

Alkalinität mit Normalsäure und Methylorange, nimmt 50 cc in ein Kölbchen zur Untersuchung, versetzt mit 10 g feuchtem Zinkcarbonat (diese Menge sollte für alle Fälle selbst für die reichsten Blutlaugensalzschnmelzen genügen) und leitet durch $\frac{1}{2}$ Stunde unter Erhitzen Kohlensäure ein, füllt den Inhalt nach dem Erkalten in einen 100 cc-Kolben um und titirt die Hälfte davon mit $\frac{1}{10}$ -Normalsäure, nachdem man zuvor die für die Alkalinität des Schmelzeauszuges gefundene cc Anzahl Säure (welche, weil bei Einhaltung dieser Volumenverhältnisse derselbe Grad der Verdünnung vorhanden, der für 25 cc Schmelzelösung gefundenen gleich ist) zugesetzt hat.

Statt dessen könnte man, bei gefärbten Schmelzelösungen, wenn der Farbenumschlag nicht deutlich zu erkennen wäre, auch so verfahren, dass die Lösung genau mit verdünnter Schwefelsäure neutral gemacht wird und derselben vor der Zersetzung mit Zinkcarbonat 20 cc normal-kohlensaures Alkali zugesetzt werden. Das Zurücktitriren bietet gar keine Schwierigkeiten, weil die Flüssigkeit nach der Zersetzung vollständig farblos geworden ist.

Hat man die Säure so gestellt, dass 1 cc derselben 0,001 g Kaliumcarbonat beansprucht, so werden die Anzahl cc der beim Zurücktitriren verbrauchten Säure mit den Coefficienten 0,23 für wasserhaltiges oder mit 0,2 für wasserfreies K_4FeCy_6 multiplicirt und geben vervierfacht die Procente K_4FeCy_6 in der Schmelze an, sonst müssten die cc auf Gramme Kaliumcarbonat und weiter auf Blutlaugensalz umgerechnet werden.

Es braucht kaum hinzugefügt zu werden, dass Rhodankalium sich mit Zinkcarbonat nicht umsetzt und gegen Methylorange sich indifferent verhält; dagegen wandelt sich in der alkalischen Lösung das Schwefelkalium um in Schwefelzink und Kaliumcarbonat. Diese Umsetzung hat jedoch insofern keinen Einfluss auf die Resultate, als dadurch die Gesamttalkalinität mit Methylorange bestimmt nicht verändert wird, weil dasselbe, wie bekannt, nur die Basis indicirt.

Das von mir beschriebene Verfahren ist im Principe und in der Ausführung sehr einfach, da es zu einer gewöhnlichen alkalimetrischen Bestimmung reducirt wird, es beansprucht wenig Zeit und liefert übereinstimmende Resultate. Vor dem von Zulkowsky angegebenen, dem es insofern sich anschliesst, als dasselbe auch auf Bildung

Zulkowsky (Jahresb. 1883) ist dasselbe bei Anwendung von viel Schrenz zur Blutlaugensalzschnmelze bedeutend und wurde von ihm auf 8 cc gefunden.

von Zinkdoppelsalzen sich gründet, jedoch in der Ausführung von demselben grundverschieden ist, hat es den Vorzug, dass es keine besonderen Normalflüssigkeiten erfordert und die immerhin missliche Tüpfelbestimmung vermeidet. Leschhorn (d. Z. 1888 S. 616) zersetzt die ferrocyanhaltende Lösung mit carbonatfreiem Zinkoxydhydrat und bestimmt das dabei gebildete Ätzkali mit einer neutralen, titirten Lösung von Zinkkaliumsulfat und Phenolphthalein. Die Vorbereitungen zur Analyse sind umständlich und eine alkalimetrische Bestimmung mit Zinksulfat sogar bedenklich, so dass dieses Verfahren sich nicht eingeführt hat.

Meine Methode ist richtiger, als das ursprüngliche Titirverfahren von de Haën mit Kaliumpermanganat und von Bohlrig mit Hülfe von Kupferlösung, mit welchen der Gehalt an Blutlaugensalz immer zu hoch gefunden wird, bei dem ersten in Folge der Anwesenheit anderer oxydablen Bestandtheile, bei dem zweiten in Folge der Schwefelverbindungen; dagegen ist dieselbe einfacher wie die beiden modificirten Verfahren.

In neuerer Zeit haben die Reinigungsmassen der Gasfabriken grosse Bedeutung erlangt und werden im Handel nach dem Gehalte an Berlinerblau (Fe_7Cy_{18}) oder krystallisirtem Blutlaugensalz verkauft. Die Bestimmung des Ferrocyan in gebrauchten Reinigungsmassen bietet einige Schwierigkeiten und haben für diesen Zweck Knublauch (d. Z. 1889 S. 402) die Bohlrig'sche, Moldenhauer und Leybold (das.) die de Haën'sche Methode abgeändert, welche in dieser verbesserten Form, besonders die letztere richtig sind. — Es lässt sich jedoch voraussichtlich auch meine Methode auf eine einfache Weise für diesen Zweck anpassen und hoffe ich demnächst darüber ausführlicher zu berichten.

Zürich, chem.-techn. Laboratorium des eidgenos. Polytechnicums.

Zur

Bestimmung und Trennung des Tellurs.

Von

Ed. Donath in Brünn.

In Folge des selteneren und auf bestimmte Orte beschränkten Vorkommens von Tellur und da dasselbe bisher keine nennenswerthe Anwendung gefunden hat, gehört die Bestimmung und Trennung desselben zu den selteneren Fällen der analytischen Praxis.

Vor einigen Jahren jedoch wurden von einem Bergbau zu Csiklowa bei Orawicza wismuth- und tellurhaltige Erzschliche gewonnen, welche auf Wismuth verarbeitet wurden. Im Interesse eines meiner ehemaligen Schüler, dem die Aufgabe zufallen sollte, nach einer expeditiveren Methode den Gehalt an Tellur und Wismuth in diesen Schlichen zu bestimmen, habe ich die Methoden der Bestimmung und Trennung, speciell des Tellurs einem näheren Studium unterworfen. Unmittelbar vor Veröffentlichung vorliegender Mittheilung kam ich zur Kenntniss der von Rich. Godeffroy's auf denselben Gegenstand gerichteten Versuche (Mitth. des technol. Gewerb. 1887 S. 53), die jedoch die von mir erhaltenen Resultate gar nicht berühren.

Die meistens übliche ältere Bestimmung des Tellurs ist die Ausfällung aus salzsaurer Lösung mittels Schwefligsäure in der Wärme. Stolba hat (Z. anal. 1872 S. 437) die Ausfällung desselben durch Traubenzucker aus kochender alkalischer Lösung empfohlen und Lad. Kastner (das. 1875 S. 142) bereits diese Methode angewendet. Um diese und andere Bestimmungsmethoden zu prüfen, wurde zunächst eine Lösung von tellurigsaurem Alkali von bekanntem Tellurgehalt dargestellt, indem reines Tellur des Handels pulverisirt, in mässig verdünnter Salpetersäure durch Erwärmen gelöst, die Lösung im Wasserbade nahezu verdampft, mit concentrirter reiner Natronlauge erwärmt und nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltrirt wurde. Der rückbleibende gewaschene Niederschlag wurde geglüht und gewogen; er bestand aus Kupferoxyd mit geringen Mengen von Wismuthoxyd und wurde die entsprechende sehr geringe Menge Kupfer von dem abgewogenen Tellur in Abzug gebracht. 25 cc der erhaltenen auf einen Liter verdünnten Lösung entsprachen 51,7 mg Te = 64,93 mg Te O₂ (Te = 125; vgl. Ber. deutsch. G. 1883, 3055).

In dieser Menge der Lösung wurde nach verschiedenen Methoden das Tellur bestimmt. Die Ausfällung durch Schwefligsäure ist vollständig, jedoch langwierig und selbst bei mehrstündigem Erwärmen und Überschuss von Schwefligsäure erfolgte in den eingengten Filtraten nach wiederholter Behandlung noch die Ausscheidung geringer Tellurmengen. Sie erfolgt jedoch entsprechend den Angaben von Rose's stets bewährtem Handbuch der analytischen Chemie und im Gegensatz zu den diesbezüglichen Angaben Godeffroy's nicht langsamer als mit schwefligsaurem Natron. Bei der Ausfällung des Tellurs durch Traubenzucker in kochender

alkalischer Lösung fand ich Stolba's Angaben hierüber vollständig bestätigt. Sie ist in kurzer Zeit beendet und kann man das Tellur auf dem tarirten Filter wägen, oder, auf untarirtem Filter durch Beträpfeln mit mässig verdünnter erwärmter Salpetersäure (2 Vol. Salpetersäure und 1 Vol. Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure auf 10 cc) lösen, die Lösung im Porzellanschälchen eindampfen und den Rückstand nach schwachem Glühen als tellurige Säure Te O₂ wägen.

Die Ausfällung (in salzsaurer Lösung) durch Zinnchlorür, die allerdings sehr rasch erfolgt, sowie die von mir versuchte durch alkalische Zinnoxidullösung ergaben keine befriedigenden Resultate, indem dem Tellur namentlich im zweiten Falle stets Zinnoxid beigemengt war. Als ich die Ausfällung des Tellurs durch Schwefligsäure durch Zusatz von etwas Zinnchlorürlösung beschleunigen wollte, machte ich die Beobachtung, dass sich Schwefligsäure und Zinnchlorür in heisser Lösung zersetzen unter Reduction der Schwefligsäure zu Schwefelwasserstoff.

Schliesslich fand ich, dass sich zur rascheren Ausfällung des Tellurs in saurerer Lösung recht gut die hydroschweflige Säure eignet. Eine Lösung derselben kann man sich bekanntlich rasch darstellen, indem man Zinkblechschntzel mit wässriger Schwefligsäure digerirt oder diese Schntzel mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit übergiesst und die Flüssigkeit vorsichtig mit etwas Salzsäure ansäuert. In beiden Fällen muss man eine tief gelbe Flüssigkeit erhalten, welche vor der Anwendung zu filtriren ist. Mittels dieser fällt das Tellur schon in der Kälte sofort heraus und bei nicht zu grosser Verdünnung in Form von sich gut absetzenden Flocken. Wenn die hydroschweflige Säure sich nicht zersetzt, so fällt das Tellur als solches heraus, beim Erwärmen der Flüssigkeit aber und in Folge der schwer hintanzuhaltenden Zersetzung der hydroschwefligen Säure fällt das Tellur gemengt mit Schwefeltellur aus, wobei die Flüssigkeit dann die bekannte farbige Opalisirung von feinst suspendirtem Schwefel zeigt. Die Ausfällung ist in concentrirten salzsaurer Lösungen und entsprechendem Überschuss von hydroschwefligsaurem Flüssigkeit nach kaum $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen vollständig. Den ausgewaschenen Niederschlag spritzt man nach dem Durchstossen des Filters in ein tarirtes Schälchen, setzt etwas concentrirte Salpetersäure zur Lösung desselben zu, dampft ab und wägt nach dem gelinden Glühen den Rückstand als tellurige Säure.

Diese allerdings rascher auszuführende Fällung des Tellurs mit hydroschwefliger Säure hat jedoch den Nachtheil, dass sie in Gegenwart vieler Metalloxyde nicht anwendbar ist. Wismuth z. B. wird schon bei gewöhnlicher Temperatur von hydroschwefliger Säure gefällt und beim Erhitzen der Flüssigkeit werden durch die bei der Zersetzung der hydroschwefligen Säure sich bildende unterschweflige Säure auch andere Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe niedergeschlagen.

25 cc der oben erhaltenen Lösung von tellurigsaurom Alkali (enthaltend 51,7 mg $\text{Te} = 64,93 \text{ mg Te O}_2$) ergaben so:

mit schwefliger Säure gefällt:

- a) 0,0507 g Tellur
- b) 0,0510 - Tellur

mit hydroschwefliger Säure gefällt:

- a) 0,06556 g tellurige Säure
- b) 0,06563 - tellurige Säure
- c) 0,06550 - tellurige Säure

mit Traubenzucker gefällt¹⁾:

- a) 0,0520 g Tellur
- b) 0,0516 - Tellur

mit Traubenzucker gefällt und als tellurige Säure gewogen:

- a) 0,0653 g tellurige Säure
- b) 0,0650 - tellurige Säure.

Nachdem sich nun die Ausfällung des Tellurs durch Traubenzucker in alkalischer Lösung und, allerdings in minderem Grade, durch hydroschweflige Säure in saurer Lösung als empfehlenswerth erwiesen hatte, handelte es sich um die bei entsprechender Genauigkeit expeditivste Methode der Trennung desselben von seinen in den betreffenden Schlichen und überhaupt in seinen wichtigeren Mineralien vorkommenden Begleitern. Erstere enthielten nebst quarziger Gangart insbesondere noch Eisen, Kupfer, Wismuth, Blei, Zink, Schwefel und Arsen in sehr wechselnden Mengen.

Eine Aufschliessung mit Chlorgas wäre für rasche Bestimmungen wohl zu umständlich und würde auch schliesslich doch noch die Fällung des Tellurs aus der Lösung der flüchtigen Chloride mit Schwefligsäure nothwendig machen. Letzteres wäre auch bei der durch Königswasser in der Wärme erhaltenen Lösung der Fall. Zudem zeigte sich bei den angestellten Versuchen, dass

¹⁾ Selbstverständlich muss zur Fällung chemisch reiner Traubenzucker, wie er ja jetzt zu erhalten ist, benutzt werden, da die käuflichen Producte mitunter einen Gehalt von Calciumsulfat besitzen, das sich mit dem vorhandenen kohlensauren Alkali der Lösung umsetzen und dadurch die Mitfällung von kohlensaurem Kalk mit dem Tellur bedingen würde. Eventuell kann aus reinsten Raffinade in bekannter Weise erhaltener Invertzucker benutzt werden.

der dabei zurückgebliebene Rückstand von Kieselsäure häufig etwas gelblich gefärbt war und auch nach sorgfältigem langen Auswaschen mit salzsaurem Wasser nach dem Glühen und Schmelzen mit Cyankalium die charakteristische weinrothe Färbung der wässerigen Lösung der Schmelze eintrat²⁾.

Weiters wurden Proben eines Schliches mit den entsprechenden Mengen von Natriumcarbonat und Kaliumnitrat gemischt und partienweise in einem geräumigen Porzellantiegel verpufft. Die erhaltene Schmelze wurde mit heissem Wasser ausgezogen und der Rückstand weiter mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction ausgewaschen. In dem wässerigen Auszuge wurde das Tellur durch längeres Kochen mit Traubenzucker ausgefällt und als solches auf dem tarirten Filter gewogen. Die Resultate waren sehr abweichend; die Rückstände der Schmelze wurden beim Eindampfen mit Salzsäure schön citronengelb und zeigten alle nach dem Schmelzen mit Cyankalium starke Reactionen auf Tellurkalium. Es war also nach diesem Verfahren das Tellur in im Wasser sehr schwer lösliches Kaliumtellurat übergegangen, das aus der Schmelze deshalb selbst durch anhaltendes Waschen nicht ausziehbar war.

Das Schmelzen der Schliche mit kohlen-saurem Natronkali und Schwefel, welches sich ebenfalls versuchte, würde allerdings eine Trennung des Tellurs als lösliches Sulfo-tellurat ermöglichen, allein es würde in diesem Falle noch eine weitere entsprechende Behandlung des das Tellur in obiger Form enthaltenden Auszuges der Schmelze nothwendig sein, um das Tellur schliesslich von dem gleichzeitig in die Lösung übergehenden Arsen bez. Antimon trennen zu können.

Als das allen billigen Anforderungen sowohl bezüglich der Genauigkeit als rascheren Durchführung entsprechende Verfahren habe ich schliesslich das folgende gefunden:

Eine feinstgepulverte Probe des Schliches (3 bis 4 g) wurde in einer Porzellanschale mit möglichst wenig, in kleinen Antheilen zugefügter concentrirter Salpetersäure oxydirt und die dickbreiige Masse vorsichtig bis zum völligen Abbrauchen des Salpetersäureüberschusses erhitzt. Die Temperatur soll hierbei nicht so hoch steigen, dass die gebildeten, leichter zersetzbaaren Nitrate von Eisen, Kupfer und Wismuth sich zersetzen können, da in diesem Falle aus der durch die Oxydation mit Salpetersäure allein ge-

²⁾ Durch Auflösen von Tellur in Salpetersäure allein erhält man bekanntlich stets nur tellurige Säure; bei der Auflösung in Königswasser entsteht jedoch zugleich immer Tellursäure.

bildeten tellurigen Säure dann Tellursäure entsteht, deren Bildung, bez. später der sehr schwer löslichen Tellurate hintangehalten werden muss. Die erhaltene, trockene und mit einem Achatpistill in der Schale fein zerriebene Masse wird nun mit concentrirter Natronlauge befeuchtet, wobei sie sich in Folge der Umsetzung der Nitrate stark erhitzt und von Kupferoxyd schwarz wird. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Digeriren wird noch etwas Natronlauge und ein entsprechendes Quantum Wasser zugefügt, die Flüssigkeit abfiltrirt und im Filtrat durch höchstens 20 Minuten anhaltendes Kochen mit reiner Traubenzuckerlösung das Tellur gefällt und als solches oder als tellurige Säure in besprochener Weise bestimmt.

Eine Anzahl von Tellurbestimmungen in einem der Schliche ergab folgende Resultate:

- a) 4,12 Proc. Tellur
- b) 4,16 - -
- c) 4,18 - -
- d) 3,96 - -
- e) 4,17 - -

Die Rückstände wurden direct durch Schmelzen mit Cyankalium auf Tellur untersucht, aber nur bei d) konnte eine sehr schwache weinrothe Färbung von Tellurkalium wahrgenommen werden. Die Übereinstimmung der Resultate untereinander, sowie die Abwesenheit des Tellurs in den mit Natronlauge ausgezogenen Rückständen sprechen wohl hinreichend für die Anwendung der beschriebenen Methode.

Es lässt sich dieselbe selbstverständlich für die meisten vorkommenden Tellurmineralien sowie tellurhaltigen Erze anwenden. Allein ein Vergleich des ganzen Verfahrens mit den zur Darstellung des Tellurs selbst vorgeschlagenen und angewendeten Methoden ergibt, dass dasselbe sowohl, was die durchzuführenden Operationen als die Preise der anzuwendenden Reagentien betrifft, sich auch zur Darstellung des Tellurs als vorteilhafter erweisen dürfte.

Es würde dieses Verfahren auch noch den Vortheil haben, dass die Rückstände, welche nebst den anderen Metalloxyden den nächst werthvollsten Bestandtheil, das Wismuth, und zwar nahezu arsenfrei enthalten. Ich habe auch über die damit zu verknüpfende Darstellung desselben, soweit die unzureichende Menge des verfügbaren Materials (etwa 600 g) es ermöglichte, Versuche angestellt, deren Resultate ich schliesslich jedoch nur als blosser Anhaltspunkte für etwaige weitere Versuche mittheilen will. Die nach obigem Verfahren erhaltenen Rückstände, welche nebst der Gangart alle anderen Metalloxyde enthalten, wurden in heisser con-

centrirter Salzsäure gelöst und schliesslich etwas Schwefelsäure zur Abscheidung des grössten Theils des Bleies als Sulfat zugefügt. Von dem ungelösten Rückstande, welcher nebst der kieseligen Gangart, Bleisulfat ev. Chlorsilber enthält, wird die Flüssigkeit durch Abgiessen getrennt, und nach entsprechendem Verdünnen mit Wasser, Kupfer und Wismuth mit Bruchseisen oder noch besser Zinkabfällen schwammförmig ausgefällt³⁾. Der gewaschene Schwamm wird in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, die Lösung von dem kohligem Rückstand getrennt und durch starke Verdünnung mit Wasser der grösste Theil des Wismuths als basisches Nitrat, frei von Kupfer, gefällt, welches direct auf Wismuthpräparate verarbeitet werden kann. Aus dem Filtrat, welches das Kupfer mit dem Rest des Wismuths enthält, fällt man durch nahezu völliges Neutralisiren mit Sodalösung oder Ammoniak, letzteres jedoch mit Kupferoxyd verunreinigt.

Den erhaltenen Niederschlag kann man nach dem Lösen in Salpetersäure mit einer späteren Menge des Kupfer-Wismuthschwammes aufarbeiten, die Lösung desselben dadurch an Wismuth anreichernd.

Ergebnisse einiger Versuche der Einwirkung fettartiger Stoffe auf Schiesspulver.

Von

Gerichts-Chemiker Dr. S. Bein.
Inh. d. Dr. Ziurck'schen Laboratoriums zu Berlin.

Wie ich bereits vor einiger Zeit mitzutheilen Gelegenheit hatte (d. Z. 1889 S. 667), war ich veranlasst worden, mich längere Zeit mit Untersuchungen über verschiedene Sprengstoffe zu befassen. Dabei kam es zunächst darauf an, die unter Umständen in verschiedenartiger Weise auftretenden Einflüsse, insbesondere jene von fettartigen Stoffen auf die Schiesspulversorten näher kennen zu lernen.

Da einerseits das mit fettartigen Stoffen (z. B. Jute) zu Zünderpräparaten zusammengebrachte Schwarzpulver langsamer als gewöhnliches abbrannte, andererseits der Wunsch seit sehr langer Zeit bestand, explosive

³⁾ Bei einer directen Fällung des Wismuths aus der stark eisenhaltigen Lösung durch Verdünnen mit Wasser würde man schwer ein eisenfreies Präparat erhalten.