

Zeitschrift für angewandte Chemie

34. Jahrgang S. 153—156

Aufsatzteil und Vereinsnachrichten

19. April 1921

Hauptversammlung zu Stuttgart.

Das Formular zur Anmeldung der Teilnehmer, das versehentlich der vorigen Nummer nicht beigelegt wurde, befindet sich in diesem Heft.

„Alkohol und Essigsäure aus Kalkstein und Kohle“.

Zu meiner Mitteilung in Heft 27 (Angew. Chemie 34, S. 129) habe ich zahlreiche Zuschriften und Anfragen bekommen, aus denen hervorgeht, daß weite Kreise Interesse an der Gründung der „Anhaltisch-Sächsischen Spiritus- und Ätherfabrik“ genommen haben.

In Nr. 12 der „Zeitschrift für Spiritus-Industrie“ vom 24. März 1921 teilt Herr Hennig vom Institut für Gärungsgewerbe die Erfahrungen mit, die Herr Gutsbesitzer Appelt in Mahitzschen bei Belgern und Herr Dr. Foth vom Institut für Gärungsgewerbe bei Versuchen zu Unterhandlungen mit Herrn Sander gemacht haben. Während dieser Herr selber es vorzog, sich einer mündlichen Besprechung zu entziehen, haben sich die Behauptungen seines Vertreters als durchweg unbegründet erwiesen: Weder ist das Verfahren des Herrn Sander, Spiritus aus Calcium-Karbid zu gewinnen, bisher patentiert, noch sind die 31 Millionen Mark, von denen Herr Sander gesprochen hatte, wirklich gezeichnet gewesen, noch hat schließlich die Reichsmonopolverwaltung einen Vertrag abgeschlossen, nach dem dem zu erbauenden Werk 10 Jahre lang täglich 15000 Liter Spiritus zum Preise von M 5,50 für das Liter abgenommen werden sollten. Die Richtigstellung, die Herr Sander dann in der „Elbtalzeitung“ (Belgern) am 7. Oktober 1920 veröffentlichte, hat sich als durchaus unzulänglich erwiesen. In dem demnächst erscheinenden Jahresbericht des „Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland“ wird Genaueres hierüber enthalten sein.

Die Firma Siemens & Halske, A.-G., schreibt mir, daß auch mit ihr Herr Sander zuerst über ein Projekt für die Herstellung von Calcium-Karbid in Schachtöfen verhandelt habe und erst infolge ihrer ausführlichen Widerlegungen ein Projekt über Calcium-Karbid-Herstellung auf elektrischem Wege ausarbeiten ließ. Als Herr Sander sodann den Wunsch aussprach, Siemens & Halske möchten als Generalunternehmer die ganzen Anlagen, also auch die Weiterverarbeitung des Acetylens auf synthetischen Alkohol, in die Hand nehmen oder sich wenigstens mit einem Teil der Lieferungssumme an dem Unternehmen beteiligen, fand eine eingehende Besprechung des Herrn Sander mit Herrn Prof. Engelhardt statt, da die Firma natürlich erst an das Unternehmen herantreten konnte, nachdem sie einen vollständigen Einblick in seine technische Durchführbarkeit und wirtschaftlichen Aussichten gewonnen hat. Um diese Fragen entscheiden zu können, verlangte die Firma von Herrn Sander

1. Zusendung der Abschriften seiner Deutschen Patentanmeldungen, welche nach seiner Aussage die Vorprüfung bereits bestanden haben und demnächst zur Veröffentlichung kommen sollen.

2. Abschrift des angeblich bereits abgeschlossenen Vertrages mit der Reichsspirituszentrale betreffend Übernahme des synthetisch erzeugten Alkohols.

3. Nähere Angaben darüber, ob und mit welchem finanziellen Aufwand es möglich wäre, in unseren Laboratorien eine Versuchsanordnung mittlerem Umfang aufzustellen, an Hand deren wir uns über das Verfahren und dessen voraussichtliche Betriebskosten auf Grund eigener Wahrnehmungen unterrichten könnten.“

Auf diese im Dezember 1920 gestellten Forderungen hat der „Generaldirektor“ und „Doktor“ Sander nicht geantwortet.

Schließlich teile ich noch folgendes Schreiben der Reichsmonopolverwaltung mit:

„Nach § 136 des Gesetzes über das Branntweinmonopol vom 26. Juli 1918 hat die Reichsmonopolverwaltung für Branntwein die Maßnahmen zu treffen, die zur Herstellung von Branntwein aus Calcium-Karbid, die ausschließlich dem Reiche zusteht, erforderlich sind. Die Erzeugung von Karbidbranntwein kann demnach nur im Einvernehmen mit der Monopolverwaltung stattfinden.“

Die in den letzten Tagen in den Zeitungen wiederholt erwähnte Aktiengesellschaft „Anhaltisch-Sächsische Spiritus- und Ätherfabrik“ in Nienburg a. S., die übrigens dem zuständigen Amtsgericht unbekannt ist, ist wegen der Herstellung von Karbidspiritus an die Monopolverwaltung noch nicht herangetreten. Die Monopolverwaltung ist lediglich im Sommer 1920 in Verhandlungen eingetreten mit Unternehmern, die unter dem Namen „Sächsische Spiritus- und Ätherwerke“ in Belgern bei Torgau eine bei dem zuständigen Amtsgericht bis vor kurzem noch nicht eingetragene Aktiengesellschaft gründen wollten; diese Verhandlungen sind ohne Ergebnis geblieben.“

Nachdem somit Herr Sander sich der ernsthaften Prüfung der technischen Grundlagen seines Verfahrens regelmäßig entzogen hat und auch für die günstige Verwertung des etwa von ihm gewonnenen Spiritus keine Aussichten bestehen, dürfte über den Charakter der von ihm geplanten Unternehmungen wohl kaum mehr ein Zweifel bestehen.

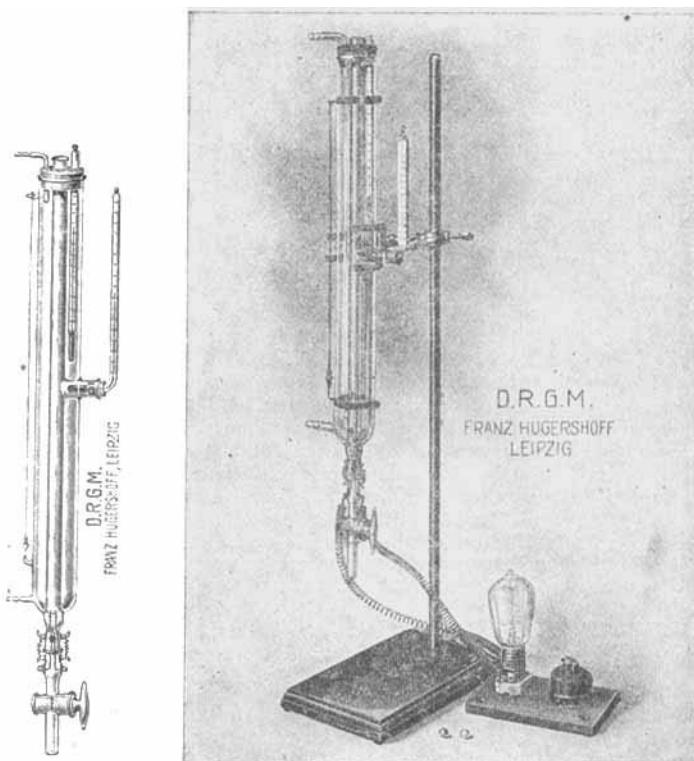
Prof. Dr. B. Rassow.

Über Viscositätsbestimmungen.

Von Dr. ROBERT FISCHER, Berlin.

(Eingeg. 4./4. 1921.)

Da, soviel mir bekannt geworden ist, sich das von mir konstruierte Viscosimeter zur Bestimmung hochviscoser, auch dunkelgefärbter Substanzen¹⁾ gut eingeführt und in Fachkreisen Beifall gefunden hat, glaube ich, daß einige weitere Mitteilungen über kleinere Verbesserungen und gemachte Beobachtungen verschiedentlich Interesse finden werden. Soll der Apparat auch für die Viscositätsbestimmung wasserhaltiger Produkte (Leimlösungen usw.) Verwendung finden, so kommt in diesem Falle der Anschluß der elektrischen Signalvorrichtung an eine Starkstromleitung nicht in Frage; hier läßt sich in doppelter Weise Abhilfe schaffen: entweder schließt man die Alarmvorrichtung (elektrische Klingel) an eine Schwachstromleitung (z. B. Akku-



lator von 2 V. 3 Amp.) an, oder man unterschichtet bis zur Höhe des Kontaktes mit einer indifferenten Flüssigkeit z. B. mit Tetrachlor-Kohlenstoff. Auf diese Weise kann dann die Bestimmung ohne jede Schwierigkeit durchgeführt werden. — Ferner wurde ich darauf aufmerksam gemacht, daß die fallende Kugel beim Passieren des Seiten-tubus aus ihrer Bahn gebracht wird und diese Stelle beschleunigt rotierend passiert. Dies macht sich namentlich bei der Viscositätsbestimmung niedrigviscoser Produkte bemerkbar. Es ist mir nun gelungen, auch diesen Übelstand teilweise zu beseitigen, indem ich das Rohr an der dem Seitentubus gegenüberliegenden Wandung erweitert habe, wodurch die rotierende Bewegung in Wegfall kommt und bewirkt wird, daß die Kugel diese Stelle ohne Änderung ihrer Bahn mit einer etwas erhöhten Geschwindigkeit passiert. — Vielfach wurde der Wunsch ausgesprochen, die Fallzeit der Kugeln zu erhöhen, um namentlich bei der Bestimmung der Viscosität dünnflüssiger Produkte nicht zu geringe Fallzeiten zu bekommen, bei denen die Beobachtungsfehler zu sehr ins Gewicht fallen. Hier ist die Abhilfe darin gelegen, daß man zur Bestimmung solcher Flüssigkeiten mit größeren dimensionierten Kugeln arbeitet. Auf diese Weise lassen sich die Fallzeiten beliebig um ein Mehrfaches steigern. Ich halte es für angezeigt, wenn je drei verschiedene dimensionierte Aluminium- und Messingkugeln zur Verwendung kommen, die dann wohl allen möglichen Verwendungszwecken genügen. Selbstverständlich muß aber dann die Eichung des Apparates für eine jede dieser Kugeln erfolgen. — Ich möchte auch nicht versäumen auf die Wichtigkeit hinzuweisen, daß die Kontaktstelle hinreichend hoch liegt. Ist dies nicht der Fall, und liegt der Kontakt zu tief, so daß die Heizflüssigkeit diesen Teil nur unvollkommen umspült, so sind Fehler möglich, da in diesem Falle das Aufliegen der Kugel auf den Kontaktdraht zu langsam erfolgt. — Einem mehrfach geäußerten Wunsche folgend,

¹⁾ s. Chem.-Ztg. Nr. 101 v. 21. August 1920, S. 622.

habe ich die Vergleichswerte meines Apparates gegenüber dem Englerschen Viscosimeter festgestellt, möchte aber diese Zahlen zunächst nur als Annäherungswerte bezeichnen, da ich noch eine weitere Bestimmung unter Verwendung größer dimensionierter Kugeln vorzunehmen beabsichtige:

bei 20° C entsprechen
unter Verwendung der Aluminiumkugel einem F⁰ . . . 14 E⁰
bei 50° C entsprechen
unter Verwendung der Aluminiumkugel einem F⁰ . . . 3,8 E⁰
bei 50° C entsprechen
unter Verwendung der Messingkugel einem F⁰ . . . 2,4 E⁰.

Hier möchte ich gleich darauf hinweisen, daß die Verwendungsmöglichkeit meines Apparates gegenüber dem Englerschen eine ganz erheblich größere ist. In Englerschen Apparaten müssen Bestimmungen, die in meinem Apparate bei 20° C unter Verwendung einer Messingkugel in kürzester Zeit vorgenommen werden können, bei 50° C in wesentlich längerer Zeit durchgeführt werden, und während hochviscose Produkte sich im Englerschen Apparate überhaupt nicht oder nur unter ganz besonderen Schwierigkeiten bestimmen lassen — ich erwähne nur, daß es aus einer Reihe von Gründen beispielsweise unmöglich ist, einen hochviscosen Lack etwa bei einer Temperatur von 100° C im Engler zu bestimmen, da ja eine derartige Erhitzung vielfach zu Unzuträglichkeiten führt usw. — so kann in meinem Apparat bei entsprechender Wahl der Kugel eine solche Bestimmung bei weit niedrigerer Temperatur in kürzester Zeit erfolgen. — Bei der Viscositätsbestimmung von Gelatinen empfiehlt es sich, einige Vorsicht bei der Wahl der Temperatur walten zu lassen, bei der die Bestimmung erfolgen soll; ich habe bei meinen Versuchen als die bestgeeignete Temperatur 35°—40° C gefunden und konnte bei dieser Temperatur Bestimmungen von 20° Lösungen mühelos durchführen. Im Verlaufe dieser Untersuchungen bin ich bezüglich der Viscositäts-Steigerung oder Minderung der Gelatinen bei Zusatz verschiedener Salze zu recht interessanten Ergebnissen gekommen, über die ich gegebenenfalls noch berichten werde. Jedenfalls bietet der Apparat eine gute Hilfe bei der Bewertung von Gelatinen für bestimmte Zwecke. — Auch für die Firnißkontrolle hat sich der Apparat in der Praxis bestens bewährt. Ermöglicht er doch auf Grund angelegter Tabellen lediglich an Hand der beobachteten Viscosität die zur Einstellung eines Firnißes oder Lackes nötigen Zusätze zahlenmäßig anzugeben. Als weiterer Vorteil muß es bezeichnet werden, daß eine Zahl genügt, um über die Viscosität eines jeden Firnißes oder Lackes hinreichend Auskunft zu geben, eine viel zuverlässigere Angabe als etwa ein zurückgestelltes, im Laufe der Zeit bei seiner Beschaffenheit vielfachen Veränderungen ausgesetztes Handmuster. — Ich beabsichtige auch weiterhin diesem Apparate mein volles Interesse zuzuwenden und ihn nach besten Kräften weiter auszubauen, damit er weiten Kreisen als handlicher technischer Hilfsapparat bestens zu dienen vermag. [A. 58.]

Über Verbrennungsanalysen mit Tellurdioxyd.

Von Dipl.-Chem. Th. R. GLAUSER † in Dornach (Schweiz).

(Eingeg. 6.4. 1921.)

Es ist im analytischen Laboratorium von Vorteil, Verfahren und Apparate zu besitzen, die vielseitige Anwendungsmöglichkeiten bieten. Von diesem Gesichtspunkte aus erschien mir schon vor mehreren Jahren die Verbrennungsanalyse mit Tellurdioxyd interessant. (R. Glauser: Über Verbrennungsanalysen mit Tellurdioxyd, Chemiker-Zeitung 1914, Nr. 17, S. 187.)

Ich beschäftigte mich damals mit Stickstoffbestimmungen in Nitriden, hauptsächlich in Aluminiumnitrid, Stickstoff- und Kohlenstoffbestimmungen in Calciumcyanamid, Kohlenstoffbestimmungen in Ferrochrom und anderen Ferrolegierungen und suchte dabei nach einem Körper, der ähnlich wie Kupferoxyd usw. in der organischen Elementaranalyse den Kohlenstoff vollständig zu Kohlendioxyd oxydiert und den Stickstoff quantitativ als Element entwickelt. Dabei war von vornherein gegeben, daß der gesuchte Körper wenig flüchtig sei, und daß er aufschließend wirke, daß er also die zu analysierenden Substanzen auch in Stückform vollständig zu lösen vermöge. Bei dem vorwiegend basischen Charakter der zu analysierenden Körperklassen kam ein Oxydationsmittel mit sauren Eigenschaften in Betracht.

Eine Reihe von Vorversuchen, zum Teil auf früheren Studien über Selen und Tellur fußend, ergab, daß ganz besonders Tellurdioxyd allgemein als dieses Aufschluß- und Oxydationsmittel in Frage kommen könne. Eine schon damals angestellte orientierende Versuchsreihe ließ dessen Verwendungsmöglichkeit konstatieren zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Karbiden, Cyanamiden, Ferrolegierungen, allen Eisensorten, Schwermetallen überhaupt, Graphit. Ebenso wurde dessen Eignung zur einfachen und raschen Bestimmung des Stickstoffs in Nitriden, Cyanamiden usw. erkannt.

Tellurdioxyd wird in der Literatur als farbloser oder weißer, kristalliner, schwerer Körper beschrieben, der bei beginnender Rotglühhitze zu einer durchsichtigen, dunkelgelben Flüssigkeit schmilzt. Über die Flüchtigkeit des geschmolzenen TeO₂ variieren die Angaben: meine eigenen Beobachtungen decken sich mit denjenigen Staudenmaiers, der auch bei längerem Erhitzen im Glasrohr vor dem Gebläse nur geringe Sublimation auf kleine Entfernung beobachtete. Bei stärkerer Sublimation konnte ich fast immer Selen im Sublimat nachweisen. Auch elementares Te ist etwas flüchtiger.

Von den chemischen Eigenschaften interessiert hier besonders die schon von Berzelius gemachte Beobachtung der energischen Reduktion zu Te beim Erhitzen mit Kohle und diejenige von H. Rose über die Reduktion zu Te durch Schmelzen mit KCN. Als Grundlagen zu meinen Analysen seien hier ferner die folgenden chemischen Eigenschaften des geschmolzenen oder schmelzenden TeO₂ erwähnt: CaC₂, CaN₃C reagieren kräftig unter Reduktion zu Te, ebenso das sonst ziemlich indifferente AlN. Die meisten Metalle lösen sich im überschüssigen geschmolzenen oder schmelzenden TeO₂ verhältnismäßig leicht auf; dabei entsteht Te, Metalltellurit- und Tellurid. Sulfidische Erze, wie FeS₂, CuS, ZnS usw. lösen sich ebenfalls unter Bildung von reduziertem Te und Entwicklung von SO₂.

Schwer schmelzbares Glas (Jenaer Glas, böhmisches Glas) wird von geschmolzenem TeO₂ wenig angegriffen.

Es blieb nach den oben angeführten Feststellungen noch die Frage zu prüfen, ob der Kohlenstoff quantitativ zu Kohlendioxyd oxydiert, der Stickstoff quantitativ als Element ausgetrieben werde, um an die analytische Verwertung derselben zu schreiten. Darauf soll in der Folge bei den untersuchten Körperklassen eingegangen werden.

Zur Herstellung des TeO₂ habe ich das folgende Verfahren als vorteilhaft gefunden:

Zwei Teile gepulvertes Te werden mit einem Teil H₂O in einem geräumigen Erlenmayerkolben, der vorsichtshalber in einer Porzellanschale steht, versetzt. Zu dem gleichmäßig angefeuchteten Te setzt man nach und nach (im Freien oder unter gut ziehendem Abzug) im ganzen einen Teil konz. HNO₃. Die Zugabe der HNO₃ hat in kleinen Mengen zu geschehen, und der Kolben ist jeweils gut umzuschütteln, um ein Überschäumen der Reaktionsmasse zu vermeiden. Nach und nach können die HNO₃-Zusätze vergrößert werden. Die Masse wird während dieser Operation ziemlich rasch weißgrau und erscheint meist nach Zusatz von ungefähr der Hälfte der Säure fast fest. Weitere kleine Zusätze von HNO₃ bewirken dann unter lebhafter Entwicklung von N-Oxyden rasch eine Zersetzung dieser Zwischenverbindung. Nach erfolgter Zugabe von aller Säure ist der weitaus größte Teil des TeO₂ als grauweißer, sandiger Niederschlag ausgeschieden. Das Ganze wird nun in eine Porzellanschale gegossen unter Benützung der jeweils rasch sich oben sammelnden klaren Flüssigkeit zum Ausspülen des Erlenmayerkohlbens. Unter zeitweiligem Aufrühen wird die Schale mit Inhalt nun noch einige Zeit auf dem Sandbad oder einer Wärmeplatte erhitzt, bis keine auf eine Reduktion hindeutende Entwicklung von N-Oxyden mehr wahrnehmbar ist. Nun gießt man die überstehende klare, meist durch Cu blaugrün gefärbte Flüssigkeit möglichst vollständig ab und trocknet das zurückgebliebene, feste TeO₂ gut. Um es für die N- und C-Bestimmungen gebrauchsfähig zu erhalten, ist es notwendig, die flüchtigen Beimischungen, die hauptsächlich aus zurückgebliebenen N-oxyden und SeO₂ bestehen, vollständig zu verjagen. Das getrocknete TeO₂ wird zu diesem Zwecke portionsweise in guten Porzellans- oder Quarzriegeln geschmolzen. Sowohl Porzellans- als Quarzriegel werden von schmelzendem TeO₂ etwas angegriffen, und es ist besonders bei Quarzriegeln darauf zu achten, daß der Boden blasenfrei und dick sei. Im geschmolzenen TeO₂ werden nur noch Spuren von SeO₂ und keine N-Oxyde mehr zurückgehalten. Meist bemerkt man aber beim Schmelzen, daß noch kleine Mengen Te unoxydiert geblieben sind: Kugelchen von diesem Element schwimmen auf dem geschmolzenen TeO₂. Dies beeinträchtigt aber die Verwendbarkeit des TeO₂ zur Analyse in keiner Weise. Das geschmolzene TeO₂ wird vorteilhaft in eine weite Quarzschatze gegossen, worin es rasch erstarrt. Nach dem Erkalten wird es im Porzellansmörser gepulvert und ist nun zur C- und N-Bestimmung verwendbar. Die nach diesem einfachen Verfahren erhaltene Menge von geschmolzenem, analysenfertigem TeO₂ beträgt bei einigermaßen vorsichtigem Arbeiten 95—98% der Theorie. Aus der vom festen TeO₂ vor dem Trocknen abgegossenen Flüssigkeit läßt sich durch Eindampfen zur Trockene noch etwas TeO₂ gewinnen; dasselbe ist aber zu stark mit Metallnitrataten (hauptsächlich Cu(NO₃)₂) verunreinigt, um ohne weiteres zur Analyse verwendet zu werden. Ich verarbeite es daher analog den bei den Bestimmungen zurückbleibenden TeO₂-schmelzen, worauf später zurückgekommen werden wird.

Die Kohlenstoffbestimmung durch Oxydation mit schmelzendem TeO₂.

Der folgende Apparat hat sich dazu ganz allgemein als praktisch erwiesen:

In die aus Verbrennungsglas (am besten Jena) bestehende Schnellröhre C von 8—20 cm Länge und 15—18 mm innerem Durchmesser, die vor dem Gebrauch durch Glühen oder Ausreiben von Staub usw. gründlich gereinigt ist, wägt man nacheinander die Substanz, deren C-Gehalt bestimmt werden soll, und die zur Analyse nötige Menge TeO₂. Mit letzterem wird eventl. an den Wandungen hängengebliebene Substanz leicht heruntergespült. TeO₂ und Substanz werden nachher durch passendes Schwenken der Röhre möglichst gut gemischt. Durch einen gut schlüsselnden Gummistopfen mit den entsprechenden, auf vorstehender Zeichnung angegebenen Glas- und Schlauchverbindungen wird die Schmelzröhre C nun einerseits mit der Apparatur AB verbunden, die zur Befreiung der durchzusaugenden Luft von CO₂ dient, und andererseits mit der U-Röhre D, die CaCl₂ enthält und eventl. entwickelte Feuchtigkeit zurückhalten soll. An die U-Röhre wird