

Über Verbrennungsanalysen mit Tellurdioxyd.

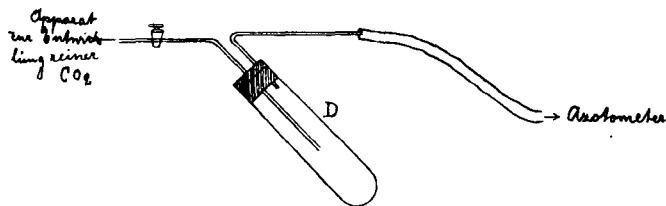
Von Dipl.-Chem. Th. R. GLAUSER † in Dornach (Schweiz).

(Schluß von S. 159.)

Die Stickstoffbestimmung durch Aufschluß mit schmelzendem TeO₂.

Ihre Hauptanwendungsgebiete sind die Metallnitride und Cyanamide; in diesen beiden Körperflassen wird durch Schmelzen mit TeO₂ der N quantitativ als Element frei. Durch geeignete Versuchsanordnung kann er volumetrisch gemessen werden. Meine Apparatur lehnt sich stark an diejenige von Dumas zur N-Bestimmung in organischen Verbindungen an; nur behalte ich als Verbrennungsrohre die einfache reagenzglasartige Form, wie ich sie bei der Kohlenstoffbestimmung benutze, bei.

Die Arbeit gestaltet sich sehr einfach damit wie folgt: In die Verbrennungsrohre D wird nacheinander die zu analysierende Substanz und die nötige Menge TeO₂ eingewogen, und zwar wie bei den C-Bestimmungen so, daß eventuell an den Wandungen hängengebliebene



Substanz durch das nachgeschüttete TeO₂ hinuntergespült wird. Durch Umschütteln wird Substanz und TeO₂ gemischt. Hierauf wird wie bei der Dumaschen N-Bestimmung durch reine CO₂ die Luft aus dem Apparat vollständig entfernt, was leicht und rasch möglich ist bei dessen kleinem Innenvolumen. Nach erfolgter vollständiger Luftverdrängung, die wie bei Dumas konstatiiert wird, schließt man den Hahn zum CO₂-Entwicklungsapparat und beginnt vorsichtig mit dem Anwärmen und Erhitzen des unteren Teiles der Schmelzröhre. Die N-Entwicklung beginnt meist schon vor dem Schmelzen des TeO₂, und ihre Geschwindigkeit kann mit der Flamme ohne jede Schwierigkeit reguliert werden. Wenn auch bei voller Flamme keine Gasentwicklung mehr konstatiert wird, stellt man die Verbindung mit dem CO₂-Entwicklungsapparat wieder her und treibt den Rest des N aus dem Apparat in das Azotometer über. Die ganze Operation ist bei den von mir bis heute hauptsächlich untersuchten Aluminiumnitridsorten und bei Kalkstickstoff leicht und rasch ausführbar und kontrollierbar. Die ganze Arbeit von der Einwage bis zur Messung des N im Azotometer kann leicht in einer Stunde ausgeführt werden.

I. Die Stickstoffbestimmung in Kalkstickstoff mit TeO₂.

Die Einwagen betragen etwa 0,3 g Kalkstickstoff auf etwa 10 g TeO₂. Auszuschließen sind Produkte, die größere Mengen Feuchtigkeit enthalten (sog. granuliertes Cyanamid); dieselben entwickeln natürlich beim Erhitzen schon vor der Einwirkung des TeO₂ Ammoniak. Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über die wichtigeren Resultate:

Material	N-Resultat nach d. TeO ₂ -Verfahren %	Vergleichs- resultate %	Bemerkungen
Kalkstickstoff (Handelsware)	14,70	4,71	
do.	18,62—18,80	--	Verbrannt mit CuO
Kalkstickstoff der bayer. N-Werke			
Trostberg	19,66—19,73	19,64	nach dem Kjeldahlver- fahren in Trostberg
do.	14,35—14,33	14,30	analysiert
do.	20,36—20,20	20,02	
Kalkstickstoff der Cyanamidwerke			
Odda, Norwegen	20,87—20,76	20,90	nach d. Kjeldahlverfahren in Odda analysiert.
do.	10,74—11,19	10,97	Das letzte Produkt ist „granuliertes“ Cyanamid.

II. Die Stickstoffbestimmung in Aluminiumnitrid.

Dieser auch mit KOH oft ziemlich langsam vollständig aufschließbare Körper reagiert mit schmelzendem TeO₂ rasch und vollständig. Die Einwage für ein Produkt mit über 50% AlN beträgt etwa 0,25 g bei Zugabe von 8—10 g TeO₂. Die Resultate sind gut; die Analyse dauert von der Einwage bis zur Messung des entwickelten N im Azotometer knapp eine Stunde.

Voraussichtlich eignet sich die Methode auch zur Bestimmung des Gesamt-N in Gemischen von Cyaniden, Cyanamiden und Nitriden. Weitere Anwendungsgebiete dürften sich überhaupt noch in verschiedenen Richtungen zeigen.

Material	N-Resultat nach d. TeO ₂ -Verfahren %	Vergleichs- resultate %	Bemerkungen
AlN der Aluminium- industrie A.-G., Neuhausen do.	64,69—64,60 AlN 92,22—92,24—92,27	64,2—64,5 AlN 91,8—91,4	KOH-Aufschluß, Titration d. NH ₃

So war beispielsweise die Bestimmung des Schwefels in Erzen Gegenstand einiger Voruntersuchungen; die Resultate sind aber auf diesem Gebiete noch nicht einwandfrei, so daß es fraglich erscheint, ob hier eine quantitative Oxydation zu SO₂ zu erreichen ist.

Kritik der C- und N-Bestimmungen mit TeO₂.

Wie eingangs erwähnt, bestreicht die Methode ein verhältnismäßig ausgedehntes Gebiet und läßt sich zweifellos noch anderswo mit Erfolg anwenden. Die Apparatur ist denkbar einfach, und die Arbeit ist leicht übersichtlich und kontrollierbar. Die Methode arbeitet im allgemeinen rasch, und die Resultate sind gut.

Auf Grund meines kleinen eingangs erwähnten Aufsatzes in der Chemikerzeitung referiert darüber kurz Prof. Dr. Döring in der Chemikerzeitung Nr. 117, S. 734, Jahrgang 1915. Sein Hauptbedenken gegen eine allgemeine Einführung des Verfahrens in die Laboratoriumspraxis besteht natürlich in dem verhältnismäßig hohen Preis des Te.

Unter Zugrundelegung eines Ankaufspreises von Fr. 100,— je kg Tellur und einer Ausbeute von 95% TeO₂ käme das kg TeO₂ ohne die nicht bedeutenden Eigenkosten bei dessen Herstellung aus Te auf etwa Fr. 80,— zu stehen. Den durchschnittlichen Verbrauch an TeO₂ für jede Analyse auf etwa 10 g berechnet, den Verschleiß an Verbrennungsrohren zu Fr. 0,30, stellt sich eine einfache Analyse auf Fr. 1,10. Diese Zahl ermäßigt sich nun aber dadurch, daß das Te zum größten Teil aus den Schmelzen wieder zurückgewonnen werden kann, ohne daß man die dazu verwendete Arbeit hoch einzuschätzen braucht, weil sie größtenteils neben der eigentlichen analytischen Tätigkeit als Nebenbeschäftigung ausgeführt werden kann. Zweifellos bleibt der Preis, den man für Materialverbrauch bei den Analysen mit TeO₂ einsetzen muß, immer noch verhältnismäßig hoch, und Werke, die täglich eine sehr große Zahl von Betriebsanalysen auszuführen haben, werden leicht billigeren Methoden den Vorzug geben. Bei den C-Bestimmungen in den gewöhnlichen Eisensorten muß das TeO₂-Verfahren in den meisten Fällen vor dem billigeren und ebenso rasch und genau arbeitenden Verbrennungsverfahren im Sauerstoffstrom im elektrischen Ofen zurücktreten. Immerhin sind auch hier Fälle denkbar, wo man sich trotzdem für das TeO₂-Verfahren entschließt oder entschließen muß. Gewisse Ferrolegerungen aber und Harfstähle werden sicher trotz des hohen Preises des Te vorteilhaft mit TeO₂ aufgeschlossen. Auch bei der AlN- und Kalkstickstoffanalyse dürfte es selbst in Werken in vielen Fällen vorteilhaft sein, mit TeO₂ aufzuschließen, statt die KOH-Methode und die Kjeldahlsche N-Bestimmung anzuwenden. Daß aber besonders das analytische Laboratorium, das nicht nur eine oder mehrere Analysengattungen regelmäßig auszuführen hat, in der Methode Vorteile erkennen wird, ist mir aus vieljähriger eigener Praxis vollständig klar.

Die Rückgewinnung des Te aus den Analysenschmelzen.

Diese in Anbetracht der Seltenheit und des hohen Preises des Te äußerst wichtige Frage wurde eingehend studiert. Es war naheliegend, womöglich zu einem Rückgewinnungsverfahren zu kommen, das sich für alle oder annähernd alle Schmelzen verwenden ließ.

In allen kann nachgewiesen werden:

1. Te-Metall, das durch die Reduktion des TeO₂ entstanden ist, und das sich in der Regel von der eigentlichen Schlacke beim Zerschlagen derselben in Form von Kugelchen löst. Das auf diese Weise zurückgewonne Te-Metall macht je nach der Menge und den Eigenschaften des analysierten Körpers bis zu 25% des verwendeten Te aus.

2. Eigentliche Schlacke, bestehend aus Tellurit, TeO₂ und Tellurid. Diese Schlacke hat, je nachdem Fe, Kalkstickstoff usw. analysiert wurde, verschiedenes Aussehen und verschiedene Eigenschaften. Fe-Schlacken sind beispielsweise dunkel und glasartig. Häufig können sie durch vorsichtiges Anwärmen und nachfolgendes stärkeres Erhitzen zum Teil aus der Schmelzröhre herausgegossen werden. Nach dem Wiedererstarren und Abkühlen des darin verbliebenen Restes auf gewöhnliche Temperatur genügt meist ein Schütteln und Klopfen gegen die Handfläche, um auch diesen herauszulösen, besonders wenn man einige gröbere Schlackenstückchen vorher wieder dazugab. Auf diese Weise hält eine Verbrennungsrohre oft mehrere Operationen aus, bevor sie ausgewechselt werden muß. Andere Schmelzen, wie Kalkstickstoffschlacken usw., lösen sich schwer vom Glas. Das untere Ende der Schmelzröhre muß dann meist zerschlagen werden, um die Schmelze herauszubekommen. Oft genügt allerdings auch hier längeres Stehenlassen mit konz. HCl und wiederholtes Umschütteln; beschleunigend wirkt zeitweises Erwärmen. Es ist für die Ökonomie der Analyse neben der Wiedergewinnung des TeO₂ eben auch wichtig, die Schmelzröhren möglichst ausgiebig zu verwenden. Auf jeden Fall sollen auch die Stummel, deren zugeschmolzenes Ende zur

Wiedergewinnung des Te in der Schlacke zerschlagen werden mußte, nicht fortgeworfen werden. Dieselben werden in konz. HCl getaucht zur möglichst vollständigen Lösung der anhaftenden Schlackenreste und hernach wieder zugeschmolzen. Ich habe beobachtet, daß Röhren bis zu 8 cm Länge, genügend schief eingeklemmt, damit der Gummistopfen nicht angegriffen wird, noch zur Analyse verwendet werden können.

Bestechend erscheint auf den ersten Blick der Gedanke der Wiedergewinnung des Te aus den Schlacken durch deren Erhitzung mit Kohle, resp. Graphit, um die Reaktion nicht zu stürmisch werden zu lassen. Tatsächlich läßt sich auf diese Weise auch leicht und rasch ein größerer Teil des Te direkt als Element wieder zurückgewinnen. Doch bleibt der in der Schlacke zurückgehaltene Anteil immerhin zu erheblich, als daß dieselbe nicht nachher doch noch auf nassem Wege behandelt werden müßte, und aus diesem Grunde empfiehlt sich das Verfahren nicht.

Das Erhitzen der feinst gepulverten Schlacke mit HNO_3 , in der Meinung, dadurch den Großteil der Metalle als Nitrat in Lösung zu bringen, während das meiste Te als TeO_2 ungelöst bleibt, führt bei den meisten Schlacken, hauptsächlich bei den Fe-Schlacken, auch bei recht langem Digerieren nicht zum Ziele.

So habe ich dann schließlich das folgende, allgemein gültige Verfahren gewählt: 100 g gepulverte Schlacke werden mit 500 ccm konz. techn. HCl eine oder mehrere Stunden lang unter öfterem Umrühren in der Kälte stehengelassen und hierauf noch eine halbe Stunde bis nahe zum Sieden erwärmt. In erster Linie verwendet man dazu die Säure, die vorher schon zum Lösen der Verbrennungsrohrenrückstände benutzt worden war. Allfällig sich bildende Krusten müssen gelöst werden. Man verdünnt nun mit $\frac{1}{2}$ l Wasser und filtriert, indem man die Flüssigkeit möglichst klar abgießt, durch einen größeren Faltenfilter. Den Rest mit dem Rückstand filtriert man durch ein kleines glattes Filter und wäscht dieses mit verdünnter HCl, bis diese farblos abfließt, zuletzt einige Male mit Wasser (Rückstand A).

Die vereinigten Filtrate ergänzt man mit Brunnenwasser zu 1600 ccm. Diese Lösung wird in einem großen Porzellanbecher oder Jenaer Becherglas auf etwa 80° erwärmt. Dann stellt man auf Wasserbad oder legt 2–3 Asbestplatten zwischen Becherglas und Wärmeplatte, bedeckt mit Uhrglas und fügt allmählich 150 g Zink zu. Dieses darf nicht auf einmal zugesezt werden, da die Gasentwicklung unter Umständen zu heftig würde. Man läßt in der Wärme stehen, bis die Gasentwicklung aufhört.

Der entstandene Niederschlag B wird mittels einer Nutsche von der Flüssigkeit getrennt, dreimal mit je 50 ccm 10%iger HCl gewaschen, zuletzt mit Brunnenwasser, und möglichst trockengesaugt. Wenn das Gewicht bestimmt werden soll, wird er schließlich bei 100° getrocknet. Das salzaure Filtrat enthält bei richtiger Arbeit nur Spuren von Tellur und kann deshalb in der Regel weggeschlossen werden. Etwaige beträchtlichere Reste müßten durch weitere Zugabe von Zink und nötigenfalls Salzsäure in der Hitze ausgefällt werden. [Die vereinigten salzauren Filtrate (C) werden auf etwa 60° erwärmt und ein kräftiger Strom von H_2S eingeleitet. Wenn sich die Flüssigkeit völlig geklärt hat, wird der entstandene Sulfidniederschlag (D) ebenfalls abgenutscht und mit Wasser ausgewaschen. Eine Probe der Flüssigkeit wird durch Einleiten von H_2S auf etwa noch vorhandenes Te geprüft, bevor dieselbe weggeschlossen wird.]

Verarbeitung von Rückstand A: Er läßt sich nach dem Trocknen leicht vom Filter ablösen und wird verarbeitet, wenn eine genügende Menge davon gesammelt ist, z. B. 100 g. Diese werden mit 100 ccm Wasser gleichmäßig befeuchtet, hierauf mit ebensoviel konz. HNO_3 versetzt. Wenn die Stickoxydentwicklung nachgelassen hat, wird unter Umrühren zur Trockne gebracht. Der trockene Rückstand wird in analoger Weise wie die ursprünglichen Schlacken behandelt, d. h. man extrahiert ihn mit der fünffachen Menge HCl in der Wärme, verdünnt mit ebensoviel Wasser und filtriert. Der noch verbleibende Rückstand ist größtenteils SiO_2 (Scherben von den Verbrennungsrohren). Das Filtrat reduziert man ebenfalls in der Wärme mit so viel Zn, als man von A eingewogen hatte. Das so gewonnene Tellur (C) wird mit B zusammen verarbeitet. [Das Filtrat vom ausgeschiedenen Te (C wird mit B vereinigt) erwärmt man auf etwa 60° und leitet H_2S bis zur Klarung der Flüssigkeit ein. In der Regel wird nur wenig Te-Sulfid (F) ausfallen. Es wird auf einem glatten Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und läßt sich dann leicht von demselben ablösen. F wird mit D vereinigt].

Verarbeitung von Te (B und C): 100 g werden im Erlenmayer von 1 l mit 100 ccm Wasser gleichmäßig befeuchtet (wenn man von bestimmten Mengen ausgeht, kann man auch den noch feuchten, abgepreßten Filterrückstand direkt mit HNO_3 behandeln). Man stellt den Erlenmayerkolben in eine größere Porzellanschale und fügt in kleinen Portionen nach und nach bis 120 ccm konz. HNO_3 zu. Es findet jeweils eine stürmische Entwicklung von N-Oxyden statt. Nach Zusatz der angegebenen Menge Säure (in der Regel genügen 100 ccm) soll die ausgeschiedene Masse gelblichweiß, nicht mehr schwärzlich-grau gefärbt sein. Sie wird, wie bei der Herstellung des TeO_2 beschrieben wurde, mit Hilfe der überstehenden Flüssigkeit möglichst vollständig in eine passende Porzellanschale gespült. Die Weiterverarbeitung zu analysenfertigem TeO_2 geschieht genau in der auf S. 154 angegebenen Weise.

Weiterverarbeitung des Sulfidniederschlags (D und F): Da der Sulfidniederschlag nur einen kleinen Teil des Gesamt-Te aus-

macht, läßt man mehrere solche Niederschläge zusammenkommen, um wenigstens etwa 100 g davon verarbeiten zu können. Diese werden wie B im 1 l-Erlenmayerkolben mit 100 ccm Wasser befeuchtet und sodann mit 150 ccm konz. HNO_3 in gleicher Weise wie das Te (B) behandelt, bis man einerseits einen getrockneten Niederschlag (G) und andererseits eine Lösung (H) erhält, welche letztere neben viel Metallnitratn (hauptsächlich $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, allerdings nur wenig Te enthält). Sie kann zur Trockne eingedampft werden, ähnlich oder zusammen mit der auf S. 154 beschriebenen Restflüssigkeit und wird in diesem Zustand frischen, gepulverten Schlacken zur HCl-Behandlung beigemischt.

Der Niederschlag G verlangt wegen seines S-Gehaltes noch eine Behandlung: er muß weiter erhitzt werden, wobei der S schmilzt und meist noch starke N-Oxydentwicklung stattfindet. Die Masse färbt sich dunkler. Man erhitzt zuletzt auf schwachem Gebälse, wobei sich der S zu entzündet, aber bald wieder erlöscht, bis keine SO_2 mehr wahrnehmbar ist. Beim Vertreiben des S ist wieder ein Teil des TeO_2 zu Te reduziert worden, weshalb man dieses nochmals oxydieren muß. Man befeuchtet nach dem Erkalten schwach mit Wasser, fügt allmählich 25 ccm konz. HNO_3 zu und bringt wieder unter Umrühren zur Trockne. Nach dem Schmelzen ist dann auch dieses TeO_2 analysenfertig. [A. 59.]

Rundschau.

Jubiläums-Preisaufgabe des Geh. Legationsrats z. D. B. Wedding.

Der Verein zur Förderung des Gewerbfleißes setzt einen Preis von 3000 Mark aus für die beste übersichtliche Zusammenstellung der neueren technisch-wirtschaftlichen Probleme auf dem Gebiete der Chemie und Physik. Lösungen der Aufgabe sind bis zum 1. November 1921 an die Geschäftsstelle des Vereins ohne Namensnennung mit Kennwort einzureichen. Der Lösung ist ein verschlossener Briefumschlag, enthaltend den Namen des Verfassers, mit dem gleichen Kennwort beizufügen.

Das Heft vom 9./4. 1921 der Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure ist als Sonderheft für Wärmewirtschaft erschienen. Es berichtet über den Stand der wirtschaftlichen Krafterzeugung und Wärmeausnutzung und weist neue Wege in die Zukunft. Das reichausgestattete Heft wird über den Kreis der Bezieher der Zeitschrift hinaus Fabrikanten und Betriebsleitern, Ingenieuren und Kaufleuten wertvolle Anregungen bieten. — Aus dem Inhalt seien folgende Beiträge hervorgehoben: Eberle „Über Wärmewirtschaft“; Schulte „Wärmewirtschaft auf Steinkohlenzeichen“; Trenkler „Aufgaben und Ziele der Vergasung in der Wärmewirtschaft“; Berner „Dampfkesselfeuерung“; Loschge „Verfeuerung minderwertiger Brennstoffe auf Wanderrosten“; Schneider „Abwärmeverwertung“; Sarazin „Kraft- und Wärmewirtschaft in der chemischen Industrie“; Claassen „Wärmewirtschaft in der Rübenzuckerindustrie“. — Der Einzelpreis für das Heft beträgt für Deutschland M 10,—, für das Ausland M 25,— on.

Die Firma Ph. Rosenthal & Co. Akt.-Ges., Porzellanfabrik Selb (Bay.), verlegt ihre Abteilung für Herstellung von Porzellan für Laboratoriumsbedarf und für chemisch-technische Zwecke in ihre Zweifabrik Porzellanfabrik F. Thomas, Marktredwitz (Bay.). Der neue Betrieb ist mit den modernsten keramischen Maschinen ausgestattet. on.

Personal- und Hochschulnachrichten.

Dr. K. Ramsauer, a. o. Prof. in Heidelberg, hat einen Ruf auf den Lehrstuhl der Physik an der Technischen Hochschule in Danzig als Nachfolger von Prof. Friedr. Krüger erhalten und angenommen.

Gestorben sind: Hofrat Dr. A. Bauer, pensionierter Prof. der allgemeinen Chemie an der Technischen Hochschule in Wien, im 86. Lebensjahr am 12. 4. — Chemiker Dr. W. Bötticher in Dresden. — Dr. E. Hassencamp am 3. 4. im Alter von fast 65 Jahren. — Chemiker Dr. G. Hentschel in San Franzisko. — Prof. Dr. C. Heyer in Dessau.

Bücherbesprechungen.

Die Metalle und ihre Verbindungen. Von Prof. Dr. J. Koppel. Sammlung Göschen Nr. 812, 813 und 814. Vereinigung wissenschaftlicher Verleger Walter de Gruyter & Co., Berlin u. Leipzig 1920.

Preis pro Heft M 2,10 + 100% Zuschlag

Verfasser hat die schwierige Aufgabe, für die bewährte Sammlung Göschen eine leicht verständliche und doch streng wissenschaftliche Darstellung der Metalle und ihrer Verbindungen zu liefern, in ganz ausgezeichneter Weise gelöst. Der Inhalt der drei Hefte ist viel reicher und wertvoller, als man bei ihrem Umfang erwartet, und das erfolgreiche Bestreben des Verfassers, sowohl rein chemische, wie auch technologische und physikalisch-chemische Gesichtspunkte in gleicher Weise zur Geltung zu bringen, verdient besondere Anerkennung. Hervorgehoben sei ferner, daß auch die Komplexchemie und die Koordinationslehre eine Berücksichtigung gefunden haben, die man in manchen größeren Werken vermißt.