

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  $F^0 \dots 14 E^0$   
bei 50° C entsprechen  
unter Verwendung der Aluminiumkugel einem  $F^0 \dots 3,8 E^0$   
bei 50° C entsprechen  
unter Verwendung der Messingkugel einem  $F^0 \dots 2,4 E^0$ .

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  $TeO_2$  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  $TeO_2$  erwähnt:  $CaC_2$ ,  $CaN_3C$  reagieren kräftig unter Reduktion zu Te, ebenso das sonst ziemlich indifferente  $AlN$ . Die meisten Metalle lösen sich im überschüssigen geschmolzenen oder schmelzenden  $TeO_2$  verhältnismäßig leicht auf; dabei entsteht Te, Metalltellurit- und Tellurid. Sulfidische Erze, wie  $FeS_2$ ,  $CuS$ ,  $ZnS$  usw. lösen sich ebenfalls unter Bildung von reduziertem Te und Entwicklung von  $SO_2$ .

Schwer schmelzbares Glas (Jenaer Glas, böhmisches Glas) wird von geschmolzenem  $TeO_2$  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  $TeO_2$  habe ich das folgende Verfahren als vorteilhaft gefunden:

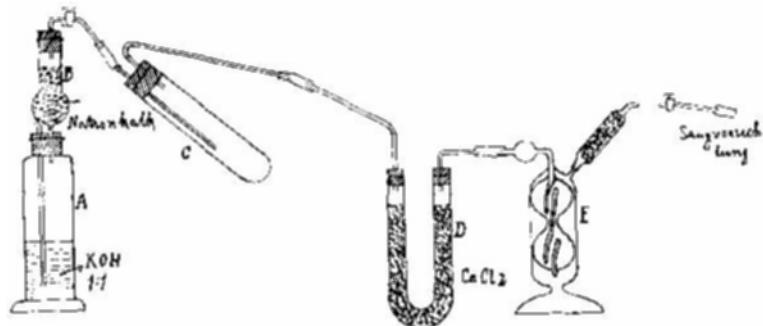
Zwei Teile gepulvertes Te werden mit einem Teil  $H_2O$  in einem geräumigen Erlenmayerkolben, der vorsichtshalber in einer Porzellanschale steht, versetzt. Zu dem gleichmäßig angefeuchteten Te setzt man nach und nach (im Freien oder unter gut ziehendem Abzug) im ganzen einen Teil konz.  $HNO_3$ . Die Zugabe der  $HNO_3$  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  $HNO_3$ -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  $HNO_3$  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  $TeO_2$  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 Erlenmayerkobens. 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  $TeO_2$  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  $SeO_2$  bestehen, vollständig zu verjagen. Das getrocknete  $TeO_2$  wird zu diesem Zwecke portionsweise in guten Porzellans- oder Quarzriegeln geschmolzen. Sowohl Porzellans- als Quarzriegel werden von schmelzendem  $TeO_2$  etwas angegriffen, und es ist besonders bei Quarzriegeln darauf zu achten, daß der Boden blasenfrei und dick sei. Im geschmolzenen  $TeO_2$  werden nur noch Spuren von  $SeO_2$  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  $TeO_2$ . Dies beeinträchtigt aber die Verwendbarkeit des  $TeO_2$  zur Analyse in keiner Weise. Das geschmolzene  $TeO_2$  wird vorteilhaft in eine weite Quarzschale 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  $TeO_2$  beträgt bei einigermaßen vorsichtigem Arbeiten 95—98% der Theorie. Aus der vom festen  $TeO_2$  vor dem Trocknen abgegossenen Flüssigkeit läßt sich durch Eindampfen zur Trockene noch etwas  $TeO_2$  gewinnen; dasselbe ist aber zu stark mit Metallnitrataten (hauptsächlich  $Cu(NO_3)_2$ ) verunreinigt, um ohne weiteres zur Analyse verwendet zu werden. Ich verarbeite es daher analog den bei den Bestimmungen zurückbleibenden  $TeO_2$ -schmelzen, worauf später zurückgekommen werden wird.

### Die Kohlenstoffbestimmung durch Oxydation mit schmelzendem $TeO_2$ .

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

In die aus Verbrennungsglas (am besten Jena) bestehende Schmelzröhre 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  $TeO_2$ . Mit letzterem wird eventl. an den Wandungen hängengebliebene Substanz leicht heruntergespült.  $TeO_2$  und Substanz werden nachher durch passendes Schwenken der Röhre möglichst gut gemischt. Durch einen gut schließenden 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  $CO_2$  dient, und andererseits mit der U-Röhre D, die  $CaCl_2$  enthält und eventl. entwickelte Feuchtigkeit zurückhalten soll. An die U-Röhre wird

der gewogene  $\text{CO}_2$ -Absorptionsapparat (ich verwende dazu einen Kaliapparat) angeschlossen. Vor dem Anschluß des Kaliapparates wird bei wissenschaftlichen Arbeiten mittels einer Saugpumpe Luft durch ABCD hindurchgesaugt. Da die ganze Apparatur ein kleines Volumen besitzt, ist die Verdrängung der  $\text{CO}_2$ -haltigen Luft durch  $\text{CO}_2$ -freie ziemlich rasch erreicht; andererseits ist aber auch der Fehler beim Unterlassen dieser Operation recht unbedeutend. Nach Anschluß des gewogenen Kaliapparates wird das Ganze vorerst auf Dichtigkeit geprüft. Hierauf schließt man den Hahn nach AB, und die Verbindung mit der Saugpumpe wird vorerst unterbrochen. Vorsichtig wird nun die Schmelzröhre C angewärmt; ich benütze zur Heizung vorteil-



haft die Barthelschen Benzingebläse „Malachit“ oder einen Azetylbrenner. Nach und nach wird die Temperatur gesteigert, worauf dann bald die Gasentwicklung beginnt. Dieselbe ist am Kaliapparat sehr schön zu beobachten und durch langsameres oder schnelleres Steigern der Hitze einigermaßen zu regulieren. Wenn die Gasentwicklung nach erfolgtem Schmelzen der Masse im Schmelzrohr nachläßt, so wird das Rohr, das nicht zu fest in einer Stativklammer gehalten wird, von Zeit zu Zeit geschüttelt, wodurch oft die Gasentwicklung wieder belebt wird. Entwickelt sich auch nach dem Schütteln bei lebhafter Glühhitze der Röhre kein Gas mehr, so ist die Reaktion beendet, der Hahn nach AB wird nun geöffnet und der Kaliapparat an die Saugvorrichtung angeschlossen, und nun wird Luft im richtigen Tempo durchgesaugt. Dabei läßt man das Gebläse noch kurze Zeit voll brennen und reduziert die Flamme dann ganz allmählich. Nach etwa 5 Minuten kann man sie meistens ganz löschen, und nach etwa 15 Minuten ist bei nicht zu groß dimensioniertem Apparat auch sicher alle entwickelte  $\text{CO}_2$  im Kaliapparat absorbiert. Über die Größe der Einwagen von Substanz und  $\text{TeO}_2$  wird bei den verschiedenen zu untersuchenden Körperklassen jeweils das Nötige erwähnt werden. Die Behandlung der zurückgebliebenen kostbaren Schmelzen und auch der Schmelzröhren soll bei der Rückgewinnung des Te behandelt werden.

Zum Nachweis, daß aller C in den nachstehend zu beschreibenden Körperklassen auch wirklich zu  $\text{CO}_2$  und nicht vielleicht zum Teil nur zu CO oxydiert wird, schaltete ich im vorstehend beschriebenen Apparat zwischen dem Schmelzrohr C und dem U-Rohr D bei zahlreichen Versuchen eine Röhre mit schwach glühendem Palladiumasbest ein. Die gleiche Substanz (auch recht C-reiche, wie Graphit und  $\text{CaN}_2\text{C}$  wurden so behandelt) wurde nun einmal mit und einmal ohne Oxydationsmöglichkeit des eventuell vorhandenen CO analysiert. Eine Differenz im Analysenresultat konnte nicht nachgewiesen werden. Da übrigens auch bei den C-reichen Produkten ohne Palladiumasbeströhre immer gut übereinstimmende Resultate erhalten werden, so darf als feststehend angenommen werden, daß sich bei Gegenwart von überschüssigem  $\text{TeO}_2$  neben dem  $\text{CO}_2$  kein CO bildet.

### I. Die Kohlenstoffbestimmung im Eisen.

Die  $\text{TeO}_2$ -Methode eignet sich zur Bestimmung des C in allen Eisensorten. Material, das sich bohren läßt, verwende ich am liebsten in Form von Bohrspänen; doch ist das Verfahren auch geeignet, Stückchen bis zu 3—5 mm in verhältnismäßig kurzer Zeit aufzulösen. Die Lösung erfolgt im allgemeinen um so rascher, je mehr C das Eisen enthält: ganz reine Sorten von Schmiedeeisen mit unter 0,2% C und Carme Stähle lösen sich am langsamsten und sind am vorsichtigsten zu behandeln. Stark C-reiche Roheisen sind vorteilhaft in nicht zu feinen Spänen oder nicht zu feinem Pulver zu verwenden, weil sonst die Reaktion leicht zu stürmisch wird und das entwickelte Gas zu rasch den Absorptionsapparat passiert. Auf jeden Fall hat das Erhitzen der Schmelzröhre entsprechend langsam zu geschehen, wenn man doch gezwungen ist, mit so feinem Material zu arbeiten. Die Einwage für das Eisen benesie ich in der Regel mit etwa 1 g; bei ganz C-armen Sorten kann die Einwage auch ein Mehrfaches davon betragen. Die zur Oxydation notwendige Menge  $\text{TeO}_2$  beträgt für jedes Gramm Fe etwa 9 g. Wiederholte Versuche haben gezeigt, daß bei weniger  $\text{TeO}_2$  weniger  $\text{CO}_2$  gefunden wird; von 9 g  $\text{TeO}_2$ , aufwärts je g Fe bleiben die C-Resultate konstant und entsprechend denjenigen, die mit anderen bekannten Verfahren gefunden werden. Die Dauer einer Bestimmung ist abhängig von der Qualität und von der Form des zu untersuchenden Eisens. Bei C-reichen Sorten in Form von Bohrspänen oder von Pulver dauert die eigentliche Verbrennung 3—10 Minuten (größerer Si-Gehalt wirkt etwas verlangsamt), während das Anheizen mit etwa 5 Minuten und das vollständige Durchsaugen des  $\text{CO}_2$  nach der Verbrennung mit 15 Minuten bemessen werden muß. Material in Stückform braucht

zur vollständigen Lösung, d. h. bis zum Ende der Reaktion länger; doch habe ich auch dafür nie mehr als 30—40 Minuten beobachtet, wodurch sich die ganze Versuchsdauer auf minimal 25 und maximal 50—60 Minuten stellt. Ungefähr diese letztere Zeit muß man auch für das in Form von Spänen vorliegende Schmiedeeisen rechnen, weil, wie bereits erwähnt, hier der Angriff durch das geschmolzene  $\text{TeO}_2$  bedeutend langsamer ist. Die nachstehend angeführten Tabellen enthalten einen Teil meiner seit 1915 mit dieser Methode persönlich ausgeführten C-Bestimmungen in verschiedenen Eisensorten. — Da bei mehreren dieser Proben die Bestimmung des Graphit-C notwendig war, mögen die entsprechenden Resultate, weil ebenfalls nach der  $\text{TeO}_2$ -Methode erhalten, mit angeführt werden. Die Graphitbestimmung wurde dabei jeweils durch Lösen des Fe in  $\text{HNO}_3$ , Filtration des Graphit- $\text{SiO}_2$ -Rückstandes, der zur Erleichterung der Operation mit etwas HF versetzt worden war, auf ein möglichst kleines Asbestfilter, Auswaschen des Rückstandes, Trocknen, äußerst sorgfältiges Einführen des Asbestpropfens mit dem Graphit in eine der beschriebenen Schmelzröhren, ausgeführt. Nach vollständiger Einführung der Asbest-Graphitsubstanz wird 6—8 g  $\text{TeO}_2$  nachgeschüttet, und zwar wieder in der Weise, daß dadurch aller an den Rohrwandungen eventuell hängengebliebener Graphit hinuntergerissen wird. Hierauf erfolgt die Verbrennung in gewohnter Weise, wobei nur berücksichtigt werden muß, daß beim Schmelzen des  $\text{TeO}_2$  der Asbest-Graphit zum Teil auf ersterem schwimmt, wodurch die Reaktion ganz bedeutend verlangsamt werden kann. Nur sehr starkes Erhitzen und häufiges Schütteln der lose eingeklemmten Verbrennungsrohre bewirken dann, allerdings oft erst nach 20—30 Minuten, ein vollständiges Verbrennen des Graphits. Dessen Bestimmung ist also mit  $\text{TeO}_2$  bedeutend weniger elegant als die Bestimmung des Gesamt-C und auch weniger elegant als die Graphitbestimmung mit Hilfe des Neubauertiegels. Sie wird also nur in Erwägung eines solchen Tiegels in Frage kommen.

### Tabellen über Kohlenstoffbestimmungen in Eisen:

Eisensorte	Gesamt-C mit $\text{TeO}_2$ %	Graphit mit $\text{TeO}_2$	Vergleichsresultate n. and. Verfahren, %	Bemerkungen
Flußeisen der Firma Escher Wyß & Co.	0,18 0,162	—	0,03	
Grauguß von Escher Wyß & Co.	3,02	—	3,06	
Ni-Mn-Stahl v. Escher Wyß & Co.	0,601	—	0,592	
Stahl Nr. S 3 v. Escher Wyß & Co.	0,43	—	0,41	
Grauguß Nr. 238 von Escher Wyß & Co.	3,44	—	3,42	
Nr. S 74 (5% Ni) von Escher Wyß & Co.	3,85	—	3,83	
Nr. G 215/20 v. Escher Wyß & Co.	3,35	—	3,30	
G 214, weicher Grauguß von Escher Wyß & Co.	3,47	—	3,47	
Elektrolyt. Roheisen	3,40; 3,41	—	—	
Weiches Eisen	0,137; 0,133 0,164 0,20; 0,21	—	—	

(Fortsetzung folgt.)

Diese Vergleichsresult. wurd. im Laboratorium d. Firma Escher Wyß & Co. durch Verbrennung im elektr. Ofen im Sauerstoffstrom erhalten.

### Bücherbesprechungen.

**Berichtigung.** In meiner Besprechung des Leitfadens von Prof. G. Frerichs (diese Zeitschr. Nr. 29, S. 144) ist eine beanstandete Formulierung des Ammoniakgleichgewichts infolge eines Druckfehlers falsch zitiert worden. Referent wollte zum Ausdruck bringen, daß er die vom Verfasser gebrauchte Formulierung  $\text{N} + 3\text{H} \rightleftharpoons \text{NH}_3$  für Konrad Schaefer.

**Praktische Anleitung zur Gewichtsanalyse.** Von A. Gutbier und L. Birkenbach. 2. neubearbeitete Auflage. 86 Seiten. Verlag von Konrad Wittwer, Stuttgart 1919. Preis geb. M 5,75

Das vorliegende, jetzt in 2. Auflage erschienene Praktikumbuch enthält eine größere Zahl von Vorschriften für gewichtsanalytische Bestimmungen, die sich im Unterricht gut bewährt haben. Die Anweisungen sind anschaulich abgefaßt und auch häufig mit Hinweisen auf die Originalliteratur versehen.

Nach einer kurzen Einleitung, die die Bedeutung des Massenwirkungsgesetzes hervorhebt, folgen sogleich die Vorschriften für die einzelnen Übungen. Belehrungen über die Methodik der Gewichtsanalyse sind den Aufgaben in Form von Bemerkungen angefügt; sie kämen wohl besser zur Geltung, wenn sie in einem besonderen Abschnitt zusammengefaßt und dem speziellen Teil vorangestellt würden. Theoretische Erörterungen und Erklärungen der bei den Fällungen und Trennungen in Betracht zu ziehenden chemischen Vorgänge fehlen; die Verfasser haben sich lediglich auf die Wiedergabe der praktischen Vorschriften beschränkt und verweisen im übrigen auf den münd-