

Verhalten von Tellur gegen Wasserstoffsperoxyd

Von

Georg Schluck

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie an der k. k. Technischen
Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1916)

Gemäß der Feststellung von Thenard¹ gehört Tellur zu jenen Körpern, welche auf Wasserstoffsperoxyd keinen Einfluß ausüben, und in der Tat gelang es auch Gutbier und Resenscheck² nicht, Wasserstoffsperoxyd und Tellur miteinander in Reaktion zu bringen. Erst als sie das Tellur in Kalilauge auflösten und diese Lösung mit Wasserstoffsperoxyd behandelten, gelangten sie zu dem Kaliumsalz der Tellursäure.

In vorliegender Arbeit wurde nun nochmals das Verhalten von Tellur in Gegenwart von Wasserstoffsperoxydlösungen untersucht und es gelang bei entsprechend feiner Verteilung des Tellurs, beziehungsweise bei hinreichender Konzentration des Wasserstoffsperoxyds, das Tellur in Wasserstoffsperoxyd aufzulösen.

Das bei den nachstehenden Versuchen zur Anwendung gelangende, von Verunreinigungen freie, reine Tellur wurde in der Weise erhalten, daß zirka 97% käufliches Tellur

¹ Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chem., Bd. I, Abt. 1, p. 138.

² Zeitschr. für anorg. Chem., 42 (1904), p. 174.

zunächst nach dem elektrolytischen Reinigungsverfahren von Himly¹ einer Vorreinigung unterworfen und das hierbei in Form eines tiefschwarzen krystallinischen Pulvers erhaltene Tellur zweimal im Wasserstoffstrome destilliert wurde. Bei der Analyse der durch Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf Tellur erhaltenen Produkte wurde als Reduktionsmittel eine 20prozentige Hydrazinhydratlösung verwendet. Die Versuche erstreckten sich zunächst auf die Einwirkung von verdünntem Wasserstoffsperoxyd auf kolloidales Tellur, welches nach der Zerstäubungsmethode von E. Müller und R. Lucas² erhalten wurde, und es zeigte sich hierbei, daß schon durch Zusatz einer sehr geringen Menge von Wasserstoffsperoxyd (0·15% der Wassermenge, in der das Tellur kolloidal gelöst war) eine vollständige molekulare Auflösung des braunen Tellursols erfolgte. Durch vorsichtiges Konzentrieren einer größeren Menge in Wasserstoffsperoxyd gelöstem kolloidalem Tellur und Versetzen mit konzentrierter Salpetersäure schieden sich die für die Tellursäure charakteristischen oktaedrischen Krystalle aus, welche, mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, in der für das sechswertige Tellur charakteristischen Weise Chlor freimachten, beim Erhitzen im Glasröhrchen unter Wasserabgabe zu einer gelben Flüssigkeit schmolzen und beim Erkalten wieder zu einer weißen Masse erstarrten.

Eine Analyse der Krystalle konnte nicht vorgenommen werden, da deren Menge hierzu nicht ausreichte. Da es sich aber bei späteren Versuchen zeigte, daß durch Behandeln von amorphem Tellur mit Wasserstoffsperoxyd Krystalle erhalten wurden, welche sowohl der gleichen Krystallform angehörten, als auch die oben angeführten Reaktionen zeigten und auch durch die Analyse als Tellursäure agnosziert werden konnten, so kann wohl mit Sicherheit angenommen werden, daß die bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf kolloidales Tellur nach Konzentration der Lösung und Zusatz von Salpetersäure ausgeschiedenen Krystalle Tellursäure sind.

¹ Schriften des Naturwissenschaftlichen Vereines für Schleswig-Holstein, Bd. II, Kiel 1876, p. 117, 123.

² Zeitschr. für Elektrochemie, 11 (1905), p. 521.

Ganz anders verhält sich aber krystallisiertes Tellur, welches in der Kälte, selbst bei Anwendung von 30prozentigem Wasserstoffsuperoxyd, keinerlei erkennbare Veränderung zeigte. In dieser Hinsicht erscheinen die Feststellungen von Thenard,¹ beziehungsweise von Gutbier und Resenscheck² bestätigt.

Um krystallisiertes Tellur in Wasserstoffsuperoxyd aufzulösen, bedarf es einer wesentlich höher konzentrierten Wasserstoffsuperoxydlösung. So zum Beispiel gehen 0·39 g reines krystallisiertes Tellur, welche in einer Achatreibschale feinst zerrieben und in einem langhalsigen Quarzglaskölbchen mit 3 *cm*³ 60prozentigem Wasserstoffsuperoxyd übergossen wurden, erst nach ungefähr achtstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade und mehrmaligem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd in Lösung, wobei es sich zeigte, daß in dem Maße, als sich Tellursäure bildete, auch die Auflösung des Tellurs beschleunigt wurde. Nach dem Erkalten wurde der Kölbcheninhalt in absoluten Alkohol eingegossen, die ausfallenden Krystalle mit Alkohol mehrmals gewaschen und schließlich im Exsikkator getrocknet. Die Reaktion auf Tellursäure mit konzentrierter Salzsäure traf zu; die Krystalle waren klein, aber wohl ausgebildet und zeigten zum Teil Prismenform. Die Analyse von 0·2426 g der Krystalle ergab 0·1350 g Tellur, welche Menge einem Gehalt von 55·65% Tellur entspricht. Da der berechnete Tellurgehalt der Tellursäure 55·56% beträgt, so ist dieses Produkt als reine Tellursäure anzusprechen.

Amorphes, aus salzsaurer Lösung durch schwefelige Säure ausgefälltes Tellur, welches nach dem Auswaschen bei 105° C. getrocknet wurde, zeigt ein ähnliches Verhalten wie das krystallisierte Tellur und geht erst nach längerem Erhitzen mit starkem Wasserstoffsuperoxyd in Lösung. Übergießt man aber beispielsweise 1·65 g frisch gefälltes amorphes Tellur, welches nur durch Waschen mit Alkohol und Äther von Wasser befreit worden war, in einem langhalsigen Quarzglaskölbchen zunächst mit 1 *cm*³ 60prozentigem Wasserstoffsuperoxyd, so geht das Tellur unter starkem Erwärmen zum

¹ L. c.

² L. c.

größten Teil in Lösung, welcher Lösungsprozeß durch Zusatz von weiteren Mengen Wasserstoffsperoxyd (3 cm^3) und Erwärmen vollendet wurde.

Nach dem Erkalten wurde die Lösung in konzentrierte Salpetersäure gegossen, worauf sich nach einiger Zeit rein weiße oktaedrische Krystalle ausschieden, welche mehrmals mit Alkohol gewaschen und schließlich im Exsikkator getrocknet wurden. Diese Krystalle zeigten die bekannten Reaktionen der Tellursäure. Bei der quantitativen Untersuchung ergaben 0.2436 g Substanz 0.1354 g Tellur, entsprechend 55.61% , während bei einer zweiten Bestimmung 0.2404 g Substanz 0.1340 g Tellur, entsprechend 55.74% , enthielten, so daß auch diese untersuchten Krystalle aus reiner Tellursäure bestanden.

Da das bei vorstehenden Versuchen verwendete hochkonzentrierte Wasserstoffsperoxyd zwecks Konservierung geringe Mengen Schwefelsäure enthielt und immerhin der Einwand hätte geltend gemacht werden können, daß die Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf das Tellur durch eine katalytische Wirkung der Schwefelsäure bedingt werde, so wurden diese Versuche auch mit starkem schwefelsäurefreien Wasserstoffsperoxyd wiederholt, wobei es sich zeigte, daß auch bei Abwesenheit von Schwefelsäure sowohl amorphes als auch krystallisiertes Tellur durch starkes Wasserstoffsperoxyd in Tellursäure übergeführt wurde.

Zum Schlusse wurde noch die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Tellurelektroden, welche sich in Wasserstoffsperoxydlösungen verschiedener Konzentration befanden, untersucht und auch hierbei festgestellt, daß sowohl bei Anwendung einer Tellurkathode als auch bei Anwendung einer Telluranode Tellursäure gebildet wurde. Überdies zeigte sich außer der Bildung von Tellursäure bei Anwendung einer in 1.5% iges Wasserstoffsperoxyd eintauchenden Tellurkathode, daß an derselben grauschwarze, zusammenhängende Flocken entstanden, welche entweder dauernd an der Kathode haften blieben oder nach und nach zu Boden fielen. Die Kathode selbst blieb hierbei blank und glänzend.

Bei den bisherigen Arbeiten, bei welchen Tellurkathoden in Anwendung standen, zeigte es sich, daß das Tellur sowohl kathodisch zerstäubt, als auch in Tellurwasserstoff übergeführt wurde (siehe z. B. die Arbeiten von Magnus,¹ beziehungsweise von E. Müller und R. Lucas²). Da nun einerseits durch Einleiten von nach der Methode von Ernyei³ hergestelltem Tellurwasserstoff in 1·5prozentiges Wasserstoffsuperoxyd dieselben grauschwarzen Flocken erhalten werden konnten wie bei der Elektrolyse unter Anwendung von 1·5prozentigem Wasserstoffsuperoxyd und andererseits bei den früheren Versuchen festgestellt wurde, daß zerstäubtes Tellur schon von 0·15prozentigem Wasserstoffsuperoxyd aufgelöst wird, so erscheint der Schluß gerechtfertigt, daß auch in Wasserstoffsuperoxyd die Tellurkathode zunächst durch den elektrischen Strom unter Tellurwasserstoffentwicklung zerstäubt wird. Ist nun das Wasserstoffsuperoxyd zirka 1·5prozentig, so wird nur das zerstäubte Tellur gelöst, während der Tellurwasserstoff zu Tellur oxydiert wird; ist hingegen das Wasserstoffsuperoxyd von höherer Konzentration, so wird sowohl das zerstäubte Tellur als auch der Tellurwasserstoff zu Tellursäure oxydiert.

Zusammenfassend seien nachstehende Beziehungen zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Tellur festgestellt:

Krystallisiertes Tellur löst sich selbst in starkem Wasserstoffsuperoxyd (60prozentig) nur schwer zu Tellursäure auf, wobei die Lösungsgeschwindigkeit mit der Bildung der Tellursäure zunimmt.

Amorphes, bei 105° C. getrocknetes Tellur verhält sich ähnlich wie das krystallisierte Tellur, während amorphes, nur durch Behandeln mit Alkohol und Äther getrocknetes Tellur bei Einwirkung von starkem Wasserstoffsuperoxyd unter Wärmeentwicklung ziemlich leicht gelöst wird.

Kolloidales Tellur ist schon in sehr verdünntem Wasserstoffsuperoxyd löslich.

¹ Pogg. Ann., 17 (1829), p. 521.

² L. c.

³ Zeitschr. für anorg. Chem., 25 (1900), p. 313.

Bei Durchgang des elektrischen Stromes gehen Tellur-Elektroden, welche sich in einem wasserstoffsperoxydhaltigen Elektrolyten befinden, in Form von Tellursäure in Lösung, wobei an der Kathode das Tellur zunächst unter gleichzeitiger Bildung von Tellurwasserstoff zerstäubt und dann erst durch Wasserstoffsperoxyd weiter oxydiert wird.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule zu Wien ausgeführt und sei hiermit Herrn Prof. Dr. Max Bamberger für den Hinweis auf dieses Arbeitsgebiet der ergebenste Dank aus gesprochen.
