

# Volumetrische Bestimmung des Tellurs, eine maassanalytische Studie, I. Theil

von

Dr. Bohuslav Brauner.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. October 1890.)

## Einleitung.

In meinen Untersuchungen über das Tellur brauchte ich eine Methode, welche mir erlauben würde, dasselbe möglichst rasch und doch genau quantitativ zu ermitteln. Die bisherigen wenigen gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden erfordern viel Zeit und da sie gewogene Filter voraussetzen, so sind sie auch nicht sehr genau. In meiner Abhandlung über das Atomgewicht des Tellurs<sup>1</sup> habe ich schon darauf hingewiesen, mit welchen Fehlern die auf die Wägung des reducirten Tellurs gegründete Methode behaftet ist.

Maassanalytische Methoden zur Bestimmung des Tellurs gab es bisher nicht — dieses Gebiet ist eine *Tabula rasa*. Es ist mir gelungen, mehrere diesem Zwecke entsprechende Methoden auszuarbeiten. Dieselben sind theils im Principe neu, zum Theil beruhen sie auf der Anwendung von zur Bestimmung anderer Elemente dienenden Methoden.

Zur Fortsetzung meiner Untersuchungen über das Tellur wurde mir von der kaiserl. Akademie Wissenschaften zu Anfang des Jahres 1890 wieder eine reichliche Subvention ertheilt, für welche ich der hohen Akademie meinen innigsten Dank auszusprechen die Ehre habe.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 10, 411—457.

**Erste Methode.**

Princip. Salzsäure Lösungen von Tellurdioxyd werden durch Zinnchlorür reducirt unter Ausscheidung von freiem Tellur und Bildung von Zinnchlorid.

Schema:

- a)  $\text{TeCl}_4 + 2\text{SnCl}_2 = \text{Te} + 2\text{SnCl}_4$  oder  
 b)  $\text{H}_2\text{TeO}_3 + 2\text{SnCl}_2 + 4\text{HCl} = \text{Te} + 2\text{SnCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  oder  
 c)  $\text{TeO}_2 + 2\text{SnCl}_2 + 4\text{HCl} = \text{Te} + 2\text{SnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Das überschüssige unreducirte Zinnchlorür wird mit Jodlösung zurücktitrirt:

- d)  $\text{SnCl}_2 + 2\text{HCl} + \text{J}_2 = \text{SnCl}_4 + 2\text{HJ}$ .

Erfordernisse:

- α) Eine Lösung von Zinnchlorür. Man kocht etwa 80 g granulirtes Zinn mit etwa 200 cm<sup>3</sup> Salzsäure so lange noch Wasserstoffentwicklung stattfindet, giesst ab, setzt zu den erhaltenen 150 cm<sup>3</sup> noch 450 cm<sup>3</sup> Salzsäure und verdünnt endlich mit Wasser zu 1 l. Die Lösung, welche mit Wasser noch mehr verdünnt werden kann, je nachdem man grössere oder kleinere Mengen von Tellur bestimmen will, wird in einer Kohlensäureatmosphäre aufgehoben.
- β) Eine Jodlösung, enthaltend im Liter 7 g Jod und 10 g Jodkalium.

Ausführung. Man bringt die salzsäure Lösung des Tellurdioxyds in einen Messkolben (ich verwendete solche von 100 cm<sup>3</sup> Inhalt) und setzt unter Erwärmen die Zinnlösung hinzu. Solange letztere noch nicht vorwaltet, ist die Flüssigkeit von feinpulverigem Tellur getrübt, klärt sich aber sofort, besonders nach dem Aufkochen, sobald das Zinnchlorür vorwaltet. Nachdem man sich durch Zusatz einer kleinen Menge Zinnchlorür überzeugt hat, dass keine weitere Fällung mehr stattfindet, so verdünnt man mit (wenn möglich luftfreiem) Wasser bis zur Marke und verdrängt die Luft aus dem Halse des Kölbchens durch Zusatz von etwas Natriumbicarbonat. Man kühlt den Kolben auf gewöhnliche Temperatur ab und ermittelt während des Erkaltns das Verhältniss zwischen der Jod- und Zinnlösung. Nach dem Erkalten füllt man mit Wasser bis zur Marke und bestimmt in einem aliquoten Theile der klaren, über dem Tellur stehenden

Lösung durch Titration mit Jod die Menge des überschüssigen Zinnchlorürs. Sollten noch Tellurtheilchen in der klaren Lösung schweben, so filtrirt man sie durch ein trockenes Faltenfilter oder die von Fessenden<sup>1</sup> beschriebene Modification desselben, da feinvertheiltes Tellur bei Gegenwart von Salzsäure, Jodlösung langsam entfärbt. Die verbrauchte Menge Jodlösung wird auf das ganze Volum von 100  $cm^3$  umgerechnet (das geringe, von Tellur eingenommene Volum kann vernachlässigt werden, da 1 g Tellur nur 0·16  $cm^3$  einnimmt) und die derselben entsprechende Menge Zinnchlorür von dem zur Fällung verwendeten Volum abgezogen, woraus das zur Fällung des Tellurs dienende Volum Zinnlösung resultirt.

Es sollte zunächst ermittelt werden, ob die Reaction zwischen Zinnchlorür und einer salzsauren Lösung von Tellurdioxyd<sup>2</sup> nach der durch das obige Schema *a)*, *b)*, *c)* ausgedrückten Gleichung verläuft.

Zunächst wurden die nach der Ausfällung des Tellurs durch Zinnlösung erhaltenen Filtrate auf Tellur geprüft, aber frei davon gefunden, so dass die Fällung durch Zinnchlorür als vollständig angesehen werden muss.

Ferner suchte ich durch Ermitteln des Verhältnisses der Jodlösung einerseits zur arsenigen Säure, anderseits zur Zinnlösung, die Volumina von Jod- und Zinnlösung zu berechnen, welche einem bestimmten Gewicht Tellurdioxyd entsprechen.

Die folgende Proportion drückt das Äquivalenzverhältniss der genannten Stoffe aus:  $As_2O_3 : 4J : 2SnCl_2 : TeO_2$ , d. h. dieselbe Jodmenge, welche 198 Theile (1 Mol.) arsenige Säure in Arsensäure überführt, gibt auch die Menge Zinnchlorür an, welche 159·6 Theile (1 Mol.) Tellurdioxyd reducirt.

(1)<sup>3</sup> 10  $cm^3$  einer  $\frac{1}{10}$  normalen Lösung von Natriumarsenit, enthaltend 0·0495 g  $As_2O_3$  ( $\frac{1}{4000}$  Mol. Gew.) erforderten 17·15  $cm^3$

<sup>1</sup> Fessenden, Chem. News, 60, 102.

<sup>2</sup> Dieselbe enthält, so lange sie concentrirt ist, hauptsächlich Tellurtetrachlorid und ist grünlichgelb; beim Verdünnen wird sie farblos und enthält tellurige Säure neben Salzsäure.

<sup>3</sup> Die eingeklammerten fetten Zahlen bezeichnen hier und weiter unten die Nummern der Versuche.

Jodlösung. Die äquivalente Menge Tellurdioxyd beträgt  $0\cdot0399\text{ g}$  ( $\frac{1}{4000}$  Mol. Gew.).

$0\cdot4803\text{ g}$  Tellurdioxyd wurden in Salzsäure gelöst und mit Zinnlösung gefällt. Verwendet wurden  $55\text{ cm}^3$  der letzteren, wovon  $5\text{ cm}^3 = 47\cdot65\text{ cm}^3$  Jodlösung. Das Filtrat erforderte  $316\cdot5\text{ cm}^3$  Jodlösung =  $33\cdot17\text{ cm}^3$  Zinnlösung, so dass zur Reduction  $55 - 33\cdot17 = 21\cdot83\text{ cm}^3$  Zinnlösung =  $208\cdot0$  Jodlösung verbraucht wurden. Da  $17\cdot15\text{ cm}^3$  letzterer  $0\cdot0495\text{ g}$   $\text{As}_2\text{O}_3$  entsprechen und  $0\cdot0399\text{ g}$   $\text{TeO}_2$  entsprechen sollen, so berechnet sich die verwendete Menge Jodlösung zu  $206\cdot5\text{ cm}^3$  und die zur Reduction dienende Zinnlösung zu  $21\cdot66\text{ cm}^3$ , was mit den wirklich verbrauchten Mengen Jodlösung =  $208\text{ cm}^3$  und Zinnlösung =  $21\cdot83\text{ cm}^3$  so gut übereinstimmt, als dies mit Rücksicht auf die verschiedenen und nur indirect zu vergleichenden Functionen der in Reaction tretenden Körper zu erwarten ist. Weitere Versuche dieser Art ergaben ein gleich annäherndes Resultat.

Der Verlauf der Reaction wurde noch nach einer zweiten Methode controlirt, indem von der folgenden einfacheren Proportion ausgegangen wurde:  $\text{TeO}_2 : 2\text{SnCl}_2 : 4\text{J}$ . Den Ausgang bildete eine gewogene Menge reines Jod, auf welches die Jod- und Zinnlösung in bekannter Weise gestellt wurde.

(2)  $0\cdot4499\text{ g}$  trockenes und bei Gegenwart von Jodkalium resublimirtes Jod in Jodkalium gelöst, erforderte zur Entfärbung, d. h. oxydirte  $32\cdot42\text{ cm}^3$  Zinnlösung, deren  $20\text{ cm}^3$   $36\cdot6\text{ cm}^3$  Jodlösung entfärbten, so dass  $1\text{ cm}^3$  der Jodlösung  $0\cdot0075833\text{ g}$  reines Jod repräsentiren. Da aber  $126\cdot85$  Theile Jod  $39\cdot9$  Theilen ( $\frac{1}{4}\text{ g}$  Mol.-Gew.) Tellurdioxyd äquivalent sind, so repräsentirt  $1\text{ cm}^3$  Jod  $0\cdot0023853\text{ g}$   $\text{TeO}_2$ .

Eine Lösung von  $0\cdot1765\text{ g}$   $\text{TeO}_2$  in Salzsäure wurde mit  $11\text{ cm}^3$  Zinnchlorür gekocht, wovon  $1\text{ cm}^3 = 8\cdot83\text{ cm}^3$  Jod. Zur Rücktitrirung wurde verbraucht  $22\cdot5\text{ cm}^3$  Jod =  $2\cdot548\text{ cm}^3$  Zinnchlorür, so dass zur Reduction  $8\cdot45\text{ cm}^3$   $\text{SnCl}_2$ , entsprechend  $74\cdot63\text{ cm}^3$  Jodlösung verbraucht wurden. Daraus berechnet sich das Gewicht des gefundenen Tellurdioxyds zu  $74\cdot63 \times 0\cdot0023853 = 0\cdot1780\text{ g}$ , statt der eingewogenen  $0\cdot1765\text{ g}$ .

(3) Ein in gleicher Weise ausgeführter Versuch ergab: Verwendet  $11\cdot0\text{ cm}^3$   $\text{SnCl}_2$ ; zurück  $23\cdot15\text{ cm}^3$  Jod; zur Reduction

$8.378 \text{ cm}^3 \text{ SnCl}_2 = 73.98 \text{ cm}^3 \text{ Jod} = 0.17646 \text{ g TeO}_2$ , statt der eingewogenen  $0.1765 \text{ g}$ .

Auch diese beiden Versuche zeigen, dass die Reaction zwischen Zinnchlorür und Tellurdioxyd dem Eingangs angeführten Schema entspricht.

Es ist jedoch in der maassanalytischen Praxis gebräuchlich, den Titre der empirischen Lösungen auf gewogene Mengen der reinen, später zu bestimmenden Substanzen einzustellen, und nach diesem Princip wurden die folgenden Versuche angestellt.

Die Concentration der Zinnlösung variierte in jeder Versuchsreihe und betrug in den Versuchen

4—7	.....	$1 \text{ cm}^3 \text{ SnCl}_2 = 14.1 \text{ cm}^3 \text{ Jod} = 0.02231 \text{ g TeO}_2$
8—10	.....	$1 \text{ cm}^3 \text{ SnCl}_2 = 16.8 \text{ cm}^3 \text{ Jod} = 0.03931 \text{ g TeO}_2$
11—12	.....	$1 \text{ cm}^3 \text{ SnCl}_2 = 8.83 \text{ cm}^3 \text{ Jod} = 0.02089 \text{ g TeO}_2$
13—14	.....	$1 \text{ cm}^3 \text{ SnCl}_2 = 1.85 \text{ cm}^3 \text{ Jod} = 0.00431 \text{ g TeO}_2$

	<u>SnCl<sub>2</sub></u> <u>zugefügt</u>	<u>Jod = SnCl<sub>2</sub></u> <u>zurück</u>		<u>SnCl<sub>2</sub> zur</u> <u>Reduction</u>	<u>TeO<sub>2</sub></u> <u>eingewogen</u>	<u>TeO<sub>2</sub></u> <u>gefunden</u>
(4)	25 cm <sup>3</sup>	79.5 cm <sup>3</sup>	5.63 cm <sup>3</sup>	19.37 cm <sup>3</sup>	0.4322	—
(5)	21	54.8	3.90	17.20	0.3845	0.3839
(6)	55	116.0	8.23	46.77	1.0436	1.0492
(7)	17	89.1	6.32	10.68	0.2348	0.2383
(8)	5	8.5	0.51	4.49	0.1765	—
(9)	14	163.1	9.43	4.57	0.1765	0.1797
(10)	6	26.0	1.55	4.45	0.1765	0.1750
(11)	11	22.5	2.55	8.45	0.1765	—
(12)	11	23.2	2.62	8.38	0.1765	0.1750
(13)	23	4.65	2.51	20.49	0.0883	—
(14)	25	7.85	4.24	20.76	0.0883	0.0895

### Kritik der Methode.

Die Methode gibt, wie die angeführten Versuche zeigen, annähernd genaue Resultate. Sie besitzt die folgenden Fehlerquellen:

Die Zinnchlorürlösung ist an der Luft sehr leicht oxydirbar und ihre Stärke nimmt im Laufe des Versuches beständig ab, besonders während des Aufkochens, des Erkalten und der nachfolgenden Filtration, wie der folgende Versuch zeigt.

(15)  $2\text{ cm}^3$   $\text{SnCl}_2$  erforderten  $33.6\text{ cm}^3$  Jodlösung. Weitere  $2\text{ cm}^3$  wurden mit Wasser verdünnt, aufgeköcht, auf  $100\text{ cm}^3$  verdünnt und erkalten lassen.  $20\text{ cm}^3$  der Lösung erforderten  $6.68\text{ cm}^3$  Jod, also das Ganze  $33.4\text{ cm}^3$  Jod. Von der filtrirten Lösung erforderten  $20\text{ cm}^3$   $6.64\text{ cm}^3$  Jod, also das Ganze  $33.2\text{ cm}^3$  Jod. In Folge der Oxydation ist die Stärke der Lösung von  $2.00$  auf  $1.98$  gesunken.

Diese Fehlerquelle hat zur Folge, dass man den Überschuss des Zinnchlorürs etwas geringer und die Menge des Tellurs etwas grösser findet, doch lässt sich dies vermeiden, wenn man jene durch einen blinden Versuch ermittelte Correction bei der Bestimmung anbringt. Bei der letzten (vergleichenden) Berechnungsweise ist dies jedoch nur dann von einigem Einfluss, wenn das Volum des überschüssig zugesetzten Zinnchlorürs stark variirt.

Möglicherweise ist auch die ungleiche Menge anwesender Salzsäure von Einfluss, auch fällt vielleicht mit dem Tellur etwas Zinn als Tellurzinn nieder, was aber mit Bestimmtheit nicht nachgewiesen werden konnte. Doch scheint es, dass diese Fehlerquellen die Resultate in zu ungleicher Weise nicht beeinflussen.

### Anwendung der Methode.

Handelt es sich darum, das Tellur in salzsaurer Lösung rasch zu bestimmen, so gibt die Methode ganz brauchbare Resultate, wie die folgende Analyse des basischen Tellursulfats beweist.

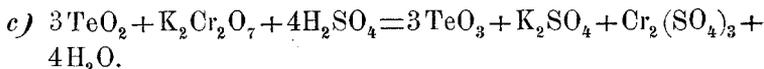
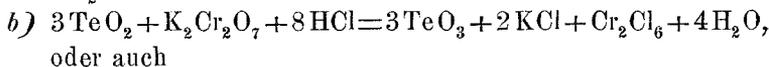
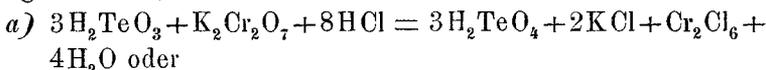
(16)  $0.3198\text{ g}$  Tellursulfat wurden in Salzsäure gelöst und mit  $15\text{ cm}^3$   $\text{SnCl}_2$  gefällt. Der Überschuss des letzteren erforderte  $32.75\text{ cm}^3$  Jod =  $3.39\text{ cm}^3$   $\text{SnCl}_2$ , so dass  $11.61\text{ cm}^3$   $\text{SnCl}_2$  in Thätigkeit traten. Da im Versuch (1)  $21.83\text{ cm}^3$  derselben Zinnlösung  $0.4803\text{ g}$   $\text{TeO}_2$  reducirten, so entsprechen die  $11.61\text{ cm}^3$  Zinnlösung  $0.25544\text{ g}$   $\text{TeO}_2$ . Dies ergibt in 100 Theilen des Salzes:

	Für $\text{Te}_2\text{O}_4 \cdot \text{SO}_3$ berechnet	Gefunden
$\text{TeO}_2$ . . . . .	$79.95$	$79.88$

### Zweite Methode.

Salzsaure Lösungen von Arsen- oder Antimontrioxyd werden bekanntlich durch Chromsäure — nach Kessler — zu den Pentaverbindungen, d. h. Arsen- und Antimonsäure, oxydirt.

Ich versuchte, die zweite volumetrische Bestimmungsmethode des Tellurs auf eine analoge Reaction der tellurigen Säure zu begründen, indem ich voraussetzte, dass der Vorgang nach dem folgenden Schema verlaufen wird:



Bei den Bestimmungen wurde genau das in Lehrbüchern der quantitativen Analyse beschriebene Verfahren eingehalten, indem eine salzsaure, mit Wasser verdünnte Lösung der tellurigen Säure mit überschüssiger Lösung von Kaliumdichromat versetzt wurde. Nach einiger Zeit wurde eine mit etwas Schwefelsäure versetzte Auflösung von Ammoniumferrosulfat so lange hinzugefügt, bis ein Tropfen der Lösung mit einer verdünnten frischen Lösung von Ferridcyankalium eben eine Blaufärbung hervorbrachte. In derselben Weise wurde das Verhältniss zwischen der Eisen- und der Chromlösung ermittelt.

Es wurde eine Reihe orientirender Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob die Reaction zwischen Chromsäure und telluriger Säure dem durch das Schema *a)*, *b)*, *c)* angedeuteten Vorgang entspricht.

2·5 g Kaliumdichromat wurden in 1 l Wasser gelöst. 10 cm<sup>3</sup> dieser Auflösung oxydirten 2·83 cm<sup>3</sup> einer Lösung von Ammoniumferrosulfat. Der Titre wurde zunächst auf arsenige Säure gestellt.

(17) 0·048 g Arsentrioxyd wurden in salzsaurer Lösung nach Kessler titirt. Verbraucht wurden 24 cm<sup>3</sup> Chromlösung und zurück 1·52 cm<sup>3</sup> Eisenlösung = —5·37 cm<sup>3</sup> Chromat, d. h. Chromlösung zur Oxydation = 18·63 cm<sup>3</sup>. Nun oxydirt aber die gleiche Menge Chromlösung 198 Theile As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 Mol.) und

319·2 Theile  $\text{TeO}_2$  (2 Mol.), also  $18\cdot63\text{ cm}^3$  Chromlösung oxydiren  $0\cdot07738\text{ g TeO}_2$ . Die zu den folgenden Versuchen verwendete Quantität von  $0\cdot0737\text{ g TeO}_2$  würde demnach  $17\cdot3\text{ cm}^3$  Chromlösung erfordern.

(18) Die weitere Einstellung wurde auf eine Lösung von Ferrosulfat von bekanntem Gehalt ausgeführt.  $0\cdot1064\text{ g Eisen}$  in schwefelsaurer Lösung erforderten  $35\cdot93\text{ cm}^3$  Chromlösung. Da nach dem Schema  $d) 6\text{ FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  dieselbe Menge Chromlösung 336 Theile Eisen (6 Atome) und 478·8 Theile  $\text{TeO}_2$  (3 Mol.) oxydirt, so oxydirt  $1\text{ cm}^3$  der obigen Chromlösung  $0\cdot004218\text{ g TeO}_2$ . Es erfordern also  $0\cdot0737\text{ g Telluridioxyd}$   $17\cdot5\text{ cm}^3$  Chromlösung.

Der Wirkungswerth der Chromlösung kann noch aus dem Bichromatgehalt berechnet werden. Da  $295\cdot36$  Theile  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (1 Mol.) 478·8 Theile  $\text{TeO}_2$  (3 Mol.) oxydiren, so repräsentirt  $1\text{ cm}^3$  der Chromlösung  $0\cdot00415\text{ g TeO}_2$ . Die verwendete Quantität von  $0\cdot0737\text{ g TeO}_2$  würde also  $17\cdot8\text{ cm}^3$  Chromatlösung erfordern. Es folgen die ausgeführten Versuche.

	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zugefügt	$\text{FeSO}_4 = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zurück		$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zur Oxydation	$\text{H}_2\text{O}$ anwesend	Conc. HCl anwesend	$\text{H}_2\text{SO}_4\ 1/1$ anwesend
(19)	$36\text{ cm}^3$	$4\cdot6\text{ cm}^3$	$-16\cdot3\text{ cm}^3$	$19\cdot7\text{ cm}^3$	$100\text{ cm}^3$	$20\text{ cm}^3$	—
(20)	35	4·4	-15·5	19·5	10	—	$10\text{ cm}^3$
(21)	36	4·7	-16·4	19·6	10	—	10
(22)	40·5	5·9	-20·7	19·8	100	10	—
(23)	40	5·7	-20·0	20·0	100	—	10
(24)	40	5·7	-20·0	20·0	100	20	—
(25)	20	1·0	-2·8	17·2	200	10	—
(26)	20	0·7	-2·5	17·5	200	10	—

Die Wirkung der Chromlösung auf die Tellurlösung dauerte in den Versuchen 19, 20, 21 eine Stunde, in den Versuchen 22, 23, 24 16 Stunden, in dem Versuche 25 zwei Minuten, in 26 fünf Minuten, nach welcher Zeit erst mit Eisen zurücktitrirt wurde.

Eine andere Tellurlösung, enthaltend  $0\cdot1096\text{ g TeO}_2$ , erforderte, aus dem Wirkungswerthe des Dichromats berechnet,  $26\cdot4\text{ cm}^3$  Chromlösung.

	$K_2Cr_2O_7$ zugefügt	$FeSO_4 = K_2Cr_2O_7$ zurück		$K_2Cr_2O_7$ zur Oxydation	$H_2O$ anwesend	Conc. HCl anwesend	$H_2SO_4 \frac{1}{1}$ anwesend
(27)	18 $cm^3$	1·3 $cm^3$	-2·3 $cm^3$	15·7 $cm^3$	100 $cm^3$	—	5 $cm^2$
(28)	30	2·4	-4·5	25·5	100	10 $cm^3$	—
(29)	20	1·8	-3·3	16·7	100	10	—
(30)	25	0·1	-0·2	24·8	100	10	—
(31)	30	2·4	-4·0	25·6	100	10	—
(32)	30	1·9	-3·4	26·6	100	10	—
(33)	30	1·9	-3·4	26·6	100	10	—

Dauer des Versuches 27 = 2 Minuten, 28 = 15 Minuten, 29 = 2 Minuten, 30 = 10 Minuten, 31 = 15 Minuten, 32 und 33 = 24 Stunden.

Eine Lösung von 0·0828 g  $TeO_2 \cdot K_2Cr_2O_7$  berechnet 20·0  $cm^3$ .

	$K_2Cr_2O_7$ zugefügt	$FeSO_4 = K_2Cr_2O_7$ zurück		$K_2Cr_2O_7$ zur Oxydation	$H_2O$	HCl
(34)	30 $cm^3$	5·6 $cm^3$	-10·0 $cm^3$	20·0 $cm^3$	100 $cm^3$	3 $cm^3$
(35)	30	5·6	-10·0	20·0	100	10
(36)	30	5·8	-10·2	19·8	100	3
(37)	30	5·6	-10·0	20·0	100	10
(38)	30	5·7	-10·1	20·1	100	20
(39)	30·2	5·6	-10·0	20·2	100	30

Dauer der Versuche 34 und 35 = 24 Stunden, 36—39 je 10—15 Minuten.

Aus diesen drei Versuchsreihen, deren erste auf nur annähernde Genauigkeit Anspruch erheben kann, geht hervor, dass der Verbrauch an Chromat desto grösser, respective die Oxydation der tellurigen Säure desto vollständiger ist, je länger die Dauer der Einwirkung, je grösser das Volum der ursprünglich zugeetzten Chromatlösung und je grösser die Menge der anwesenden Salzsäure. In schwefelsaurer Lösung verläuft die Reaction, dem Schema *c*) entsprechend, ebenfalls zu Ende, erfordert aber mehr Zeit als in salzsaurer Lösung.

Die vierte Versuchsreihe wurde mit einer „normalen“ Lösung von Kaliumdichromat ausgeführt. Das reinste Salz des Handels wurde in Wasser gelöst und durch gestörte fractionirte Krystallisation gereinigt, wobei nur die mittleren Fractionen zur Verwendung gelangten. Es wurden 2·9536 g ( $\frac{1}{100}$  Mol. Gew.) in Wasser gelöst und zu 1 l Wasser verdünnt. 1  $cm^3$  dieser Lösung

oxydirt, d. h. gibt  $0.004788 \text{ g TeO}_2$  ( $\frac{3}{100}$  Mol. Gew.) an.  $3.1880 \text{ g TeO}_2$  wurden in  $50 \text{ cm}^3$  Salzsäure gelöst, auf  $100 \text{ cm}^3$  mit Wasser verdünnt und von dieser Lösung zu jedem Versuch  $5 \text{ cm}^3 = 0.1594 \text{ g TeO}_2$  verwendet. Bei jedem Versuche wurden  $20 \text{ cm}^3$  concentrirter Salzsäure hinzugefügt und dann so viel Wasser, dass das Gesamtvolum der Lösung  $100 \text{ cm}^3$  betrug. Das Volum der zugesetzten Chromlösung war in allen Versuchen nahezu gleich, so dass alle Versuche unter gleichen Bedingungen ausgeführt wurden. Nur die Dauer der Einwirkung der Chromlösung wechselte, wie aus der letzten Columne ersichtlich.

Aus dem Gewichte des in der Chromlösung enthaltenen Dichromats berechnet sich, dass die verwendete Menge Tellurdioxyd  $= 0.1594 \text{ g}$  zur vollständigen Oxydation  $33.3 \text{ cm}^3$  Chromlösung erfordert.

	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> zugefügt	FeSO <sub>4</sub> = K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> zurück		K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> zur Oxydation	Dauer der Einwirkung	
					h	m
(40)	43.4 cm <sup>3</sup>	13.9 cm <sup>3</sup>	—23.1 cm <sup>3</sup>	20.3 cm <sup>3</sup>	—	1
(41)	40.0	10.7	—17.8	22.2	—	2
(42)	40.4	6.1	—10.4	30.0	—	7
(43)	40.4	4.9	— 8.2	31.8	—	10
(44)	40.0	4.5	— 7.5	32.5	—	17
(45)	40.0	4.4	— 7.3	32.7	—	30
(46)	40.0	4.3	— 7.2	32.8	1	—
(47)	41.0	4.9	— 8.2	32.8	1	15
(48)	40.5	4.4	— 7.3	33.2	3	50
(49)	41.0	4.7	— 7.7	33.3	5	40
(50)	40.5	4.2	— 7.1	33.4	18	—
(51)	40.0	4.0	— 6.6	33.4	18	—
(52)	40.0	3.8	— 6.3	33.7	25	—

Stellt man die in dieser mit ganz besonderer Vorsicht ausgeführten Versuchsreihe erhaltenen Daten graphisch dar, indem man die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Kaliumdichromatlösung als Ordinaten und die entsprechenden Zeiten als Abscissen aufträgt, so erhält man eine sehr regelmässig verlaufende Hyperbel, welche die einzelnen Punkte nahezu deckt.

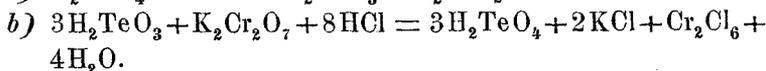
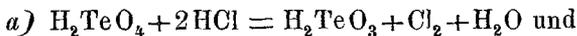
### Kritik der Methode.

Die Hyperbel, welche die Reaction zwischen telluriger Säure und salzsaurer Chromsäure bei abnehmender Quantität beider

und zunehmender Menge der gebildeten Tellursäure und des Chromchlorids zur Anschauung bringt, erreicht den Punkt  $y=33\cdot 3$  bei ungefähr  $x=5h$ , verläuft aber von da an noch nicht parallel der Axe  $x$ , sondern steigt noch sehr wenig an, so dass bei  $x=18$  das  $y=33\cdot 4$  wird u. s. w.

Untersucht man die erhaltenen Lösungen auf tellurige Säure, so findet man Anfangs deutlich nachweisbare und stetig abnehmende Quantitäten derselben, aber bei mehr als einstündiger Wirkung wird die tellurige Säure kaum mehr nachweisbar. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass die Oxydation der tellurigen Säure zu Tellursäure in einer Stunde nahezu erreicht ist, und dass die Hauptreaction von einer Nebenreaction begleitet ist. Eine solche konnte in der That constatirt werden. Die meisten meiner Versuche wurden bei einer Sommertemperatur von  $25-30^\circ$  ausgeführt und es konnte beobachtet werden, dass die Lösungen nach einiger Zeit einen schwachen, aber doch merklichen, eigenthümlichen, an Ozon oder Chlor erinnernden Geruch aushauchen.

Eine salzsaure Lösung von Chromsäure behält ihren Titre bei 20stündigem Stehen unverändert, wie besondere Versuche bewiesen haben. Der Chlor- oder Ozongeruch muss also als eine Eigenthümlichkeit des Gemisches von salzsaurer Chromsäure und Tellursäure betrachtet werden und die Reaction findet offenbar auf Kosten von etwas Chromsäure statt. Man wird deshalb zum Zurücktitriren etwas weniger Eisenlösung verbrauchen als bei ganz normalem Verlaufe der Reaction, und die Menge verbrauchter Chromsäure wird entsprechend grösser werden. Möglicherweise verläuft diese Nebenreaction in den folgenden zwei Phasen:



Wie gross der Einfluss einer solchen Nebenreaction ist, konnte nicht ermittelt werden.

Ein anderer Fehler, der in der entgegengesetzten Richtung das Resultat beeinflusst, besteht darin, dass das Ende der Reaction zwischen Chromsäure und Eisensulfat, erkennbar an der Blaufärbung, die eine verdünnte Ferridcyankaliumlösung mit der nun chromsäurefreien, aber etwas Ferrosulfat enthaltenden Lösung

liefert, erst dann eintrifft, wenn  $100\text{ cm}^3$  der Lösung  $0\cdot4$ — $0\cdot5\text{ cm}^3$  der von mir angewandten Eisenlösung enthalten. Bringt man diese Correction sowohl bei der ebenfalls in einem Gesamtvolum von  $100\text{ cm}^3$  ausgeführten Titrestellung *a*), als auch bei der Bestimmung selbst *b*) an, so wird das Endresultat merklich beeinflusst.

## Uncorrigirt.

- a*)  $20\text{ cm}^3\text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 12\cdot07\text{ cm}^3\text{ FeSO}_4$ .  
*b*)  $41\text{ cm}^3\text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - 4\cdot65\text{ cm}^3\text{ FeSO}_4 = -7\cdot7\text{ cm}^3\text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .  
 $41 - 7\cdot71 = 33\cdot29\text{ cm}^3\text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

## Corrigirt.

- a*)  $20\text{ cm}^3\text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 11\cdot62\text{ cm}^3\text{ FeSO}_4$ .  
*b*)  $4\cdot65 - 0\cdot45 = 4\cdot20\text{ cm}^3\text{ FeSO}_4 = -7\cdot23\text{ cm}^3\text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .  
 $41 - 7\cdot23 = 33\cdot77\text{ cm}^3\text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Man erhält dann statt des normalen Resultates  $= 33\cdot3\text{ cm}^3$  die höhere Zahl, d. h.  $= 33\cdot8\text{ cm}^3$  und die normale Zahl  $33\cdot3$  (corrigirt) erhält man schon nach einer Stunde, aber es ist fraglich, ob ein und dieselbe Correction in *a*) und *b*) angebracht werden darf.

Da die Reaction zwischen salzsaurem Tellurdioxyd und salzsaurem Chromsäure eine oder mehrere Stunden erfordert, so besitzt sie wohl mehr theoretisches als praktisches Interesse.

Weitere volumetrische Bestimmungsmethoden des Tellurs werde ich in einer späteren Abhandlung beschreiben.