferner das Gasgemisch unter den Kesseln, bevor es zur Entzündung kam, erheblich, wohl auf 500<sup>0</sup>, erwärmt, d. h. auf etwa das Dreifache des ursprünglichen Volums ausgedehnt wurde. An eine Druckwirkung von 5 Atm. ist daher gar nicht zu denken, unter vorliegenden Verhältnissen wohl unter 1 Atm.

Wie wenig brauchbar derartig berechnete Drucke für die Verbrennung von Gasgemischen in Kanälen sind, ergeben auch die Versuche von Frese u. d. Ref. (Z. deutsch. Ing. 1886 S. 876). Vergleicht man die Diagramme Fig. 6 bis 9, Textblatt 13, berücksichtigt, dass Leuchtgas einen Brennwerth von 6000 W. E. (gegen 800 der Hochofengase) hat, so ergibt sich, dass der wirklich erzielte Höchstdruck kaum  $\frac{1}{3}$  des berechneten beträgt. Dazu kommt, dass der Druck ganz allmählich ansteigt. Hätten sich also wirklich unter den Kesseln brennbare Gasgemische angesammelt und entzündet (was übrigens sehr unwahrscheinlich ist), so würde, wie bereits (Z. 2 S. 299) erwähnt, höchstens das Mauerwerk herausgedrängt, aber nimmermehr ein Dampfkessel fortgeschleudert sein.

Th. Peters (Z. deutsch. Ing. 1888 S. 118)

Unwahrheit aus, die sich sonach als Verläumdung kennzeichnet!

Während ferner in wissenschaftlich gebildeten Kreisen zwischen Person und Sache unterschieden wird, sucht Minsen die Ansicht zu verbreiten, meine Widerlegung seiner phantastischen Darstellung der fraglichen Kesselexplosion — die Behauptung Minsens's, dass meine Ausführungen einer ersten Widerlegung nicht bedürfen, überlasse ich dem Urtheile eines jeden denkenden Fachmannes (vgl. auch S. 164) — sei gegen ihn persönlich gerichtet.

Die Sache, d. h. die vorkommenden falschen Untersuchungen (Z. 1 S. 137) und falschen Gutachten des Herrn Minsen werde ich — soweit es für die Leser d. Z. beachtenswerth erscheint — auch ferner kritisch besprechen, die Person Minsens's ist mir vor wie nach vollständig gleichgiltig!

Ferd. Fischer.