

Jedoch nicht nur für die angeführten Zwecke, sondern auch bei der Untersuchung der in Wein, Bier, Wasser vorhandenen Trübungen und Bodensätze wird zur Abscheidung derselben das Gefäss eine praktische Verwendung finden.

Sehr brauchbar erweist sich das Sedimentirglas, was ich noch besonders hervorheben möchte, zum Sammeln der organischen und nicht organischen Sedimente, welche sich aus dem Harn absetzen. Die in dem Hohlraum des Glasstopfens abgeschiedenen Theile werden aus dem Stopfen direct zur chemischen wie mikroskopischen Untersuchung entnommen; allenfalls in geringer Menge vorhandene Flüssigkeit kann durch Absaugen mit Filtrirpapier entfernt werden; den runden Stöpsel legt man in eine in einen breiten Kork gemachte Einkerbung, um ihn vor dem Umfallen zu schützen.

Die Sedimentirgefässe werden von der Firma E. Leybold's Nachfolger in Cöln in tadelloser Weise hergestellt.

### **Tellurerzeugung auf der K. ung. Blei- und Silberhütte zu Schemnitz in Ungarn.**

Von

Hütteningenieur J. Farbaky.

Es sind beinahe 100 Jahre verflossen, seitdem das Tellur durch Klaproth (1798) entdeckt wurde, später hat man das Vorkommen dieses Elementes, wenn auch in geringeren Quantitäten, in mehreren Ländern nachgewiesen, und jetzt sind nach vielen Laboratoriumsversuchen auch schon einige Tellurgewinnungsmethoden ausgearbeitet, dennoch gehört das Tellur auch heute noch zu jenen Metallen, welche auch in grösseren Laboratorien nur in kleinen Mengen als Seltenheit gezeigt werden. Das Tellur wird gewöhnlich seinem Aussehen und einigen physikalischen und chemischen Eigenschaften nach als Metall bezeichnet, obwohl es eigentlich der Schwefel-Selengruppe angehört, nur Retgers wollte es vor Kurzem zu den Platinmetallen einreihen<sup>1)</sup>.

Lange Zeit hindurch waren blos die Fundorte in Siebenbürgen bekannt, wo das Tellur in den gold- und silberreichen Mineralien: Nagyágit, Petzit, Sylvanit u. s. w. an Au und Ag gebunden ist; später hat man es aber auch in Australien, Norwegen, Sibirien, Amerika u. s. w. nachgewiesen, und

heute beginnt schon das Te hier und da als ein unangenehmer Begleiter bei einigen Metallgewinnungen zu fungiren.

Es ist übrigens eine alte, auch in der Praxis — bei der Cupellation — gemachte Erfahrung, dass das Tellur bei hoher Temperatur durch Verflüchtigung Gold- und Silberverluste verursacht. Diese Beobachtung machte schon A. Löwe bei seinen Laboratoriumsversuchen im Wiener Generalprobiramt. Ebenso hatten dies F. Hauch auf der Hütte zu Zalatzna und A. Mály in Csertest nachgewiesen.

Voriges Jahr ist wieder in der Berg- und Hüttenm. Zg. von C. und F. Heberlein eine Mittheilung über auf der Hütte Pertuzola (Italien) gemachten Untersuchungen und Erfahrungen erschienen, welche den verunreinigenden Einfluss des Tellurs auf Hüttensilber und Kauffblei prüften und die Entfernung desselben aus den erzeugten Metallen und Hüttenproducten bezweckten. Ausserdem wurde z. B. auch an der Columbian University Washington durch C. Whitehead (Journ. Am. Chem. Soc. 1895 (17), No. 11) ein Verfahren zur Trennung des Silbers und Kupfers vom Tellur im tellurhaltigen Silberschlamme von der Kupferelektrolyse ausgearbeitet.

Ausser solchen, wesentlich auf dem Gebiete des Hüttenwesens gemachten, sich den Tellurgewinnungsmethoden anschliessenden Arbeiten findet man in der chemisch-technischen Literatur nur sehr spärlich Untersuchungen und Beobachtungen erwähnt, welche auf die praktische Anwendung des Tellurs und dessen Einführung in die Grossindustrie Bezug hätten. Man hört zwar von der Verwerthung des Tellurs in der Heilkunde, Porzellanmalerei, Thermoelektrik u. s. w., der Thatsache nach ist es aber anzunehmen, dass die betreffenden Arbeiten und Untersuchungen bis jetzt noch kaum zu entscheidenden und befriedigenden Resultaten geführt hatten, und demzufolge ist das Tellur auch heute noch ein Metall, welches, wie schon oben erwähnt, nur als Seltenheit Werth hat.

Wird das Tellur baldigst eine allgemeine praktische Anwendung finden? ist also eine Frage, die heute noch mit Bestimmtheit kaum beantwortet werden kann, und sind auch die Meinungen diesbezüglich sehr verschieden, so ist eine praktische Verwerthung dennoch zu hoffen, wollen wir uns ja nur z. B. des nahe verwandten Selens erinnern, welches vor einigen Jahren ebenfalls nur als Seltenheit bekannt war, heute aber schon auch in der Grossindustrie, namentlich in der Porzellanmalerei und zur

<sup>1)</sup> S. Staudenmaier. Z. anorg. Chemie 10, Heft 3 u. 4.

Herstellung von Radiophonen u. dgl., einen immer wachsenden Verbrauch aufweist.

Solange aber das Tellur nur in Laboratorien in kleinen Mengen erzeugt wurde und nur zu hohem Preise verkauft werden konnte, war es auch nicht sehr zu erwarten, dass mit einem so theuern Materiale viele, auf die praktische Verwerthung bezugnehmende Versuche gemacht werden sollten, und eben deshalb und nur theilweise auch aus hüttenmännischen Gründen hat sich das K. ung. Hüttenamt zu Schemnitz entschlossen, aus den hier verarbeiteten siebenbürger Tellurerzen auch dieses zu gewinnen, eine Tellurfabrik zu errichten und durch ausgedehnte Erzeugung ein billiges, zu praktischen Versuchen geeignetes Tellurmaterial in den Handel zu bringen.

Nach Berthier, welcher zuerst Tellur aus siebenbürger Nagyágit erzeugte, haben sich sehr viele mit dieser Sache befasst und es wurden eine ganze Anzahl von Laboratoriumsversuchen gemacht, welche den Zweck hatten, eine entsprechende Tellurgevinnungsmethode auszuarbeiten.

Alle diese Methoden sind von Dr. Přívozník gesammelt und besprochen worden<sup>2)</sup>. Unstreitig wurde diesbezüglich das meiste im Wiener K. K. Generalprobiramt gethan, wo schon seit 1838 A. Löwe, später Lill v. Lilienbach und Ritter v. Kristelli-Schrötter und jetzt wieder Dr. Přívozník viele Beiträge zur Lösung der Frage der Tellurerzeugung lieferten und auch mehrere Gewinnungsmethoden ausgearbeitet hatten, und eben nach den, den praktischen Anforderungen gemäss abgeänderten Löwe'schen Verfahren wird das Tellur auch in der Schemnitzer — meines Wissens nach einziger — Tellurfabrik gewonnen.

Schon 1879 hat man zwar auf der K. ung. Hütte zu Zalatna 106 kg Rohtellur erzeugt, nachdem aber später die siebenbürger Goldtellurerze regelmässig an die Schemnitzer Hütte verkauft wurden und auch jetzt hier verarbeitet werden, ist die Tellurfabrik 1891 hier errichtet worden, woselbst zuerst, wie in Zalatna, nur durch Zink gefälltes Rohtellur erzeugt wurde; erst Mitte 1892 hat man nach dem Vorschlage des damaligen Districtschemikers, jetzigen Sectionsraths A. Mály die Fällung mit  $\text{SO}_2$  versuchsweise eingeführt, und seit 1895 wird ausschliesslich nur Schwefeldioxyd als Fällungsmittel angewendet und dadurch ein reinerer, hochprocentiger Tellurniederschlag erhalten.

<sup>2)</sup> Dr. Přívozník, Über das Vorkommen von Te und dessen Gewinnung aus seinen Erzen nach verschiedenen Methoden (Wien 1893).

Von der jetzt angewendeten Methode unterscheidet sich die Rohtellurerzeugung blos in der letzten Fällungsperiode, wesshalb hier nur erstere näher besprochen werden soll, die folgende Arbeiten einschliesst:

1. Lösen der Tellurerze in concentrirter Schwefelsäure;
2. Laugen der zersetzten Erze mit heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure;
3. Filtriren, Trennen der Lauge vom Rückstande;
4. Fällen des Tellurs mit  $\text{SO}_2$ -Gas;
5. Decantiren, Auswaschen und Trocknen des gefällten Tellurs und eventuell
6. Einschmelzen des pulverförmigen Metalles.

Das Lösen erfolgt in gusseisernen Kesseln, welche auf der aus Fig. 3 ersichtlichen Weise eingemauert und mit separater Feuerung versehen sind. *B* ist der aus 2 mm starkem Bleiblech hergestellte, durch Eisen-schienen festgehaltene Gasfang, welcher rückwärts an einen gemauerten Abzugskanal anstösst; letzterer ist mit der auf einer Anhöhe stehenden Centralesse der ganzen Hüttenanlage verbunden.

Das Bleigehäuse hat vorn eine von Innen mit Blei überzogene Arbeitsthür, welche mittels einer über 2 Leitrollen laufenden und mit Gegengewicht versehenen Kette geöffnet und geschlossen werden kann. Die Öffnung *E* ist zu dem Zwecke angebracht, um den Kesselinhalt auch bei geschlossener Arbeitsthür umrühren zu können.

Das Lösen geschieht wie folgt: Des Morgens werden in den Kessel 350 kg conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch eine Bleirinne aufgegeben und wenn die weissen Dämpfe — als ein Zeichen, dass die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  siedet — bei der Arbeitsthür erscheinen, 150 kg Tellurerz chargirt. Dies geschieht aber nicht auf einmal, sondern löffelweise in so rascher Folge, dass das Erz durch die bei der Zersetzung des  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  entbundene  $\text{CO}_2$  nicht herausgeschleudert werden kann. Während der eine Arbeiter mit dem Löffel hantirt, wird der Kesselinhalt durch einen zweiten mittels einer Schaufel fortwährend in Bewegung erhalten. Diese Arbeit, das Chargiren, dauert etwa 1 Stunde.

Die concentrirte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt ausser den Carbonaten auch die Pb-, Cu- und Zn-Verbindungen; die Metalle gehen in Lösung, ebenso auch das Te und ein Theil des Silbers, hingegen bleibt das Au mit der unlöslichen Kieselsäure (etwa 60 Proc.) als grauer Rückstand zurück. Um das Einwirken der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , das Auflösen der Metalle, namentlich des Tellurs, zu beschleunigen

nigen und zu fördern, wird — bei langsam gesteigerter Feuerung — fortwährend und so lange gerührt, bis die Masse im Kessel eine syrupartige Consistenz erhält, was gewöhnlich 6 Stunden in Anspruch nimmt. Während der ganzen Lösungsperiode tragen die den schädlichen Schwefelsäuredämpfen sehr ausgesetzten Arbeiter mit Watte versehene Respiratoren.

Das Auslaugen der durch  $H_2SO_4$  gebildeten leicht löslichen Salze geschieht in einem der Laugekästen *D* mit siedendem Wasser, welchem 10 bis 15 Proc. Salzsäure zugesetzt werden; letztere soll einerseits das durch die  $H_2SO_4$  aufgelöste Silber wieder ausfällen, andererseits das bei der Wasser-

lösung fließt durch die Filtertücher, bei den seitlichen Hähnen in die Sammelrinne, dann zu den Sammelkästen ab. Der in  $H_2SO_4$  unlösliche, das ganze Gold und Silber enthaltende Rückstand bleibt zwischen den Tüchern in den Holzrahmen zurück und die Erzkuchen werden von Zeit zu Zeit, wenn die Presse voll ist, herausgenommen und ohne vorheriges Trocknen direct der Hüttenmanipulation übergeben und am Treibherde bei der Cupellation auf güldisch Hüttensilber verarbeitet, das ist mit Glätte und etwas Bleigemenge eingeschmolzen, dann unter Zusatz von Reichblei während einer Treibperiode abgetrieben und das auf diese Weise erhaltene güldische Schwarzsilber raffiniert.

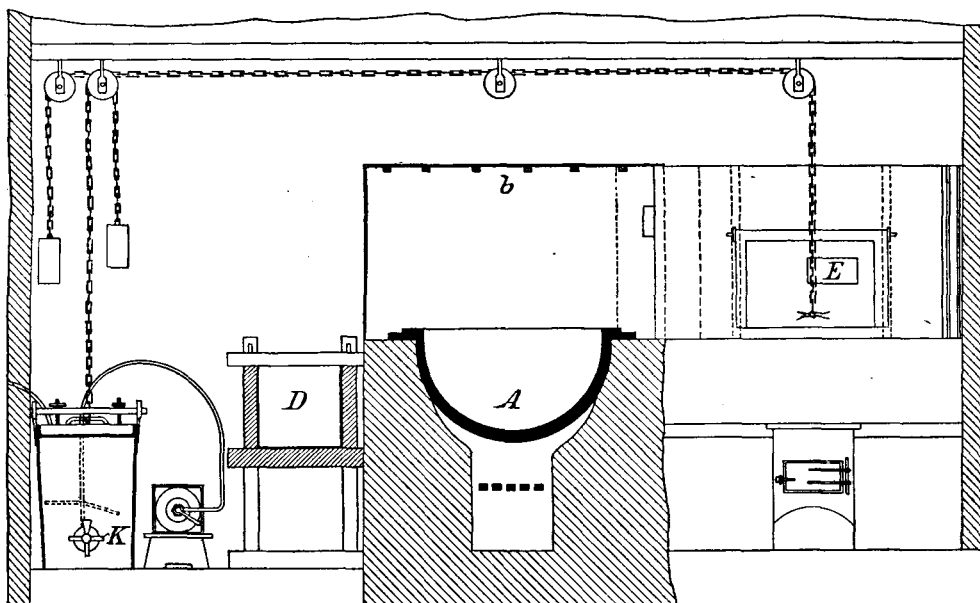


Fig. 3.

verdünnung eventuell ausgeschiedene weisse  $TeO_2H_2$  auflösen, somit möglichst die ganze Menge des Tellurs in Lösung enthalten.

In den mit Blei gefütterten Laugekästen werden am folgenden Tage des Morgens 250 bis 300 l heisses Wasser und 20 k conc. Salzsäure gegossen und das während der Nacht ausgekühlte, durch  $H_2SO_4$  zersetzte Erz mittels Schaufeln aus dem Kessel gehoben und in den Laugekästen gegeben, hierauf der ganze Kasteninhalt durch 6 Stunden fortwährend umgerührt, wodurch das Auslaugen, Auflösen der Metallsalze, namentlich des Tellurs, gefördert werden soll.

Den dritten Tag beginnt das Filtriren, Trennen der Lauge vom Rückstande. Der Laugekasteninhalt wird mittels einer Membranpumpe durch eine Wegelin-Hübner'sche Holzrahmen-Filterpresse gedrückt. Die vom Kupfer grün gefärbte klare Tellur-

Die eben erwähnte Membranpumpe ist für Handbetrieb eingerichtet, was hier schon auch deshalb zweckmässiger ist als Maschinenkraft, da das Filtriren genau beobachtet und bei eventuellen Störungen öfters unterbrochen werden muss. Jene Theile der Pumpe, welche mit der stark sauren Lösung fortwährend in Berührung stehen, sind aus Bronze hergestellt.

Das Ausfällen des Tellurs geschieht aus der bei der Filterpresse abfließenden Lauge durch  $SO_2$ -Gas, welches aus schwefel- oder salzsaurer Lösung nur das Tellur und Selen niederschlägt. Die Fällkästen (Fig. 5) sind aus 3 cm starken Pfosten hergestellt, oben 1 m lang, 0,50 m breit und nach unten etwas zusammengezogen, die Form eines schwach stumpfen Prismas habend. Dies ist nöthig, um das Bleifutter leicht und gut herstellen zu können, es müssen nämlich

die Bleibleche auf beiden Seiten, von innen und aussen, hart gelöthet werden, sonst würden sie an den Löthstellen den Säuren nicht widerstehen können.

Der ebenfalls mit Blei überzogene Deckel *H* hat zwei Gasleitungsrohre, das eine ragt in der Mitte bis fast zum Kastenboden und hat mehrere Zweige, es dient zum Einleiten der  $\text{SO}_2$ , das andere kurze ist das Abzugsrohr. Vor Beginn der Fällung wird der Deckel mittels des durch Schrauben *g* fest angezogenen Spanneisens *S* gasdicht an den Kasten gepresst. Behufs Liederung wird noch zwischen Deckel und Kastenrand eine Gummischnur eingelegt.

Als Fällungsmittel wird jetzt ausschliesslich reines, flüssiges, wasserfreies Schwefeldioxyd angewendet, welches von der „Schlesischen Actiengesellschaft“ zu Lipine<sup>3)</sup> (Oberschlesien) in gusseisernen, geschweissten Cylindern, Bomben (Fig. 4) zu 50 und 100 kg Nettogewicht bezogen wird.

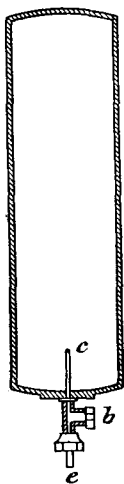


Fig. 4.

Die Bomben werden bei der Gasentnahme horizontal gelegt, nach dem Ventilende etwas geneigt und so gedreht, dass der Stutzen *b* nach rechts, d. h. das Ableitungsrohr *c* nach oben zu liegen kommt, sodann wird die Verschlussmutter des Stutzens *b* abgeschraubt und dieser mit den Fällgefässen durch ein Kautschukrohr verbunden, das bronzene Stiftventil *e* langsam geöffnet und man erhält einen gleichmässigen, zum Füllen geeigneten  $\text{SO}_2$ -Gasstrom.

Nur selten — in den Wintermonaten — kommt es vor, dass, nachdem ein Theil des  $\text{SO}_2$  abgeleitet worden ist, die Temperatur auf  $-10^\circ$  sinkt, die weitere Gasentwicklung aufhört und das Begiessen der Bombe mit heissem Wasser nöthig wird, um wieder einen  $\text{SO}_2$ -Gasstrom zu erhalten.

Um das Tellur zur gleichen Zeit aus einer grösseren Menge von Lösung niederschlagen zu können, wird an den Stutzen *b* zuerst ein dreiarmliges Zweigrohr angeschraubt und ein jeder Arm mit einem Fällungskasten oder Glasballon<sup>4)</sup> verbunden, hingegen werden die Abzugsrohre dieser parallel geschalteten Fällungsgefässe in einem ebenfalls mit Tellurlösung gefüllten Glasballon vereinigt und auf diese Weise das zuerst nicht absorbirte  $\text{SO}_2$  auch verwortheret.

<sup>3)</sup> Die  $\text{SO}_2$  wird aus den Blenderöstgasen nach dem pat. Verfahren von Schröder und Hänisch dargestellt.

<sup>4)</sup> S. weiter unten.

Etwa  $\frac{1}{2}$  Tag nach Beginn der Gaseinleitung beginnt die schön grün gefärbte Lösung in eine schmutzigrüne, dann braune Farbe überzugehen, später sieht man im Ballon schon auch schwarze Flocken: gefälltes Tellur.

Während dieser Periode wird die Lösung öfters untersucht: eine kleine Menge beim Hahn *K* abgelassen, das Tellur abfiltrirt, zum klaren Filtrat einige Tropfen Salzsäure, dann Natriumsulfit- ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) Krystalle gegeben; entsteht noch eine stärkere Trübung oder gar ein schwarzer Niederschlag, so ist das Tellur noch nicht vollkommen ausgefällt, bleibt aber die Lösung klar, dann kann das Einleiten des  $\text{SO}_2$  eingestellt werden.

In diesem Falle wird der Deckel des Fällungskastens gehoben, das Tellur absetzen gelassen, sodann der grösste Theil der klaren Lösung bei *K* abgelassen und der Rest mit dem ganzen Tellur in die aus glasierem Steingut hergestellten Decantiröpfe gegeben.

Die vom Tellur getrennte, noch Cu, Pb, Sb u. s. w. enthaltende Lauge wird der Hütte übergeben, mit gelöschtem Kalk und Flugstaub gemengt und in Form von Flugstaubziegeln beim Rösten der Erze im Fortschauflungssofen verarbeitet. Das Gleiche geschieht mit allen Abfällen der Tellurfabrik.

Das Ausfällen des Tellurs aus 300 l Lauge dauert 2 bis 4 Tage, bei Anwendung von Glasballons (mehrfache Gasleitung bei kleineren Mengen von Lösung) auch nur 24 bis 36 Stunden.

Der Verbrauch an  $\text{SO}_2$  beträgt sammt den Verlusten, welche durch den nicht vollkommen gasdichten Verschluss hervorgerufen werden, pro 1 l Lösung 70 bis 100 g  $\text{SO}_2$ . Im Sommer (bei höherer Temperatur) weniger als in den Wintermonaten. Der Verbrauch ist also nahe gleich jener Menge  $\text{SO}_2$ , welche das Wasser bis zur Sättigung aufnimmt. (Bei  $20^\circ$  bis  $25^\circ$  1 Vol. Wasser 30 bis 36 Vol. Gas.)

Der auf diese Weise dargestellte Tellurniederschlag enthält gewöhnlich 72 bis 85 Proc. Te. Eine etwas reinere Sorte zeigte folgende Zusammensetzung:

Te	= 86,30 Proc., hiervon 6,2 Te als
Te O <sub>2</sub>	= 7,81
Cu	= 6,30
As }	= 0,86
Sb }	
SO <sub>4</sub>	= 0,17
Mn	= 0,22
Zn	= Sp.
Bi	= Sp.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 0,17
Fe	= 0,12

Ca O	=	0,65
Mg O	=	0,25
Si O <sub>2</sub>	=	0,42
O+ Verlust	=	2,98
Selen war nicht vorhanden.		

Auch aus diesen Daten ist es ersichtlich, dass man beim Arbeiten mit grossen Mengen von Laugen und Niederschlägen — bei der fabrikmässigen Darstellung — trotz der Fällung mit SO<sub>2</sub> kein reines, von fremden Beimengungen freies Tellur erzeugen kann, obwohl dies im Kleinen ganz gut gelingt und jene Eigenschaft des Schwefeldioxydes, dass es aus saurer Lösung nur das Te (Se und Au sind hier nicht vorhanden) ausfällt, auch zur quantitativen Bestimmung dieses Metalles angewendet wird.

Kleinere Mengen (einige Procente) von Verunreinigungen sind zwar bei der industriellen Darstellung immer zu erwarten, und ein langwieriges, vollkommenes Auswaschen, wiederholtes sauberes Filtriren u. s. w. ist schon zufolge der grossen Masse fast abgeschlossen und würde auch viel Zeit und Arbeitslohn erfordern; man hoffte dennoch ein 94 bis 97 proc. Product zu erhalten, was aber nach den praktischen Erfahrungen nicht zu erreichen war, da der Niederschlag

1. grössere Mengen von Kupfer enthält,
2. ein Theil des Tellurs als TeO<sub>2</sub> vorhanden ist.

Ad 1. Nach der obigen Analyse überschreiten die Verunreinigungen des Tellurs — ausgenommen das Kupfer — kaum 0,5 Proc. und machen im Ganzen nicht mehr als 2,5 Proc. aus, hingegen sind für den Kupfergehalt 6 Proc. fast als Minimum anzunehmen. Erstere Daten haben auch für unreinere Sorten Gültigkeit und können leicht dadurch begründet werden, dass der Niederschlag immer kleinere Laugemengen und durch die Filterpresse gegangene Erztheilchen einschliesst. Hingegen steigt der Cu-Gehalt bei einem minderwerthigeren Producte (60 bis 65 proc. Te) auf 8 bis 10 Proc.

Wie kommt aber dieses Kupfer — welches aus saurer Lösung durch SO<sub>2</sub> nicht ausgefällt werden sollte — in den Tellurniederschlag? In welcher Form ist es vorhanden? Weshalb wird nur dieses Metall vom Te mitgerissen? Wird etwa das SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> oxydirt und Hyposulfite gebildet und durch diese das Cu ausgefällt? Wird es vielleicht durch das ausgeschiedene Te niedergeschlagen und überhaupt; welche chemischen Prozesse sind es, mittels welchen man den hohen Kupfergehalt erklären könnte? Es sind dies Fragen, zu deren Lösung theils in der Fabrik, theils im Laboratorium mehrere Versuche in Gang gesetzt worden,

jedoch noch nicht abgeschlossen sind und deshalb hier nicht besprochen werden können.

Es ist noch zu bemerken, dass vom Kupfer auch bei wiederholtem Auflösen und Fällern nur wenig entfernt wird und eine drei- bis viermalige Repetirung nöthig ist, um ein 97 bis 98 proc. Tellur erhalten zu können.

Ein grosser Theil des Kupfers kann aber durch oftmaliges und langes Auswaschen des Niederschlages mit verdünnter Schwefelsäure entfernt werden, nur dauert diese Manipulation zu lange und ist nicht lohnend.

Ad 2. Durch das TeO<sub>2</sub> wird der Procentgehalt des Niederschlages an Te ebenfalls verringert.

TeO<sub>2</sub> kommt in die Lauge bez. in den Niederschlag a) wegen Mangel an HCl beim Laugen, wirkt aber in diesem Falle nicht schädlich, da es in der Filterpresse zurückbleibt. b) Wenn hingegen der TeO<sub>2</sub>-Niederschlag beim längeren Stehen schon in der abfiltrirten Lauge entstanden ist, vermengt es sich mit dem ausgefällten Tellur.

Das Telluroxyd bildet sich aber zum grössten Theil erst beim Trocknen des Niederschlages. Es ist ja bekannt, dass sich das Te sehr leicht oxydirt. So z. B. waren in einem Falle — zufolge unvorsichtigen Trocknens — von 67,7 Proc. Tellur nur 25,30 Proc. als Metall vorhanden und 42,4 Proc. an Sauerstoff gebunden.

Das Trocknen muss demzufolge mit der grössten Vorsicht und am besten am Wasserbade geschehen, bei nur etwas grösserer Hitze überzieht sich die Masse alsbald mit einer grauweissen Oxydhaut.

Ein zu langsames Trocknen erleichtert ebenfalls die Oxydation, und deshalb wurde neuerdings die Anwendung einer Centrifugaltrockenmaschine vorgeschlagen und sollte nur das letzte Trocknen am Wasserbade geschehen.

Wenn wir nun auch in Berücksichtigung ziehen, dass das erörterte Verfahren zwar nicht allen Anforderungen entsprochen hat und man durch einmaliges Auflösen und Fällern kein ganz reines Tellur erzeugen konnte, schien es dennoch vortheilhafter, diese Methode zu behalten, als zur Fällung mit Zink-Rohtellurerzeugung zurückzukehren, welches einen Niederschlag mit nur 20 bis 40 Proc. Te lieferte und dessen Zusammensetzung nach einer Durchschnittsprobe die folgende war:

Si O <sub>2</sub>	=	2,60 Proc.
Pb	=	13,45
Te	=	28,80
Cu	=	15,22
Sn	=	0,49
Sb	=	11,72
As	=	7,31

Fe	=	1,49
Zn	=	0,98
Ca O	=	0,67
Mg O	=	0,18
SO <sub>3</sub>	=	3,61
S	=	2,84
hyg. Wasser	=	1,75
O + Verlust	=	8,85

Es darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass man auch mit Zn viel reineres Roh-tellur erzeugen kann, so z. B. wurde im Jahre 1875 in Zalatna ein Product mit 70 Proc. Tellur und auch in Schemnitz 60 bis 70proc. Roh-tellur erhalten; dies bedingt aber die Verarbeitung nur der reichsten Tellurgolderze (mit etwa 2,5 bis 3 Proc. Au, 2,5 Proc. Ag und 6 bis 8 Proc. Te), was in Zalatna auch geschehen ist; nun war aber für den schemnitzer Tellurfabriksbetrieb die Menge dieser Erze<sup>5)</sup> viel zu klein und es müssten denselben unbedingt auch ärmere beigemischt werden, so dass die zur Verarbeitung gelangende Beschickung nicht mehr als 2 bis 3 Proc. Tellur enthielt.

Vom hüttenmännischen Standpunkte aus gesehen ist dieses Verfahren auch richtiger als die separate oder alleinige Verarbeitung der reichsten Erze und steht auch beim Fällern mit SO<sub>2</sub> in Anwendung, ja sogar wird in letzterer Zeit ein Theil derselben mit Umgehen der Tellurfabrik direct zum Abtreiben gegeben, denn der Erfahrung nach hat erstens das auf diese Weise zurückge-lassene, sehr vertheilte Tellur keinen ver-unreinigenden Einfluss auf die Treibproducte, zweitens kann es sicher behauptet werden, dass die hierdurch hervorgerufenen grösseren Au- und Ag-Verluste, besonders bei der ausgedehnten Rauchcondensationsanlage der schemnitzer Hütte, geringer sind als der Werth jener Erz- und Metallabgänge, welche während der Tellurfabrikation bei den ein-zelnen Arbeiten durch Verstaubung, Ver-schütten der sehr fein zerkleinerten Erze, durch andere Verzettlung der Lauge und des klebrigen Rückstandes verursacht wer-den. Ausserdem muss man noch in Betracht ziehen, dass die vorhergehende Verarbeitung der reichsten Erze (mit dem Werthe von etwa 90 M. pro 1 k) bei der Tellurfabrika-tion ein Zurückbleiben in der Hüttenpro-duction und ein Verzögern des Edelmetall-ausbringens, somit Zinsverluste verursacht.

Nachdem der Betrieb der Tellurdar-stellung direct aus Erzen durch Fällern mit SO<sub>2</sub> in normalem Gange war, wurden die Versuche der Tellurraffination einge-leitet, welche den Zweck hatten, aus dem mit Zn gefällten Roh-tellur durch wieder-

holtes Auflösen und Fällern mit SO<sub>2</sub> ein reineres besseres Handelsproduct zu erzeugen.

Das Tellurraffinationsverfahren unterscheidet sich nur in einigen Theilen von der Methode, welche für die directe Erzverarbeitung in Anwendung steht. So z.B. gibt man beim Lösen auf 40 k Roh-tellur (mit 20 Proc. Tellur) 180 k conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Endreaction dieser Zersetzung ist daran zu erkennen, dass der Rückstand ganz weiss wird. Beim Laugen muss man zufolge des grossen Sb- und Te-Gehaltes auf 300 l Lauge 80 k HCl geben. Das Filtriren ging hier rascher und da die Menge des Rückstandes geringer war, auch musste die Filterpresse nur seltener geöffnet werden.

Da beim Lösen ein vollkommenes Ein-dampfen zum Trocknen im grossen Lösungs-kessel unmöglich ist, hält der Rückstand immer einen Theil des Tellurs zurück und wird mit der neuen Roh-tellurcharge gemengt zur nächsten Arbeit zurückgegeben. Hier-durch erreicht man ein Ausbringen von 80 bis 90 Proc.; wird aber jenes unterlassen, wie bei der directen Erzverarbeitung — wo man den Rückstand der Hütte übergeben muss —, so wird nicht mehr als 60 bis 65, öfters auch weniger Tellur ausgebracht.

Die Tellurraffinationsversuche wurden jedoch, trotz des schönen Ausbringens, nach  $\frac{3}{4}$  Jahren wieder eingestellt, da der er-haltene Niederschlag nicht einmal so rein war, als bei der directen Erzverarbeitung und nicht mehr als 62 bis 65 Proc., selten 70 Proc. Te enthielt. Der Grund hiervon liegt darin, dass das Roh-tellur viel mehr fremde Metalle: Pb, Sb, As, Zn und haupt-sächlich schädliches Cu enthält als die ur-sprünglichen Erze.

Andererseits waren auch die Darstellungs-kosten höher, weil eben das Rohmaterial schon ein — wenn auch minderwerthigeres — Handelsproduct war und auch die Kosten der ersten Verarbeitung tragen musste.

Schliesslich will ich nochmals auf das Fällern des Tellurs durch SO<sub>2</sub> zurückkehren und nach den in 2 Jahren gemachten Er-fahrungen Folgendes erwähnen:

Vor der Einführung des wasserfreien flüssigen Schwefeldioxydes (October 1895) wurde das SO<sub>2</sub>-Gas

1. aus Cu und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entwickelt,
2. durch Verbrennen von Schwefel erzeugt.

Bei den ersten Versuchen hat man nach dem Vorschlage von A. Mály die erste Me-thode angewendet, und nach seinen Plänen und Angaben wurde die frühere Roh-tellur-fabriksanlage umgeändert<sup>6)</sup>, die Gasent-

<sup>5)</sup> Es werden von den reichsten Tellurgold-erzen an die Hütte jährlich 10 bis 12 hk geliefert.

<sup>6)</sup> Bányászati és Kohászati Lapok (ung.) 1893, Heft 22, 23, 24.

wickler eingebaut, die mit schlangenförmigen Gasleitungsrohren versehenen Fällkästen eingerichtet.

Das Füllen des Tellurs ging auch bei dieser Einrichtung gut, nur war die Gasentwicklung zufolge des grossen Cu- und  $H_2SO_4$ -Verbrauches zu theuer, umsomehr, da man die flachen Fällkästen mit grossem Querschnitt nicht gut gasdicht verschliessen konnte, und so haben blos die zur Ausfällung von 1 k Te erforderlichen Rohmaterialien nahe 20 Mark gekostet; hierzu kommen noch die Umstände, dass die Gasentwickler und die Feuerung besonderer Aufsicht bedurften und auch das Reinigen des Gaskessels mit Schwierigkeiten verbunden war.

Man suchte demzufolge nach einer billigeren  $SO_2$ -Gasentwicklungsmethode und es wurde vom Chemiker G. Gschwandtnr das Verbrennen von Schwefel vorgeschlagen. Hierzu diente ein 80 cm langes, vorn zusammengezogenes Thonrohr, welches rückwärts zum Einsetzen des Schwefels eine durchlöchernte Verschlusskapsel besass, hingegen war in das zugespitzte Ende ein Gasrohr eingekittet, welches mit den Fällungsgefässen durch ein Kautschukrohr verbunden wurde. Die Abzugsröhren der Fällgefässe standen mit einer Wasserpumpe in Verbindung, welche die zur Verbrennung nöthige Luft durch das Thonrohr und die entwickelte  $SO_2$  durch die Fällungsgefässe saugte.

Diese Methode hatte mehrere Nachtheile. Erstens war die Verbrennung des Schwefels bei der gegebenen Einrichtung zu langsam, man konnte in einem Tage nicht mehr als 1 k Schwefel verbrennen, somit 2 k  $SO_2$  erzeugen; dann musste man bei der wasserarmen schemnitzer Hütte auch den Wasserbedarf der Pumpe ins Auge fassen, auch kamen an derselben viele Reparaturen vor, da die einzelnen Theile vom  $SO_2$ -Gas rasch zerfressen wurden.

Ausserdem konnten z. B. die jetzigen Fällgefässe (Fig. 5) nicht angewendet werden, da durch das Saugen der Wasserpumpe das Bleifutter eingezogen, zerrissen wurde und die Lauge ausfloss; man war daher gezwungen, einfache gläserne Säureballons als Fällgefässe anzuwenden, welche ja auch entsprechen und heute noch im Gebrauch stehen, jedoch ist man gegen das Caputgehen derselben nie gesichert und ist auch das Trennen der Lauge vom Niederschlage bei deren Anwendung nicht so bequem wie bei den Holzkästen.

Mithin lieferte auch diese, jedenfalls billigste  $SO_2$ -Gasentwicklungsmethode für die Praxis keine befriedigenden Resultate,

und wir machten hierauf Versuche mit flüssiger Schwefligsäure, die, wie schon oben beschrieben, zur allgemeinen und alleinigen Anwendung derselben führten.

Die Fällung ist zwar theurer, als wenn man das  $SO_2$  durch Verbrennen von S erzeugt, dies kommt aber hauptsächlich vom allzu hohen Zolle (etwa  $2\frac{1}{2}$  facher des Nettowerthes), weil eben flüssiges  $SO_2$  in Ungarn nicht erzeugt wird und aus Deutschland (Lipine) bezogen werden muss. Die Entwicklung des  $SO_2$  aus Cu und  $H_2SO_4$  oder selbst die Fällung mit Zink sind aber noch theurere Methoden.

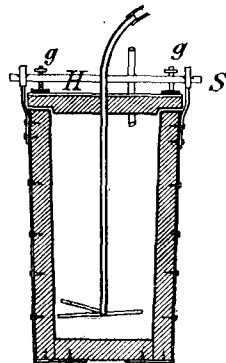


Fig. 5.

Die flüssige  $SO_2$  bedarf beim Arbeiten keiner Aufsicht oder Arbeitskraft. Die Bomben sind bei entsprechender Einrichtung ganz sicher, nur muss man noch für die gute Ventilation der Fabrikräume Sorge tragen, da sonst die Arbeiter durch das Einathmen des concentrirten  $SO_2$ -Gases viel leiden müssen.

Um die Darstellung des Tellurs noch billiger zu machen, soll nach der Ausführung des Baues der geplanten Maletra-Bode-Kiesröstöfen noch ein Versuch mit der Fällung durch Röstgase gemacht werden, wobei das ausgefällte unreine Tellur wieder aufgelöst und mit flüssigem  $SO_2$  behandelt wird.

Auf der Centralhütte zu Schemnitz wird eine weitere Raffination (Destilliren im Wasserstoffstrom) nicht ausgeführt, jedoch 94 bis 97 proc. geschmolzenes Tellur dargestellt und verkauft.

Das Einschmelzen des Pulvers geschieht in lutirten Thontiegeln unter der Muffel eines Probirofens, wobei bestimmte, nach vielen Versuchen ermittelte Zuschläge gegeben werden, wodurch man trotz der leichten Oxydierung und Verflüchtigung des Tellurs ein genügend hohes Ausbringen erreichen kann.

Das geschmolzene Metall wird zu Stangen von 0,5 bis 3 cm Dicke gegossen oder granulirt. Für Sammlungen werden auch gedrechselte Stäbe verfertigt, die an ihren Bruchflächen das krystallinische Gefüge des Tellurs zeigen.

Im berg- und hüttenmännischen Pavillon der Millenniumsausstellung in Budapest waren zwischen den Ausstellungsgegenständen der schemnitzer Hütte auch Tellurgedenkmedaillen (mit 34 bis 35 g Gewicht pro Stück) aus-

gestellt, ebenso auch eine Collectivsammlung der Tellurroh-, -mittel- und -handelsproducte, unter letzteren ein kleiner Glasaufsatz, dessen Fuss ebenfalls aus Tellurmetall gegossen und gedrechselt war. Das Stück wog in rohem Zustande nahe 1 k und hat abgedrechselt das Gewicht von 820 g, jedenfalls das grösste Stück Tellurmetall, welches man bis jetzt erzeugt!

Schemnitz, den 1. November 1896.

## Reactionen der Kohle bei Elektrolyse.

Von

Prof. Dr. Friedrich Vogel in Charlottenburg.  
(Vortrag, gehalten im Berliner Bezirksverein.)

Wenn ich der liebenswürdigen Aufforderung unseres bisherigen Herrn Vorsitzenden gefolgt bin, an dem ersten Vereinsabende des Berliner Bezirksvereins eine Mittheilung zu machen, und obiges Thema gewählt habe, so leite ich eine moralische Berechtigung dafür aus den beiden Umständen her, dass die zu beschreibenden Versuche einerseits zeigen, dass es mit Hülfe der elektrischen Energie möglich ist, eine Synthese organischer Substanzen aus verschiedenen Modificationen der Kohle herbeizuführen, andererseits weil, wie Sie wissen, das sog. Element der Zukunft in jüngst verflossener Zeit in vielen Köpfen herumgespuht hat, welches berufen sein sollte, die chemische Energie der Kohle rationell in elektrische Energie umzuwandeln im Wege des Hydroelements. Nach mir zugegangenen Schreiben darf ich wohl annehmen, dass durch dieses Hydro-Kohle-Zukunftselement der elektrotechnischen Industrie und damit dem Nationalvermögen zeitweilig einiger Schaden zugefügt worden ist. (Vgl. d. Z. 1896, 754.)

Dass Kohle in der Form von Retortengraphit, wie sie für galvanische Ketten verwendet wird, auch als Kathode eine, und zwar ziemlich verwickelte, Reaction zeigt, ist durch die Beobachtungen von Berthelot<sup>1)</sup> und Tommasi<sup>2)</sup> sicher. Beide Forscher beobachteten, dass eine Kohle-Zink-Kette zwar anfangs eine höhere elektromotorische Kraft entwickle, als eine Platin-Zink-Kette in demselben Elektrolyten, dass aber die elektromotorische Kraft der Kohle-Zink-Kette sehr rasch abnimmt und zwar infolge von Reactionsvorgängen an der Kohle-Elek-

trode. Insbesondere fand Berthelot, dass sich mehr oder minder complicirte Verbindungen bilden, deren einer Theil beständig und durch Abwaschen zu entfernen ist, während der andere Theil wenig beständig ist und sich analog den Hydryren des Platins verhält. Leider sind mir eingehende Untersuchungen dieser, an sich gewiss hochinteressanten, Verbindungen nicht bekannt.

Weit eingehender sind die Reactionen untersucht, welche bei den verschiedenen Modificationen der Kohle: Holzkohle, Retortengraphit und Graphit, als Anode eintreten. Ich darf wohl gleich vorausschicken, dass Holzkohle und Retortenkohle wesentliche Unterschiede nicht gezeigt haben. Ich werde daher von ihnen in Zukunft kurzweg von Kohle sprechen. Ebenso haben sich die Graphite verschiedener Herkunft, böhmischer, sibirischer, piemontesischer und Ceylon-Graphit als gleichwerthig erwiesen. Es versteht sich von selbst, dass die verschiedenen Proben sorgfältigst gereinigt wurden.

Ich will auch gleich bemerken, dass ich selbst vor etwa 10 Jahren, gelegentlich von Versuchen, welche für die Praxis bestimmt waren, Erfahrungen mit Kohle gesammelt habe, welche mit den zu beschreibenden qualitativ übereinstimmen, dass ich damals aber leider nicht die Zeit und die Gelegenheit hatte, die Sache quantitativ weiter zu verfolgen.

Schon nach ihrer ersten Mittheilung<sup>3)</sup> hatten die beiden italienischen Forscher A. Bartoli und G. Papasogli gefunden, dass bei der Elektrolyse einer Kali- oder Natronlösung, an einer Kohlenelektrode kaum eine merkliche Gasentwicklung eintritt, dass dagegen die Anode rasch zerfällt.

Selbst eine Graphitanode ergab bei genügender elektromotorischer Kraft mit destillirtem Wasser einen sichtbaren Zerfall.

In der Flüssigkeit, welche bei der Elektrolyse mit Kohle-Anoden erhalten wurde, fanden sie die Benzocarbonsäuren: Mellithsäure und Hydromellithsäure an das Alkali gebunden. Neben diesen löslichen Körpern fand sich in dem schwarzen Bodenschlamm ein glänzender, schwarzer Körper<sup>4)</sup> von eigenthümlichen Eigenschaften. Er ist kaum löslich in den bekannten Lösungsmitteln, dagegen löst er sich in alkalischen Lösungen und haftet fest auf vegetabilischen Fasern. Schon bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt er sich mit Sauerstoff und bildet Mellithsäure und deren Derivate. Weiter gibt

<sup>1)</sup> Comp. rend. Bd. 94 (1882), 1557, Bd. 95 (1882), 11.

<sup>2)</sup> Compt. rend. Bd. 94 (1882), 1407, 1521 und 1709; Bd. 95 (1882), 81, 174 689.

<sup>3)</sup> Nuovo Cimento (3) Bd. 8 (1880), 278.

<sup>4)</sup> Nuov. Cim. (3) Bd. 10 (1881), 204.