

# Die Bestimmung und die Trennung seltenerer Metalle von anderen Metallen

## IV. Mitteilung

### Die maßanalytische Bestimmung des Tellurs und seine gravimetrische Trennung vom Selen

Von

Ludwig Moser und Rudolf Miksch

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Dezember 1923)

Fast alle gewichtsanalytischen Verfahren beruhen auf der Abscheidung des Tellurs im elementaren Zustande mit Hilfe von Reduktionsmitteln, sie wurden bereits von verschiedenen Forschern kritisch bearbeitet und es wurde gezeigt, daß schwefelige Säure oder ihre Salze, Traubenzucker, Zinnchlorür, Hydroxylamin, phosphorige Säure und hydroschwefelige Säure schlechte Ergebnisse liefern. Die Ursache dieser Mißerfolge liegt zum Teil in der leichten Oxydierbarkeit des feinverteilten elementaren Tellurs und in seiner Löslichkeit in selbst verdünnter Schwefelsäure. Als derzeit beste Methode kann in Übereinstimmung mit den Erfahrungen von Gutbier und Huber<sup>1</sup> die gleichzeitige Reduktion mit Hydrazinchlorhydrat und mit schwefeliger Säure empfohlen werden. Als fast ebensogut darf die hydrolytische Fällung des Tellurs als Tellurdioxyd<sup>2</sup> angesehen werden, der so erhaltene feinkrystallinische Niederschlag gibt nach dem Glühen eine nicht hygroskopische gute Wägungsform als  $\text{TeO}_2$ .

Viel weniger wurde über die Maßanalyse des Tellurs gearbeitet und schon bei nur oberflächlichem Studium des Schrifttums kann man erkennen, daß hier manche Unstimmigkeiten herrschen und Verbesserungen möglich sind. Die nachstehenden Untersuchungen

---

<sup>1</sup> Gutbier und Huber, Zeitschr. f. anal. Chem., 53, (1914), 430.

<sup>2</sup> Browning und Flint, Zeitschr. f. anal. Chem., 64, (1909), 104.

beziehen sich auf sämtliche Möglichkeiten, in denen das Tellur vorliegen kann, also auf das Element, auf die tellurige Säure und die Tellursäure.

Die in Verwendung genommenen Lösungen der tellurigen Säure wurden durch Lösen von Tellurdioxyd in konz. Salzsäure und darauffolgendes Verdünnen mit Wasser hergestellt. Das Tellurdioxyd wurde nach dem Verfahren von Staudenmayer<sup>1</sup> aus reinstem metallischen Tellur auf dem Umwege über das basische Nitrat  $4\text{TeO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 11\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Da die Löslichkeit des Tellurdioxyds in Schwefelsäure eine nur sehr geringe ist, kommt für die Herstellung einer Standardlösung nur Salzsäure in Betracht. Allerdings löst auch Alkalihydroxyd das Tellurdioxyd leicht, aber derartige Lösungen sind wegen ihrer großen Empfindlichkeit gegen Kohlensäure nicht gut zu verwenden.

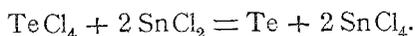
Die Tellursäurelösung wurde durch Auflösen eines reinsten krystallisierten Präparates von Kahibaum im Wasser erhalten.

Die Bestimmung des Gehaltes der Lösung an telluriger Säure geschah auf gewichtsanalytischem Wege nach Lenher und Homberger (siehe oben) mittels Hydrazinhydrat und frischer schwefeliger Säure und ferner als Tellurdioxyd nach Browning und Flint (siehe oben). Der Gehalt der Tellursäurelösung wurde auf dieselbe Weise ermittelt; für ihre Bestimmung als Tellurdioxyd wurde das sechswertige Tellur durch Kochen mit Salzsäure vorerst zum vierwertigen reduziert.

## A. Maßanalyse der tellurigen Säure.

### I. Mit Zinnchlorür.

Diese von B. Brauner<sup>2</sup> als erstem und einzigen beschriebene Methode beruht auf der Reduktion einer salzsauren Tellurdioxydlösung durch Zinn(II)chlorid unter Abscheidung von metallischem Tellur, wobei dann der Überschuß an Reduktionsmittel jodometrisch bestimmt wird:



Nach seinen Angaben bringt man salzsaure Tellurdioxydlösung in einen Meßkolben und setzt unter Erwärmen einen Überschuß von Zinn(II)chlorid zu. Nachdem man sich von der Vollständigkeit der Fällung überzeugt hat, füllt man mit luftfreiem Wasser bis zur Marke auf und verdrängt die Luft aus dem Halse des Kolbens durch Zusatz von Natriumkarbonat. Nach dem Erkalten bestimmt man das überschüssige Zinnchlorür jodometrisch. Brauner weist selbst in der Kritik der Methode auf die hauptsächlichste Fehlerquelle derselben hin, die in der leichten Oxydierbarkeit der Zinn(II)chloridlösung durch den Luftsauerstoff besteht.

Besser ist es folgendermaßen vorzugehen: Nach Einbringung der Lösung des Tellurdioxyds in Salzsäure (1:5) in den Meßkolben wird die Luft durch Einleiten von Kohlendioxyd (oder mittels Natriumbikarbonat) verdrängt, dann überschüssige, gemessene Zinnchlorürlösung zugefügt, der Kolben verschlossen und die Reduktion

<sup>1</sup> Staudenmayer, Zeitschr. f. anorg. Chem., 10, (1895), 190.

<sup>2</sup> B. Brauner, Monatsheft, 11 (1890), 526.

durch ein etwa 5 Minuten währendes Umschütteln im siedenden Wasserbade beendet. Nach raschem Abkühlen unter Kohlensäure wird dann mit luftfreiem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und nach vollkommenem Absetzen des Tellurniederschlags in einem aliquoten Teil das nicht verbrauchte Zinn(II)chlorid jodometrisch bestimmt.

Angewendet:	Verbraucht:	Gefunden:	
		TeO <sub>2</sub>	Fehler:
TeO <sub>2</sub>	SnCl <sub>2</sub>	TeO <sub>2</sub>	TeO <sub>2</sub> ‰
g	cm <sup>3</sup>	g	
0·1445	8·42	0·1447	+0·1
0·1445	8·41	0·1445	+0·0
0·1845	10·70	0·1839	-0·3
0·1845	10·80	0·1856	+0·6

1 cm<sup>3</sup> Jodlösung.....0·01266 g J.

1 cm<sup>3</sup> Zinnchlorürdlösung.....4·32 cm<sup>3</sup> Jodlösung.....0·01718 g TeO<sub>2</sub>.

Mit diesen geringen Abänderungen darf das Verfahren als brauchbar bezeichnet werden.

## II. Mit Kaliumbichromat.

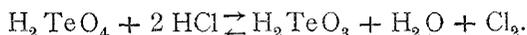
Brauner a. a. O. hat eine Oxydation des Tellurdioxyds zu Tellursäure in der Kälte in salz- oder in schwefelsaurer Lösung durch Zugabe eines Überschusses an Oxydationsmittel versucht und gibt auf Grund seiner Versuche an, daß die praktische Verwertbarkeit dieses Vorganges an der geringen Reaktionsgeschwindigkeit scheitert. Wir konnten bei der Überprüfung der von Brauner gemachten Angaben feststellen, daß die Oxydation des Tellurdioxyds um so vollständiger wird, je höher die Konzentration an Kaliumbichromat, je länger die Dauer der Einwirkung und je höher die Azidität der Flüssigkeit ist. Trotzdem erhielten wir so sehr schwankende Ergebnisse, die durchschnittlich zu wenig Tellurdioxyd anzeigten.<sup>1</sup>

Wir versuchten deshalb das Verfahren nach verschiedenen Richtungen zu verbessern. Vor allem wollten wir durch Anwendung höherer Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit vergrößern, wir arbeiteten mit einer Stöpselflasche, wobei die salzsaure Tellurdioxydlösung auf etwa 100 cm<sup>3</sup> verdünnt und 5 bis 10 Minuten im Wasserbade erwärmt wurde. Nach dem Abkühlen wurde der Überschuss an Kaliumbichromat mit Ferrolösung bestimmt.

Eine so angestellte Reihe von Versuchen zeigte nun, daß die Reaktion wohl in kürzerer Zeit beendet, daß aber ein ständiger Mehrertrag an Tellurdioxyd (rund um 2‰) gefunden wurde, d. h. also, es wurde mehr Oxydationsmittel verbraucht. Dieser Mehr-

<sup>1</sup> Einzelheiten sind in der Dissertation von R. Miksch enthalten.

verbrauch läßt sich vor allem durch die Einwirkung der Salzsäure auf die gebildete Tellursäure erklären, wobei, wie schon Brauner festgestellt hat, Tellurdioxyd rückgebildet wird:



Weiterhin mußte auf die Möglichkeit der Oxydation der Salzsäure durch das Kaliumbichromat Bedacht genommen werden, die, wie wir uns durch Sonderversuche überzeugen konnten, bei 100° bereits deutlich in Erscheinung tritt, wodurch dann wieder der Mehrverbrauch an Oxydationsmittel gegeben ist. Dagegen scheint eine Beeinflussung dieses Vorganges durch das gleichzeitig anwesende Tellurdioxyd im Sinne einer induzierten Reaktion nicht stattzufinden.

Wegen dieses schädlichen Einflusses der Salzsäure wurden die nächsten Versuche in neutraler Lösung vorgenommen. Demnach versetzten wir die salzsaure Tellurdioxydlösung mit so viel Natronlauge, bis eben der Beginn einer Trübung von gefälltem Tellurdioxyd eintrat, fügten nun Kaliumbichromatlösung zu, erwärmten durch 5 bis 10 Minuten im siedenden Wasserbade und bestimmten nach dem Abkühlen das nicht verbrauchte Oxydationsmittel mit Ferrolösung.

Wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist, fallen so die Ergebnisse gut aus.

Angewendet		Verbraucht: K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> cm <sup>3</sup>	Gefunden: TeO <sub>2</sub> g	Fehler: TeO <sub>2</sub> o/o
TeO <sub>2</sub> g	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> cm <sup>3</sup>			
0·1244	30·54	16·06	0·1246	+0·4
0·1153	29·94	14·90	0·1156	+0·3
0·0626	24·84	8·05	0·0624	-0·3
0·1232	24·02	15·88	0·1232	±0·0
0·1651	27·01	21·24	0·1647	-0·2
0·1108	25·00	14·28	0·1108	±0·0

1 ccm K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>...0·00477 g, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>...0·00775 g TeO<sub>2</sub>.

Die obenstehenden Versuchsergebnisse lassen erkennen, daß so eine genaue Bestimmung der tellurigen Säure möglich ist.

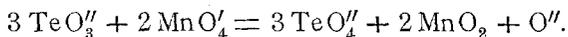
Arbeitsvorschrift: Die Lösung von Tellurdioxyd in Salzsäure wird mit Wasser verdünnt und so lange tropfenweise mit Natronlauge versetzt, bis die anfangs klare Flüssigkeit durch Spuren von gefälltem Tellurdioxyd getrübt erscheint.

Man setzt nun  $n/10$ -Kaliumbichromatlösung im geringen Überschuß zu und erwärmt zur Oxydation durch etwa 10 Minuten im kochenden Wasserbade. Nach kurzem Erkalten wird unter der Wasserleitung rasch vollkommen gekühlt und ohne vorher oder nachher irgendwie anzusäuern, der Überschuß des Oxydationsmittels durch eine schwach mit Schwefelsäure angesäuerte Ferroammonsulfatlösung bestimmt. Das Ende der Reaktion wird durch Tüpfeln mit frisch bereiteter verdünnter Kaliumferrizyanidlösung wie üblich erkannt.

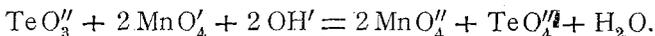
### III. Mit Kaliumpermanganat.

Schon Brauner (a. a. O.) hat erkannt, daß die direkte Oxydation des Tellurdioxyds durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit nicht möglich sei und er versuchte daher auf indirektem Wege zum Ziele zu kommen, wobei er in der Wärme einen Überschuß von Permanganat zufügte, und den nicht verbrauchten Anteil des Oxydationsmittels samt den gebildeten Mangan-III- und IV-oxyden mit einem Reduktionsmittel zurückmaß. Das Arbeiten in salzsaurer Lösung ist wegen des dadurch bedingten Mehrverbrauches an Kaliumpermanganat nicht möglich, nimmt man aber Schwefelsäure, so bedarf es einer hohen Konzentration an  $H^+$ -Ionen, um die tellurige Säure in Lösung zu halten. Dadurch aber, und durch die notwendige höhere Temperatur, ist ein beschleunigter Zerfall des Permanganates unter Sauerstoffentwicklung gegeben und ein Mehrverbrauch desselben bedingt.<sup>1</sup> Wir erhielten so bei einer Anzahl von Analysen einen durchschnittlichen positiven Fehler von  $1.5\%$   $TeO_2$ .

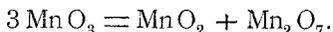
In alkalischer Lösung haben wir folgendes Reaktionsschema:



Brauner arbeitete indirekt, indem er die alkalische, erwärmte Lösung der tellurigen Säure mit einem Überschuß von Kaliumpermanganat versetzte, einige Zeit wartete, dann mit Schwefelsäure ansäuerte, Oxalsäure bis zur Entfärbung zufügte und schließlich bei  $60^\circ$  mit Permanganat zu Ende titrierte. Seine Analysen zeigen einen durchwegs positiven Fehler, der sich durch folgende Überlegung leicht erklären läßt. Der Reaktionsmechanismus des Kaliumpermanganates ist in alkalischer Lösung prinzipiell ein ähnlicher wie in saurer Lösung, nur ist das mit großer Geschwindigkeit entstehende Primäroxid im letzteren Falle das Manganat, was an der Farbe der grünen Lösung erkannt werden kann:



Das primär entstehende Manganat spaltet sich erst beim Erwärmen mit geringer Geschwindigkeit als mittlere Oxydationsstufe in die beiden äußeren:



<sup>1</sup> Hier gelten größtenteils dieselben theoretischen Überlegungen, die der eine von uns anlässlich der Oxydation der selenigen Säure durch Kaliumpermanganat in der Zeitschr. f. anal. Chem., 57, (1918), 291, ausführlich erörtert hat.

Nun macht Brauner den Fehler, daß er in der Wärme mit Oxalsäure und Schwefelsäure ansäuert, wodurch ein Teil des Kaliumpermanganates unter Sauerstoffentwicklung zerfällt und so Verluste bedingt sind, die um so größer sein werden, je höher die Temperatur ist, und eben dadurch ist der Mehrverbrauch an Permanganat bedingt. Er läßt sich aber vermeiden, wenn man nach erfolgter Oxydation in alkalischer Lösung stark abkühlt (auf 8 bis 10°), dann mit verdünnter Schwefelsäure unter stetem Umrühren langsam ansäuert, hierauf mit n/10-Oxalsäurelösung übersättigt, jetzt erst auf etwa 50° wieder erwärmt und dann mit Permanganat zu Ende titriert. So fallen die Ergebnisse richtig aus, wie aus einigen unten angeführten Analysenbeispielen ersehen werden kann.

Angewendet		Verbraucht:	Gefunden:	Fehler:
TeO <sub>2</sub>	KMnO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>	TeO <sub>2</sub>	TeO <sub>2</sub>
g	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>	g	%
0·0963	35·50	11·98	0·0966	+ 0·3
0·1238	42·75	15·34	0·1237	- 0·1
0·1375	39·92	17·02	0·1373	- 0·1
0·1513	44·88	18·75	0·1512	- 0·1
0·0687	26·40	8·49	0·0685	- 0·3
0·1925	70·26	23·93	0·1929	+ 0·2

1 cm<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub> . . . . 0·00806 g TeO<sub>2</sub>.

1 cm<sup>3</sup> Oxalsäure . . . 1·02 cm<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub>.

Anmerkung: Der einzige Nachteil dieses Verfahrens ist darin gelegen, daß man verhältnismäßig viel Permanganat braucht (für 0·1 g TeO<sub>2</sub> etwa 30 cm<sup>3</sup> n/10 Lösung!), um die Rotfärbung zu erkennen.

Die Oxydation der tellurigen Säure durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in der Wärme bei Gegenwart von Haloidsalzen wurde von Gooch und Peters<sup>1</sup> mit gutem Erfolge durchgeführt. Der von der Reduktion des Permanganatüberschusses verbliebene Oxalsäurerest wurde dann bei Zimmertemperatur in Anwesenheit von Manganosalz mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung zurücktitriert.

Der Zusatz an Natriumchlorid beträgt etwa 0·5 bis 1·0 g. Wir überzeugten uns, daß man auch von einer salzsauren Tellurdioxydlösung ausgehen kann, diese wird dann mit so viel Natronlauge versetzt, bis das zur Fällung gekommene

<sup>1</sup> Gooch und Peters, Zeitschr. f. anorg. Chem., 21 (1899), 405.

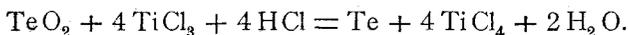
Tellurdioxyd sich wieder löst, wobei die Flüssigkeit schließlich alkalisch reagieren soll. Die Menge des vorhandenen Natriumchlorids kann auch ohne Nachteil bis zu 5 g betragen.

Angewendet			Verbraucht: KMnO <sub>4</sub> cm <sup>3</sup>	Gefunden: TeO <sub>2</sub> g	Fehler: TeO <sub>2</sub> %
TeO <sub>2</sub> g	NaCl g oder konz. HCl cm <sup>3</sup>	KMnO <sub>4</sub> cm <sup>3</sup>			
0·1126	1·0 g	41·70	13·90	0·1123	—0·3
0·0818	1·5 g	28·30	10·14	0·0819	+0·1
0·1500	1·0 g	37·72	18·41	0·1496	—0·3
0·1244	4 cm <sup>3</sup>	33·72	15·33	0·1238	—0·5
0·1069	3 cm <sup>3</sup>	31·60	13·19	0·1065	—0·4
0·1611	5 cm <sup>3</sup>	45·96	19·95	0·1611	±0·0

#### IV. Verschiedene Versuche.

##### 1. Reduktion mit Titantrichlorid.

Die Reaktion zwischen Tellurdioxyd und Titantrichlorid verläuft, wie wir uns durch Versuche vergewissern konnten, der Hauptsache nach, wie folgt:



Es schien deshalb, daß dieses sonst in der Maßanalyse häufig angewendete Reduktionsmittel auch für die Bestimmung von Tellur herangezogen werden könne.

Wir lösten eine abgewogene Menge der tellurigen Säure in einem weithalsigen Kolben in starker Salzsäure, erwärmten im Kohlendioxidstrom, fügten hierauf einen Überschuß an Titantrichloridlösung zu, wobei sofort feinverteiltes Tellur zur Abscheidung gelangte. Nach Abkühlung im Kohlensäurestrom wurde der nicht verbrauchte Anteil des Titantrichlorids mit Ferrilösung unter Anwendung von Metylenblau als Indikator zurückgemessen. Die auf solche Art durchgeführten Versuche ergaben einen durchschnittlichen Mehrverbrauch von 5% Titantrichlorid.

Da eine Oxydation des Titan(III)chlorids ausgeschlossen war, so konnte nur eine Einwirkung des Tellurs auf das Reduktionsmittel die Ursache des Mehrverbrauches sein. Tatsächlich ergab frisch gefälltes und vollkommen gewaschenes Tellur, wenn es einige Zeit bei Luftausschluß mit Titantrichloridlösung gekocht wurde, einen Verbrauch an diesem Reduktionsmittel; so wurden einmal auf 30 cm<sup>3</sup> Titan(III)chlorid bloß 29·35 cm<sup>3</sup> Eisen(III)lösung, ein andermal 31·85 cm<sup>3</sup>, statt richtig 33·35 cm<sup>3</sup> der Ferrilösung benötigt. Es erscheint wahrscheinlich, daß hier eine teilweise Reduktion bis zu Tellurwasserstoff vor sich geht.

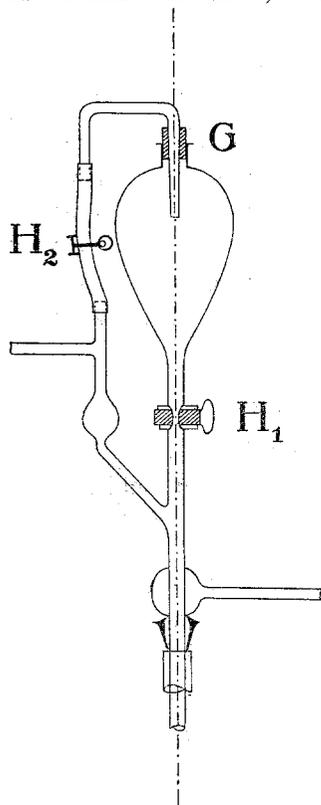
<sup>1</sup> Gooch und Peters, Zeitschr. f. anorg. Chem., 21 (1899), 405.

## 2. Oxydationsversuch mit Kaliumbromat.

Es wurde festgestellt, daß eine direkte Oxydation des Tellur-dioxyds in salzsaurer Lösung mit Hilfe von Kaliumbromat wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit nicht zum Ziele führt, desgleichen nützt es auch nichts, wenn man in der Kälte einen Überschuß anwendet, also indirekt arbeitet, und in der Wärme

wird wohl die tellurige Säure oxydiert, aber es ist dabei nicht zu verhindern, daß sich zufolge der Einwirkung der Salzsäure auf das Bromat Chlorbrom bildet, wodurch ein Mehrverbrauch an Kaliumbromat bewirkt wird.

Desgleichen scheiterten Versuche, die Oxydation mit Natriumjodat, beziehungsweise mit alkalischer Wasserstoffsperoxydlösung zu bewirken.



Figur.

## B. Maßanalyse der Tellursäure.

Gooch und Howland<sup>1</sup> stellten fest, daß die Reduktion der Tellursäure  $H_6TeO_6$  durch Jodwasserstoffsäure wohl gelingt, daß sie aber zum Teil weiter als bis zur tellurigen Säure vor sich geht, was nicht richtig ist, wie wir weiter unten zeigen werden.

Dagegen gelang es ihnen, die Reduktion mit Bromwasserstoffsäure stöchiometrisch einwandfrei mit Hilfe einer ziemlich umständlichen Apparatur durchzuführen, wobei dann das ausgetriebene Brom in Jodkaliumlösung aufgenommen und das gebildete äquivalente Jod mit Thiosulfat titriert wurde.

Die von uns durchgeführten Versuche erfolgten in einem Destillationsapparat, wie ihn bereits der eine von uns bei der jodometrischen Bestimmung des Selen in Anwendung gebracht hatte.<sup>2</sup> Es ist dies ein Rundkolben mit eingeschlippenem Hahntrichter, der oben ein Seitenrohr trägt für die Zuleitung des Kohlendioxidstromes und dieses Rohr hat nach oben eine Abzweigung zum Halse des Tropftrichters, die durch einen Quetschhahn verschließbar ist. (Figur.) Mit dem Kolben sind zwei Vorlagen, die mit Kaliumjodidlösung beschickt sind, verbunden. In den Kolben wurden 2 bis 3 g Kaliumbromid in Wasser gelöst und 10 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure 1:1 gebracht und die Lösung bei geschlossenen Hähnen  $H_1$  und  $H_2$  im Kohlendioxidstrom zum Sieden erhitzt. Indessen wird die Tellursäurelösung in den Tropftrichter gebracht und der Gummistöpsel  $G$  wieder mit der Schlauch-

<sup>1</sup> Gooch und Howland, Zeitschr. f. anorg. Chem., 7 (1894), 132.

<sup>2</sup> Moser und Prinz, Zeitschr. f. anal. Chem., 57 (1918), 277.

verbindung verbunden. Nun wird bei geöffneten Hähnen die Tellursäure durch die Kohlensäure nach und nach in den Kolben gedrückt und in derselben Weise wird der Trichter dreimal mit Wasser nachgespült. Wegen der Bildung von Tellur-tetrabromid ist es nicht möglich, nach der Farbe den Punkt zu erkennen, bei welchem alles Brom überdestilliert ist, nach den angestellten Versuchen genügt es aber, den Kolbeninhalt auf etwa die Hälfte einzudampfen.

Der Apparat bietet den Vorteil des vollkommenen Luftausschlusses bei der Reduktion und es kann außerdem die Tellursäure nach und nach zugefügt werden.

Mit dieser Vereinfachung der Versuchsanordnung erhält man gute Ergebnisse, wie aus der nachstehenden Tabelle zu entnehmen ist.

Angewendet: Te O <sub>3</sub> g	Verbraucht: Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cm <sup>3</sup>	Gefunden: Te O <sub>3</sub> g	Fehler: Te O <sub>3</sub> %
0·1883	21·82	0·1889	+ 0·3
0·2187	25·24	0·2185	— 0·1
0·2287	26·44	0·2283	— 0·2

$$1 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \dots 0\cdot01252 \text{ g J} = 0\cdot00866 \text{ g Te O}_3.$$

Die Verwendung von Salzsäure als Reduktionsmittel wurde fast gleichzeitig von Gutbier und Resenscheck<sup>1</sup> und von Heberlein<sup>2</sup> untersucht, wobei der Bunsen'sche Apparat zur Anwendung kam. Während Heberlein mit konz. Salzsäure so brauchbare Resultate erzielte, daß er auf diese Methode eine Atomgewichtsbestimmung gründen zu können glaubte, kamen die zuerst genannten zur Ansicht, daß man so nie die gesamte Menge des Chlors aus dem Destillationskölbchen herausbringe, selbst dann nicht, wenn man den Kolbeninhalt fast zur Trockene eindampfe. Hier steht also Ansicht gegen Ansicht.

Unsere Versuche mit Tellursäure wurden in demselben Apparat im Kohlensäurestrom in ähnlicher Weise, wie mit der Bromwasserstoffsäure durchgeführt; es wurden stets so viele Kubikzentimeter konz. Salzsäure für die Reduktion angewandt, als wässrige Tellursäurelösung vorhanden war.

Wir konnten so feststellen, daß es mit Hilfe von Kohlensäure als Gasstrom möglich ist, die Reduktion der Tellursäure mit Salzsäure zu einer vollkommenen zu gestalten und praktisch alles Chlor in die Vorlage zu bekommen.

<sup>1</sup> Gutbier und Resenscheck, S. phys. Med. Soc. *Erl.* (1904), 138.

<sup>2</sup> Heberlein, Inaug. Diss., Basel, 1898.

Angewendet: TeO <sub>3</sub> g	Verbraucht: Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cm <sup>3</sup>	Gefunden: TeO <sub>3</sub> g	Fehler: TeO <sub>3</sub> 0/10
0·1222	14·11	0·1221	— 0·1
0·2039	23·36	0·2022	— 0·8
0·1793	20·66	0·1788	— 0·3
0·2266	26·12	0·2261	— 0·2
0·2037	23·38	0·2024	— 0·6
0·1956	22·58	0·1954	— 0·1

1 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . . . . 0·01252 g J . . . . 0·00866 g TeO<sub>3</sub>.

### C. Die Trennung des Tellurs vom Selen.

Die im Schrifttum verzeichneten Trennungsmöglichkeiten dieser beiden Elemente sind zahlreich, eine genaue Prüfung aber ergibt, daß eine Anzahl von ihnen nicht brauchbar ist. Gleichzeitig wird über ein neues Verfahren berichtet werden, das unter allen Bedingungen zu brauchbaren Ergebnissen führt.

#### 1. Mit Zyankalium.

Diese älteste Trennung wurde von Oppenheim<sup>1</sup> angegeben und später von Rose<sup>2</sup> verbessert, sie beruht auf dem verschiedenen Verhalten der beiden Elemente gegen Zyankalium. Schmilzt man sie nämlich in einer Wasserstoffatmosphäre mit der achtfachen Menge Zyankalium zusammen, so geht das Tellur in K<sub>2</sub>Te, das Selen in KCNSe über. Leitet man durch die Lösung der Schmelze durch 12 Stunden einen Luftstrom, so wird das Kaliumtellurid unter Tellurabscheidung zersetzt, indes das Selenozyankalium nicht verändert und das Selen erst im Filtrate nach Ansäuern mit Salzsäure gefällt wird. Der Hauptfehler der Methode liegt darin, daß man während der langen Dauer des Luftdurchleitens stets einen Teil des Tellurs oxydiert, auch ist das Schmelzen mit Zyankalium langwierig und es wird dabei die Glasur des Tiegels angegriffen. Im Filtrate wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure daher mit dem Selen immer etwas Siliziumdioxid mit abgeschieden, wodurch unrichtige Ergebnisse erhalten werden.

#### 2. Mit schwefeliger Säure.

Divers und Shimose<sup>3</sup> meinten, daß aus einer verdünnten schwefelsauren Lösung durch schwefelige Säure nur das Selen sich ausscheidet, während das Tellur aus dem verdünnten Filtrate

<sup>1</sup> Oppenstein, Zeitschr. f. prakt. Chem., 81 (1860), 308.

<sup>2</sup> Rose, Zeitschr. f. anal. Chem., 1 (1862), 76.

<sup>3</sup> Divers und Shimose, Chem. N., 51 (1885), 199.

erst nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch weitere schwefelige Säure zur Fällung gebracht wird.

Hier ist zu bemerken, daß Selen in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure nur unvollkommen gefällt wird, ferner konnten wir mehrfach feststellen, daß eine quantitative Abscheidung des Tellurs bei Vorhandensein von  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ion mit schwefeliger Säure nie zu erzielen ist.

### 3. Auf Grund der verschiedenen Flüchtigkeit der Bromide.

Nach Gooch und Peirce<sup>1</sup> läßt sich Selentetrabromid in phosphorsaurer Lösung quantitativ verflüchtigen, es wird in Wasser aufgefangen und jodometrisch bestimmt, das Tellur bleibt quantitativ im Rückstande. Das Verfahren ist gut; wir arbeiteten auch hier wieder mit dem oben beschriebenen Destillationsapparate im Kohlendioxidstrom; es hat nur den Nachteil, daß Chloride störend wirken und man hat ja doch fast ausnahmslos die beiden Elemente in Form von  $\text{SeO}_2$  und  $\text{TeO}_2$  in salzsaurer Lösung vor sich.

### 4. Durch Schwefeldioxyd in stark salzsaurer Lösung.

Nach Keller<sup>2</sup> fällt man Selen und Tellur aus schwach salzsaurer Lösung gemeinsam mit schwefeliger Säure, löst dann die beiden Elemente in Salpetersäure, wodurch selenige und tellurige Säure erhalten werden. Diese Lösung wird eingedampft und der Rückstand mit  $200 \text{ cm}^3$   $\text{HCl}$  ( $D 1.18$ ) zur Entfernung des  $\text{NO}_3^-$ -Ions gekocht. In diese Lösung wird Schwefeldioxyd eingeleitet, wodurch nur das Selen fällt. In dem mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Filtrate wird dann das Tellur auf die gleiche Weise niedergeschlagen.

Diese Trennung ist dann brauchbar, wenn man, wie oben S. 349 bereits erwähnt wurde, zur quantitativen Fällung des Tellurs nicht schwefelige Säure allein, sondern dieses Reduktionsmittel gleichzeitig mit Hydrazinchlorhydrat in Anwendung bringt.

### 5. Mit Hydroxylaminchlorhydrat in stark salzsaurer Lösung.

Sie beruht wie die Trennung 4 auf dem ähnlichen Prinzip, daß in stark salzsaurer Lösung mit einem Reduktionsmittel nur das Selen fällt, hier wird nach dem Vorschlage von Jannasch und Müller<sup>3</sup> Hydroxylaminchlorhydrat verwendet.

Die stark salzsaure und sehr konzentrierte Lösung von Selen- und Tellurdioxyd wird mit 10 g festem Hydroxylaminchlor-

<sup>1</sup> Gooch und Peirce, Zeitschr. f. anorg. Chem., 12 (1896), 118.

<sup>2</sup> Keller, Zeitschr. f. anal. Chem., 48 (1897), 639.

<sup>3</sup> Jannasch und Müller, Ber. 31 (1898), 2388.

hydrat so lange am Rückflußkühler erhitzt, bis sich das Selen in seiner schwarzen Form abgeschieden hat. Im Filtrate vom Selen wird die Hauptmenge Säure durch Eindampfen verjagt, mit Ammoniak alkalisch gemacht, wieder 10 g Hydroxylaminchlorhydrat zugefügt und durch weiteres Erhitzen am Rückflußkühler das Tellur niedergeschlagen.

Die Trennung ist vollkommen, wird aber wegen der langen Versuchsdauer und der verhältnismäßig großen Mengen des kostspieligen Reduktionsmittels selten angewendet.

#### 6. Mit Hydrazinsulfat in weinsaurer Lösung.

Pellini<sup>1</sup> fällt in schwach salzsaurer Lösung in Gegenwart von Ammontartrat durch Hydrazinsulfat nur das Selen, im Filtrate wird das Tellur durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, der Niederschlag mit rauchender Salpetersäure oxydiert, wodurch  $\text{TeO}_2$  und Schwefelsäure entstehen. Nach dem Lösen des Tellurdioxyds in Salzsäure wird das  $\text{SO}_4$ -Ion mit Baryumchlorid gefällt und erst dann das Tellur durch Reduktion mit Hydrazinchlorhydrat bestimmt.

Abgesehen von der Umständlichkeit dieses Verfahrens, liegt sein Hauptfehler darin, daß bei der zur vollkommenen Entfernung der Salpetersäure notwendigen Temperatur sich bereits auch etwas Tellurdioxyd verflüchtigt.

#### 7. Durch Hydrolyse in schwach essigsaurer Lösung als Tellurdioxyd.

Dieses von Browning und Flint<sup>2</sup> angegebene Verfahren eignet sich nicht nur sehr gut für die Bestimmung des Tellurs, sondern es ermöglicht auch eine quantitative Trennung vom Selen. Als wichtig für ein sicheres Gelingen dieser Trennung sei noch folgendes erwähnt. Die schwach salzsaure Lösung der beiden Dioxyde muß mit viel siedend heißem Wasser verdünnt, dann unter Zusatz von Methylorange mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und die Azidität mit einigen Tropfen Essigsäure, oder wie wir uns überzeugten, auch mit Ameisensäure, wiederhergestellt werden. So fällt der Niederschlag von Tellurdioxyd sofort krystallinisch aus und es wird die Adsorption von Selen auf ein Mindestmaß beschränkt, das Selen kann dann nach einer der üblichen Methoden der Filtrate bestimmt werden. In nachfolgender Tabelle sind einige Analysenangaben, daß man so ausgezeichnete Resultate erhält.

Diese Trennung darf als eine der besten angesehen werden.

---

<sup>1</sup> Pellini, Gazz. Chim. Ital, 33 (1903), I, 515.

<sup>2</sup> Browning und Flint, s. o.

Angewendet		Gefunden:	Fehler:
TeO <sub>2</sub>	SeO <sub>2</sub>	TeO <sub>2</sub>	TeO <sub>2</sub>
g	g	g	0/0
0·1904	0·0507	0·1902	— 0·1
0·1416	0·0507	0·1416	± 0·0
0·1825	0·0507	0·1832	+ 0·4
0·1736	0·0507	0·1739	+ 0·2

### 8. Mit Kaliumjodid in salzsaurer Lösung.

Das verschiedene Verhalten der selenigen und tellurigen Säure gegen Jodwasserstoff läßt sich für die Trennung dieser beiden Elemente unter bestimmten Voraussetzungen verwenden.

Während SeO<sub>2</sub> in salzsaurer Lösung durch Jodkalium zu Selen reduziert wird, bildet sich aus dem TeO<sub>2</sub> zuerst Tellur-tetrajodid TeJ<sub>4</sub>, das mit überschüssigem Jodion in das Wehler'sche Doppelsalz 2 KJ·TeJ<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O übergeht. Dieses verschiedene Verhalten sollte die Grundlage für eine Trennung bilden.

Durch zahlreiche Vorversuche, die in dem von Moser und Prinz<sup>1</sup> benutzten Destillationsapparate ausgeführt wurden, wurde festgestellt, daß die im Destillate befindliche Jodmenge stets größer war, als sie der selenigen Säure allein entsprach. Die Erklärung für diese auffallende Erscheinung liegt darin, daß das oben erwähnte Doppelsalz des Tellurs in der Siedehitze eine teilweise Zersetzung unter Abspaltung von Jod erfährt, welches letzteres sich dann im Destillate vorfindet. Diese Unbeständigkeit des Doppelsalzes bei höherer Temperatur ist auch die Ursache davon, daß es nicht möglich ist, die Tellursäure durch Jodwasserstoff quantitativ zu telluriger Säure zu reduzieren, weil sich die hierbei bildenden Verbindungen des vierwertigen Tellurs mit Jod während der Destillation teilweise zersetzen. Damit ist auch eine befriedigende Erklärung für die Auffassung von Gooch und Howland (siehe p. 355), die sagen, daß die Reduktion der Tellursäure durch Jodwasserstoff zu weit ginge, gegeben.

Diese relative Unbeständigkeit der Tellurjodverbindung war auch die Ursache, warum wir von unserem ursprünglich gefaßten Plane, auf dem verschiedenen Verhalten von seleniger und telluriger Säure gegen Jodion eine maßanalytische Trennung der beiden Elemente aufzubauen, abkommen mußten. Dagegen mußte es möglich sein, darauf eine gewichtsanalytische Trennung zu gründen, wobei das zur Abscheidung gekommene Selen als

<sup>1</sup> Moser und Prinz, a. a. O.

solches zur Wägung kommen und so die Mehrausscheidung von Jod nicht stören konnte.

Damit das Selen frei von adsorbiertem Jod ausfalle, mußte auch hier wieder so vorgegangen werden, wie dies von Moser und Prinz<sup>1</sup> gelegentlich der maÑanalytischen Selenbestimmung ausführlich dargetan wurde: Die Adsorption wird nämlich dann auf ein Mindestmaß beschränkt, wenn man die selenige Säure in kleinen Anteilen nach und nach der siedenden Kaliumjodidlösung zufügt. Nur so wird die Bildung der kolloidalen Form des Selens, die den Anlaß zur Adsorption bietet, vermieden, und es entsteht sofort das schwarze, krystallinische Selen, das sich in kleinen Teilchen auf dem Boden des Kolbens ansammelt. Nach diesem Verfahren läßt sich die Trennung der beiden Elemente in ungefähr einer halben Stunde leicht durchführen und man erhält das bei 105° getrocknete Selen dabei in einer guten Wägungsform.

Wenn das Gewicht des so erhaltenen Selens zuweilen etwas höher ausfallen sollte, so rührt dies nur von einem zu raschen Zuließenlassen des Gemisches der beiden 4-wertigen Säuren zur Kaliumjodidlösung her; es gelingt aber auch dann noch, durch ein- bis zweistündiges Trocknen des Niederschlages bei 105° bis 110° die Spuren des zurückgehaltenen Jods zu entfernen und dann den richtigen Wert für Selen zu erhalten.

Angewendet		Gefunden:	Fehler:
TeO <sub>2</sub>	Se	Se	Se
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	0/0
0·1037	0·1508	0·1506	- 0·1
0·1206	0·1131	0·1131	± 0·0
0·1346	0·1508	0·1516	+ 0·5
0·0656	0·0754	0·0758	+ 0·5
0·0820	0·2026	0·2031	+ 0·2
0·1146	0·1013	0·1016	+ 0·3

Die Bestimmung des Tellurs erfolgt in einer gesonderten Probe am besten nach Browning und Flint (Verf. Nr. 7).

### Zusammenfassung.

1. Es wurde festgestellt, daß die zwei besten gewichtsanalytischen Bestimmungen des Tellurs jene durch gleichzeitige Reduktion mittels Hydrazinchlorhydrat und mit schwefeliger Säure, und andererseits die Abscheidung des Tellurs als Tellurdioxyd sind.

<sup>1</sup> Moser und Prinz, a. a. O.

2. Es wurde ein neues maßanalytisches Verfahren auf der Oxydation der tellurigen Säure durch Kaliumbichromat in neutraler Lösung begründet.

3. Es wurden die Ursachen festgestellt, warum eine Oxydation der tellurigen Säure durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung nicht möglich ist, und gezeigt, daß sie in alkalischer Lösung unter Beobachtung einiger Vorsichtsmaßregeln zu brauchbaren Ergebnissen führt.

4. Es wurde gezeigt, daß die Reduktion der Tellursäure nicht nur mit Bromwasserstoffsäure, sondern auch mit konz. Salzsäure quantitativ möglich ist.

5. Die bekannten gravimetrischen Trennungen des Tellurs vom Selen wurden auf ihre Güte geprüft und als besonders zur Bestimmung des Tellurs geeignete Methode die von Browning und Flint erkannt.

6. Schließlich wurde eine neue Trennung ausgearbeitet, die auf dem verschiedenen Verhalten der selenigen und tellurigen Säure gegenüber Jodwasserstoffsäure beruht.

---