©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Volumetrische Bestimmung des Tellurs, eine maassanalytische Studie, II. Theil

von

Dr. Bohuslav Brauner.[1]

(Mit 1 Textfigur.)

Dritte Methode.

Bekanntlich werden alkalische Lösungen von telluriger Säure (Alkalitellurite) durch Einwirkung von Chlor nach Berzelius[2] in tellursaure Salze umgewandelt, doch geht diese Umwandlung nach Oppenheim[3] nur langsam von statten. Ich untersuchte die Einwirkung von Jod auf tellurigsaure Alkalien und erwartete, dass die Reaction etwa wie folgt, vor sich gehen wird:

$$Na_2TeO_3 + J_2 + 2NaHCO_3 = Na_2TeO_4 + 2NaJ + 2CO_2 + H_2O \quad a)$$

oder

$$Na_2TeO_3 + J_2 + 2NaOH = Na_2TeO_4 + 2NaJ + H_2O. \quad b)$$

Setzt man zur wässerigen Lösung des normalen Natriumtellurits etwas Stärkekleister und dann eine Lösung von Jod in Jodkalium, so bringt schon der erste Tropfen Jodlösung eine intensive Blaufärbung hervor, als ob gar keine Oxydation statt-

---

[1] Vergl. I. Theil, Bd. XCIX, Abth. II. b., October 1890.

[2] Berzelius, Pogg. Ann., **32**, S. 23.

[3] Oppenheim, Journ. f. prakt. Chem., **71**, 266.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

finden würde. Die Färbung verschwindet aber nach einiger Zeit, um bei weiterem Jodzusatz wieder vorübergehend aufzutreten. Die Oxydation durch Jod ist also nur eine allmälige, und eine eingehende Untersuchung dieses Verhaltens zeigte, dass überschüssige Jodlösung die tellurige Säure anfangs zwar etwas rascher zu Tellursäure oxydirt, doch erfolgt die Umwandlung immer langsamer, und selbst ein grosser Überschuss der Jodlösung lässt nach 24stündiger Einwirkung in der Kälte etwas tellurige Säure unoxydirt, wenn auch die durch eine Reihe von Versuchen ermittelte Menge verbrauchter titrirter Jodlösung (es wurde stets der Überschuss von Jod durch titrirte arsenige Säure bestimmt) mit der theoretischen Jodmenge übereinstimmend gefunden wurde. Es wurde also etwas mehr Jod verbraucht als zur Oxydation nöthig, und dieser Mehrverbrauch wird durch die allerdings nur allmälige, aber in 24 Stunden merkliche Einwirkung von Jod auf das stets zugesetzte Natriumbicarbonat bedingt.

Bei der Einwirkung von Jod auf Alkalitellurite in der Wärme findet die Oxydation zu Tellursäure rascher statt. Bei den zur Erforschung dieses Verhaltens angestellten quantitativen Versuchen wurden Lösungen gewogener Mengen Tellurdioxyd in Natronlauge, enthaltend mehr oder weniger derselben im Überschuss, mit Jodlösung versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach erfolgter Entfärbung wurde frische Jodlösung so lange zugesetzt, bis die Färbung durch freies Jod nach längerem Erhitzen nicht mehr verschwindet. Unter diesen Umständen ist die Oxydation nach 10—15 Minuten dauernder Einwirkung meistens eine vollständige, wenn nur der Überschuss der Jodlösung zwei- bis dreimal soviel beträgt als zur Umwandlung nöthig. Da bei dieser Operation merkliche Mengen von Jod in Dampfform entweichen, so sind die Versuche in geschlossenen Gefässen auszuführen. Es liegt nun ein Gemenge von Natriumtellurat mit Kaliumjodid, -Jodat und freiem Jod vor und aus diesem Gemenge sollte nach erfolgtem Erkalten bis zur sauren Reaction zugesetzte verdünnte Salzsäure das zur Oxydation unverbrauchte, gebundene Jod wieder freimachen, da die anwesende Tellursäure in verdünnter salzsaurer Lösung aus Jodkalium sofort kein Jod ausscheidet.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Führt man nun den Versuch in der beschriebenen Weise aus, indem man, nach erfolgtem Erkalten, sehr verdünnte Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction zusetzt, so wird in der That Jod frei, und wenn man dessen Menge bestimmt, indem man titrirtes Natriumthiosulfat bis zur Entfärbung zusetzt und die so ermittelte Jodmenge von der ursprünglich zugesetzten abzieht, so überzeugt man sich, dass die zur Oxydation verbrauchte Jodmenge bei verschiedenen mit derselben Substanzmenge ausgeführten Versuchen verschieden gross ist, stets aber grösser als die Berechnung verlangt. Wird nach Entfärbung durch Thiosulfat wieder etwas freie Salzsäure zugesetzt, so tritt wiederum freies Jod auf, das durch Thiosulfat entfärbt wird, bis bei weiterem Säurezusatz endlich eine schwache Braunfärbung auftritt, die auch durch überschüssiges Thiosulfat nicht beseitigt werden kann, so dass das Ende der Reaction unsicher wird.

Die hier dargelegten Erfahrungen sind auf in der verschiedensten Weise variirte Versuche, über 30 an der Zahl, gestützt, die ich aber als negativ nicht anführe, um alles Überflüssige zu vermeiden. Es ergibt sich aus denselben der Schluss, dass die angeführte jodometrische Bestimmungsmethode, obwohl im Princip einfach, auf tellurige Säure unanwendbar ist:

1. weil die Oxydation durch Jod eine nur allmälige ist, und
2. selbst wenn dieselbe durch längere Einwirkung in der Wärme vollständig wird, lässt sich der Überschuss zugefügter Jodlösung nicht scharf bestimmen.

Vierte Methode.

Nachdem es sich aus dem Verhalten der tellurigen Säure gegen Chromsäure in salzsauren und gegen Jod in alkalischer Lösung ergeben hatte, dass die Oxydation zu Tellursäure nur langsam vor sich geht, wendete ich meine Aufmerksamkeit einem energischeren Oxydationsmittel, dem Kaliumpermanganat, zu. Aus der Analogie des Tellurs mit dem Antimon könnte man wohl erwarten, dass die Reaction in salzsaurer Lösung wie folgt verlaufen wird:

$$2KMnO_4 + 6HCl + 5TeO_2 = 2KCl + 2MnCl_2 + 3H_2O + 5TeO_3. \quad a)$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Versuche in salzsaurer Lösung.

Versetzt man eine salzsaure Lösung von Tellurdioxyd mit einer Lösung von Kaliumpermanganat, so färbt sich die Flüssigkeit von gebildetem Manganchlorid braun und bei weiterem Zusatz des Permanganats entströmt der Lösung ein deutlicher Chlorgeruch. Gleichzeitig geht die tellurige Säure in Tellursäure über und das Ende der Reaction lässt sich durch eine eigenthümliche rothbraune Färbung erkennen, welche der Lösung das überschüssige unveränderte Kaliumpermanganat ertheilt. Der Vorgang erfolgt, wie sich auch aus der Analogie mit dem Verhalten schwefelsaurer Lösungen ergibt (vergl. unten) nach dem Schema:

$$2\,KMnO_4 + 8\,HCl + 4\,TeO_2 = 2\,KCl + Mn_2Cl_6 + 4\,H_2O + 4\,TeO_3. \quad b)$$

Das Manganchlorid ist ohne Einwirkung auf tellurige Säure, es kann aber durch Zusatz von Ferrosulfat zerstört werden:

$$Mn_2Cl_6 + 2\,FeSO_4 = 2\,MnSO_4 + Fe_2Cl_6. \quad c)$$

Der Überschuss des zugesetzten Ferrosalzes wird durch Kaliumpermanganat zurücktitrirt.

Zur Ausführung des Versuches verwendet man eine nahezu $^1/_{10}$ normale Permanganatlösung, die man auf decinormale Oxalsäure stellt, und eine gleich starke Lösung von Ammoniumferrosulfat, berechnet die verbrauchten Mengen Ferrosalz und Permanganat, indem man sie als $^1/_{10}$ normale Lösungen ausdrückt, und findet nach Abzug der Cubikcentimeter Ferrosalz von den Cubikcentimetern Permanganat die zur Oxydation verbrauchte Menge Permanganat. Aus derselben lässt sich die Quantität Tellurdioxyd berechnen, als ob die Reaction nach dem Schema *a)* verlaufen würde. Da jedes Cubikcentimeter $^1/_{10}$ normales Permanganat $0\cdot0008\,g$ disponirbaren Sauerstoff enthält, so wird dadurch $0\cdot00798\,g = {}^1/_{20000}$ Mol. Gew. TeO_2 angezeigt. Die Lösung enthielt stets etwas Schwefelsäure, um das Niederfallen von telluriger Säure beim Verdünnen mit Wasser zu verhindern.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

	$KMnO_4$ zugesetzt *cm³*	$FeSO_4$ zurück *cm³*	$KMnO_4$ verbr.[2] *cm³*	HCl *cm³*	H_2O *cm³*	TeO_2 verw. *g*	TeO_2 gef. *g*	TeO_2 in Proc.
(1)[1]	23·45	8·04	15·41	1	10	0·1020	0·1230	120·6
(2)	22·55	8·77	13·78	1	100		0·1100	107·8
(3)	20·65	7·04	13·61	1	150		0·1086	106·5
(4)	21·31	8·04	13·27	1	150		0·1059	103·8
(5)	21·21	8·04	13·17	1	150		0·1051	103·0
(6)	20·45	7·04	13·41	1	200	„	0·1071	105·0
(7)	20·11	8·41	11·70	3	50	0·0828	0·0934	112·8
(8)	21·23	10·28	10·95	3	100		0·0874	105·5
(9)	20·16	9·35	10·81	3	150		0·0863	104·2
(10)	20·23	9·35	10·88	3	200		0·0868	104·9
(11)	20·21	9·35	10·86	3	250		0·0867	104·7

Aus dieser Versuchsreihe sieht man, dass der Verbrauch an Permanganat im Vergleich mit der theoretischen Menge stets zu hoch ausfällt, und zwar desto höher, je grösser die Menge anwesender Salzsäure, oder im Allgemeinen, je concentrirter die Lösung. Bei Anwesenheit von viel Wasser verbraucht man aber ein wenig mehr Permanganat, um die der Endreaction entsprechende Färbung hervorzubringen.

Durch Zusatz von Ferrosulfat vor der Titration wird die Bildung von Manganchlorid verhindert, aber die Chlorentwicklung wird nicht beseitigt (Versuch 12, 13), so dass das Resultat ebenfalls zu hoch ausfällt. Auch die Titration bei Gegenwart von Mangansulfat, welche von Kessler und von Zimmermann mit grossem Erfolge bei der Bestimmung von Eisen in salzsaurer Lösung verwendet wurde, führte, obwohl das Resultat besser war, doch nicht zum Ziele, da die Endreaction nur ganz vorübergehend auftritt (Versuch 14). Ich bemerke noch, dass die Resultate höher oder niedriger ausfallen, je nachdem man das Permanganat rascher oder langsamer zusetzt.

	$KMnO_4$ zugef. *cm³*	$FeSO_4$ zugef. *cm³*	$KMnO_4$ verbr. *cm³*	HCl *cm³*	H_2O *cm³*	TeO_2 verw. *g*	TeO_2 gef. *g*	TeO_2 in Proc.
(12)	29·85	16·08	13·77	1	100	0·1020	0·1100	107·8
(13)	29·85	16·08	13·77	1	100		0·1100	107·8
(14)	21·21	8·04	13·17	1	100 + 15 $MnSO_4$		0·1051	103·0

[1] Die eingeklammerten fetten Zahlen bedeuten die Nummern der Versuche.

[2] Zur Oxydation.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Versuche in schwefelsaurer Lösung.

Die Reaction zwischen Kaliumpermanganat und einer schwefelsauren Lösung von Tellurdioxyd entspricht nicht dem Schema:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5TeO_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5TeO_3, \quad d)$$

sondern dem Schema:

$$2KMnO_4 + 4H_2SO_4 + 4TeO_2 = K_2SO_4 + Mn_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 4TeO_3, \quad e)$$

da das in erster Phase der Reaction gebildete schwefelsaure Manganoxyd die tellurige Säure nicht zu oxydiren vermag.

Das Verhalten von Tellurdioxyd zur Schwefelsäure verschiedener Concentration ist von mir etwas eingehender untersucht worden, doch will ich darüber augenblicklich nur soviel mittheilen, als für den vorliegenden Zweck nöthig erscheint.

Feingepulvertes Tellurdioxyd löst sich in verdünnter Schwefelsäure nur schwer und selbst beim Kochen langsam auf, wobei ein Überschuss derselben in die oktaëdrische (tetragonale) Modification übergeht. Eine 20procentige Säure löst etwa $0 \cdot 7\%$, eine 30procentige $0 \cdot 85$, eine 50procentige aber $4 \cdot 4\%$ ihres Gewichtes an Tellurdioxyd, wobei aber alle Lösungen stark „übersättigt" zu erhalten sind, indem nach einiger Zeit die gelöste Substanz sich zum grossen Theile ausscheidet, und zwar aus den verdünnten Lösungen als Krystalle des Dioxyds, aus den concentrirten als basisches Sulfat $TeO_2 . 2SO_3$ in prachtvollen Krystallen. Um also eine stabile Lösung von Tellurdioxyd zu erhalten, muss man ungefähr das Dreissigfache an halbverdünnter Säure zur Lösung eines Theiles Dioxyd anwenden.

Da die Lösung nur langsam erfolgt, so muss man das feingepulverte Dioxyd mit der Säure unter allmäliger Temperatursteigerung schütteln, damit nicht die sehr schwer löslichen Krystallkrusten der tetragonalen Modification entstehen.

Versetzt man eine solche Lösung mit Kaliumpermanganat, so bringen schon die ersten Tropfen eine Braunfärbung hervor und diese von Manganisulfat herrührende Farbe wird immer dunkler, bis die durch Zusatz von überschüssigem unveränderten

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Permanganat auftretende rothbraune Färbung der Flüssigkeit das Ende der Reaction anzeigt.

Verläuft die Reaction in der That nach dem Schema *e)*, so muss sich die verbrauchte Menge Permanganat zu der aus dem Schema *d)* berechneten wie 5 : 4 verhalten, da ein und dieselbe Menge Permanganat im Falle *e)* 4 Moleküle, im Falle *d)* aber 5 Moleküle TeO_2 oxydirt. Dies bestätigte auch der folgende Versuch: 0·1508 *g* TeO_2 erfordern nach *d)* 18·9 *cm³* Permanganat, nach *e)* aber $18 \cdot 9 \times \frac{5}{4} = 23 \cdot 6$ *cm³*. Bei der Titration trat die rothe Farbe des überschüssigen Permanganats — auch an dem charakteristischen Absorptionsspectrum erkennbar — nach Zusatz von 24 *cm³* deutlich auf. Eine Reihe ganz analoger Versuche lieferte dasselbe Resultat, so dass die Reaction in der That dem Schema *e)* entspricht.

Zurücktitriren mit Ferrosulfat.

Bei der oben beschriebenen Titration lässt sich ein der Flüssigkeit entströmender merklicher Ozongeruch wahrnehmen und die anfangs klare, rothbraune Flüssigkeit trübt sich nach einigen Minuten von ausgeschiedenem Manganoxydhydrat. Diese Trübung tritt desto später ein, je mehr freie Schwefelsäure die Lösung enthält. Um nun die höheren Manganverbindungen zu zerstören, wurde eine mit Schwefelsäure angesäuerte $^1/_{10}$ normale Lösung von Ammoniumferrosulfat so lange hinzugefügt, bis die Flüssigkeit farblos und klar geworden, wonach der Überschuss des Ferrosalzes durch Permanganat oxydirt wurde. Nach Abzug der auf das Ferrosalz entfallenden Menge Permanganatlösung (Col. III) von dem ganzen zugesetzten Volum derselben (Col. II) ergibt sich die zur Oxydation von Tellurdioxyd verbrauchte Menge Permanganat (Col. IV).

	$KMnO_4$ zugef. *cm³*	$FeSO_4$ zurück *cm³*	$KMnO_4$ verbr. *cm³*	TeO_2 verw. *g*	TeO_2 gef. *g*	in Proc.
(15)	27·11	9·10	18·01	0·1418	0·1437	101·4
(16)	26·06	8·04	18·02		0·1437	101·4
(17)	25·96	8·04	17·92		0·1430	100·9
(18)	25·96	8·04	17·92		0·1430	100·9

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

	$KMnO_4$ zugef. *cm³*	$FeSO_4$ zurück *cm³*	$KMnO_4$ verbr. *cm³*	TeO_2 verw. *g*	TeO_2 gef. *g*	in Proc.
(19)	20·94	7·93	13·01	0·1020	0·1038	101·8
(20)	21·74	8·92	12·82		0·1023	100·3
(21)	32·67	19·83	12·84	„	0·1025	100·5
(22)	19·96	8·20	11·76	0·0940	0·0940	100·0
(23)	19·15	7·18	11·97		0·0955	101·6
(24)	19·12	7·18	11·94		0·0953	101·4
(25)	19·85	7·18	11·87		0·0947	100·8
(26)	19·03	7·18	11·85		0·0946	100·6
					Im Mittel..	101·0

Man findet demnach im Mittel um ein Procent mehr Telluridoxyd als die zum Versuche angewandte Menge beträgt, wobei ein Procent des activen Sauerstoffes des Permanganats als freier ozonhaltiger Sauerstoff entweicht. Die Versuchsfehler sind selbstverständlich desto grösser, je kleiner die angewandte Substanzmenge.

Zurücktitriren mit Oxalsäure.

Viel eleganter gestaltet sich das eben beschriebene Verfahren, wenn man das gebildete Manganoxydsalz durch Zusatz von decinormaler Oxalsäure zerstört. Erstens kann man diese Säure — und zwar ein und dieselbe Lösung — lange Zeit sowohl zum Zurücktitriren als auch zur Titrestellung des Permanganats[1] verwenden, und zweitens erhält man nach Zerstörung des Manganoxydsalzes eine absolut farblose Lösung, so dass das Ende der Reaction viel deutlicher auftritt als bei der Anwendung von Ferrosulfat; auch ist drittens die Oxalsäure wegen ihrer Stabilität dem leicht oxydirbaren Ferrosulfat vorzuziehen. Bei der Ausführung des Verfahrens fügt man zu der schwefelsauren Lösung des Telluroxyds das $^1/_{10}$-Permanganat bis zum deutlichen Vorwalten, was in der braunen Lösung nach kurzer Übung leicht zu erkennen ist, und fügt dann sogleich aus einer

[1] Ich löste zu meinen Versuchen 16 *g* $KMnO_4$ ($5 \times 3·2$ *g*) in 5 *l* Wasser, liess die Lösung einige Zeit zur Ausscheidung von Manganoxyden stehen und erhielt eine Lösung, wovon 19·8 *cm³* 20 *cm³* $^1/_{10}$ normaler Oxalsäure oxydirten. Dieses Verhältniss blieb monatelang constant, falls nur beide Lösungen im Finsteren aufgehoben wurden.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

zweiten Bürette $^1/_{10}$-Oxalsäure hinzu in einer Quantität, die etwas mehr als ein Drittel und weniger als die Hälfte des zugesetzten Permanganatvolums beträgt. Es tritt entweder sofort oder nach kurzem Erwärmen völlige Entfärbung der Lösung ein. Man erwärmt bis etwa 60°, titrirt bis zur schwachen Rothfärbung mit Permanganat und, nachdem man das Permanganat auf $^1/_{10}$ Normallösung umgerechnet hat, erhält man nach Abzug der Oxalsäuremenge die zur Oxydation des Tellurdioxyds nöthige Menge Permanganat. Durch Multiplication der Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter $KMnO_4$ mit 0·00798 (log = 7·90200) erhält man das Gewicht des Tellurdioxyds (Col. VI).

Es ist noch zu bemerken, dass die Oxalsäure beim Erwärmen mit Tellursäure auf 60° nicht oxydirt wird unter etwaiger Reduction der letzteren, wie man mit Rücksicht auf die Hyperoxydnatur der Tellursäure vielleicht erwarten könnte. Specielle Versuche haben gezeigt, dass auch nach fünf Minuten langem Kochen des Gemisches beider Säuren keine tellurige Säure gebildet wird.

Die folgende Versuchsreihe zeigt das Verhalten schwefelsaurer Lösungen von Tellurdioxyd (Col. V) zum Permanganat unter Zurücktitriren mit Oxalsäure.

	$KMnO_4$ zugef. *cm³*	$\bar{O}$ zurück *cm³*	$KMnO_4$ verbr. *cm³*	TeO_2 verw. *g*	TeO_2 gef. *g*	in Proc.
(27)	33·5	15·0	18·5	0·1463	0·1476	100·9
(28)	33·5	15·0	18·5	0·1463	0·1476	100·9
(29)	26·6	11·9	14·7	0·1166	0·1173	100·6
(30)	24·7	9·95	14·75		0·1177	100·9
(31)	26·25	11·55	14·7	„	0·1173	100·6
(32)	29·07	10·0	19·07	0·1508	0·1522	100·9
(33)	25·45	6·3	19·15		0·1528	101·3
(34)	25·3	6·3	19·0	„	0·1516	100·5
(35)	20·83	8·0	12·83	0·1020	0·1024	100·4 Min.
(36)	20·93	8·0	12·93		0·1032	101·2
(37)	20·97	8·0	12·97		0·1035	101·5
(38)	21·43	8·5	12·93		0·1032	101·2
(39)	21·43	8·5	12·93	„	0·1032	101·2
(40)	17·89	6·0	11·89	0·0940	0·0949	100·9
(41)	47·68	16 0	31·68	0·2501	0·2528	101·1
(42)	42·25	15·0	27·25	0·2163	0·2175	100·5
(43)	42·67	15·0	27·67	0·2191	0·2208	100·8

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

	$KMnO_4$ zugef. cm^3	$\bar{O}$ zurück cm^3	$KMnO_4$ verbr. cm^3	TeO_2 verw. g	TeO_2 gef. g	in Proc.
(44)	29·74	10·87	18·87	0·1487	0·1506	101·3
(45)	27·83	8·89	18·94		0·1511	101·6
(46)	29·83	10·87	18·96	„	0·1513	101·7
(47)	74·28	23·21	51·07	0·4033	0·4075	101·0
(48)	46·23	15·0	31·23	0·2460	0·2500	101·3
(49)	60·51	23·0	37·51	0·2956	0·2993	101·3
(50)	20·44	7·0	13·44	0·1053	0·1073	101·8
(51)	20·40	7·0	13·40		0·1069	101·5
(52)	29·45	16·0	13·45		0·1073	101·8 Max.
(53)	26·39	13·0	13·39	„	0·1069	101·4
(54)	37·73	14·0	23·73	0·1880	0·1894	100·7
					Im Mittel..	101·1

Aus der angeführten Versuchsreihe ergibt sich zunächst, dass die Menge $^1/_{10}$ normales Permanganat, welche tellurige Säure zu Tellursäure in schwefelsaurer Lösung oxydirt, im Mittel 101·1 beträgt statt der theoretischen = 100 gesetzten Menge. Dieser Mehrverbrauch an Permanganat erklärt sich durch die bereits erwähnte Entwickelung von freiem Sauerstoff, welche an dem starken, beim Einfliessen von Permanganat auftretenden Ozongeruch wahrgenommen werden konnte. Dass der Sauerstoff in der That in Gasform entwickelt wird, konnte durch den folgenden Versuch constatirt werden.

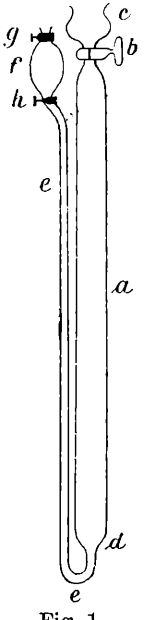

Fig. 1.

Die etwa 100 cm^3 fassende weite Glasröhre *a* ist oben mit einem Glashahn *b* und einem Trichteransatz *c* versehen. An den unteren verengten Theil *d* wird als Fortsetzung eine Capillarröhre *e e* angefügt. Dieselbe trägt an ihrem oberen Ende eine sehr dünnwandige weite Gummiröhre *f*. Die Capillarröhre und die Gummiröhre werden zunächst ganz mit Wasser gefüllt, dann wird *f* durch Ligaturen oder Quetschhähne *g* und *h* verschlossen und jetzt wird in die weite Glasröhre *a* zunächst die schwefelsaure Tellurlösung

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

von *c* aus eingegossen und nachher über dieselbe etwas schwefelsaures Wasser. Die letztere Lösung wird dann mit dem hinreichenden Volum Permanganatlösung vorsichtig überschichtet und damit ganz aufgefüllt, bis etwas davon in den Trichter *C* reicht. Nun wird der Hahn *b* geschlossen, die Ligatur bei *h* gelöst und die tellurige Lösung mit der Permanganatlösung durch Neigen des Apparates vermischt. Es tritt sofort Contraction der Flüssigkeit ein, aber das in *f* enthaltene Wasser dringt in den entstehenden leeren Raum ein. Ohne die genannte Vorrichtung würde durch die Verschlüsse des Apparates Luft von aussen eindringen, um das Vacuum zu erfüllen. Nach dem Vermischen beider Flüssigkeiten werden in der Flüssigkeit zahlreiche Gasblasen entwickelt und das Gas sammelt sich nach und nach unterhalb des Hahnes *b* an, wobei ein Theil der in der Röhre *a* enthaltenen Flüssigkeit durch die Capillare nach *b* zurückgedrängt wird, so dass das weite Gummirohr zu Anfang und Ende des Versuches die Rolle eines Reservoirs spielt. Durch Verdrängen des Gases in ein in *c* über Wasser befindliches kleines Eudiometer lässt sich leicht constatiren, dass es der Hauptsache nach aus Sauerstoff besteht (etwas Stickstoff kann aus der in den Flüssigkeiten gelösten Luft herrühren).

Die Menge des Gases ist im Übrigen nur gering, indem bei der Oxydation von 1·596 *g* TeO_2 ($^1/_{100}$ Mol. Gew.) 0·0016 *g* Sauerstoff oder 1·119 cm^3 entwickelt werden. Quantitative Versuche ergaben jedoch aus sofort anzuführenden Gründen ein etwas grösseres Gasvolum.

Die Ursache dieser Sauerstoff- und Ozonentwicklung ist nicht leicht sicherzustellen. Man könnte annehmen, dass ein Theil der nascirenden Sauerstoffatome des Permanganats sich zu Molekülen vereinigt, bevor er die tellurige Säure oxydiren kann. Auch könnte man annehmen, dass dieser freie Sauerstoff von der Zersetzung des bei der Reduction des Permanganats gebildeten sehr unbeständigen schwefelsauren Manganoxyds herrührt. Um wenigstens einiges Licht auf jenen Vorgang zu werfen, wurden die Bedingungen der nun anzuführenden Versuche in der Weise variirt, dass diese Sauerstoffentwickelung, im Mittel 1·1 Procent betragend, etwas grösser wurde.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

	$KMnO_4$ zugef. cm^3	$\bar{O}$ zurück cm^3	$KMnO_4$ verbr. cm^3	TeO_2 verw. g	TeO_2 gef. g	in Proc.
(55)	30·61	10	20·61	0·1627	0·1645	101·1
(56)	31·89	10·92	20·97	„	0·1673	102·9
(57)	40·0	19	21·00	„	0·1676	103·0
(58)	36·95	12	24·95	0·1845	0·1991	107·9
(59)	36·56	12	24·56		0·1960	106·2
(60)	47·17	23	24·17		0·1939	104·5
(61)	36·40	13	23·40		0·1867	101·2

Der Versuch (55) wurde in der normalen Weise ausgeführt und ergab ein normales Resultat. Im Versuch (56) wurde das Permanganat zu der stark erwärmten Tellurlösung gefügt, im Versuch (57) wurde das ganze Volum Permanganat auf einmal mit der Tellurlösung gemischt, in den Versuchen (58), (59) und (60) liess man die oxydirte Tellurlösung mit dem zugefügten Permanganat je drei Stunden im Finsteren stehen, bevor mit Oxalsäure zurücktitrirt wurde, im Versuch (61) wurde die Titration in der Siedehitze ausgeführt.

Aus den Versuchen ergibt sich, dass die Sauerstoffentwickelung mit der Bildung des unbeständigen, unter Sauerstoffausscheidung zersetzbaren Manganisulfats zusammenhängt, insofern sie dadurch vergrössert wird. Die Titration bei erhöhter Temperatur ergibt jedoch bald ein höheres Resultat (56), bald dasselbe wie bei niederer Temperatur (61). In Bezug auf die weitere Erklärung der Entwickelung von freiem Sauerstoff verweise ich auf den unten ermittelten Einfluss verschiedener Schwefelsäuremengen (vergl. Versuch 64—79).

Könnte man die Versuche unter solchen Bedingungen ausführen, dass die Bildung des Manganoxydsalzes vermieden wird, so sollte man nach dem Obigen erwarten, dass die Entwickelung von freiem Sauerstoff viel geringer werden wird, so dass sich der Verbrauch an Permanganat der normalen, theoretischen Menge nähern müsste. Die Oxalsäure und das Ferrosulfat sind in der That Substanzen, welche die Manganoxydsalze zerstören, und zwar selbst im Momente ihrer Entstehung. Besonders auffallend ist das Verhalten der Oxalsäure, welche in der Kälte in Berührung mit Permanganat (als $^1/_{10}$-Lösungen) einige Zeit unverändert

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

bleibt. Vermischt man jedoch eine schwefelsaure Tellurdioxydlösung mit Oxalsäure und versetzt jetzt das Gemisch tropfenweise mit Permanganat, so tritt völlige Entfärbung ein, und zwar umso rascher, je mehr freie Schwefelsäure die Lösung enthält, und das Auftreten einer bleibenden Rothfärbung zeigt an, dass beide Säuren (d. h. die tellurige Säure und die Oxalsäure) völlig oxydirt sind. Dasselbe ist auch bei Gegenwart von Ferrosulfat der Fall.

Dieser Oxydation der tellurigen Säure bei Gegenwart von Oxalsäure oder Ferrosulfat entsprechen die folgenden Gleichungen:

$$4TeO_2 + H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 4TeO_3 + K_2SO_4 + \\ + 2MnSO_4 + 2CO_2 + 4H_2O \qquad f)$$

und

$$4TeO_2 + 2FeSO_4 + 2KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 4TeO_3 + \\ + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O. \qquad g)$$

Führt man die Versuche praktisch aus, indem man die Tellurlösung mit etwas mehr Oxalsäure oder Ammoniumferrosulfat versetzt als nach dem Schema *f)* nöthig (um die Endreaction klarer zu gestalten), so wird zwar kein schwefelsaures Manganoxyd gebildet, aber die Entwickelung von freiem Sauerstoff wird merkwürdigerweise dennoch nicht vermieden. Dies beweisen die Versuche (44), (45), (46) und (47), die bereits nach dieser Methode ausgeführt wurden, sowie die folgenden:

	$KMnO_4$ zugef. *cm³*	$\bar{O}$ zugef. *cm³*	$KMnO_4$ verbr. *cm³*	TeO_2 verw. *g*	TeO_2 gef. *g*	in Proc.
(62)	36·65	16	20·65	0·1627	0·1648	101·3
(63)	44·47	21	23·47	0·1845	0·1873	101·5

Ein gleiches Resultat ergab die im Versuch (21) ausgeführte Titration bei Gegenwart von Ferrosulfat.

Da die Entwickelung von freiem Sauerstoff auch bei Abwesenheit von schwefelsaurem Manganoxyd stattfindet, so war der Grund davon noch weiter zu ermitteln. Es wurde in der That gefunden, dass diese Erscheinung in gewissem Grade eine Function des Schwefelsäuregehaltes der Lösung vorstellt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

In den folgenden Versuchen wurde eine gewogene Menge Tellurdioxyd in der geringsten Quantität reiner Natronlauge gelöst und abgemessene Volumina dieser Lösung mit wachsenden Quantitäten 42procentiger Schwefelsäure versetzt, wobei die zuerst ausgeschiedene tellurige Säure nach Zusatz von 1 cm^3 bereits wieder in Lösung ging. Im Folgenden sind nur die verbrauchten Volumina $^1/_{10}$ n. Permanganat angeführt, wobei die nach dem Schema *d)* berechnete Quantität = 100 gesetzt wird.

Erste Versuchsreihe. Verwendet: 0·1709 *g* TeO_2.

	$KMnO_4$ verbr. cm^3	in Proc.	H_2SO_4 1 : 1 cm^3
—	(21·42)	100	—
(64)	21·59	100·8	0·5
(65)	21·63	101·0	1·0
(66)	21·65	101·1	1·5
(67)	21·63	101·0	2·0
(68)	21·52	100·5	3·0
(69)	21·59	100·8	5·0
(70)	21·59	100·8	5·0
(71)	21·63	101·0	10·0
(72)	21·78	101·7	20·0

Zweite Versuchsreihe. Verwendet 0·1437 *g* TeO_2.

	$KMnO_4$ verbr. cm^3	in Proc.	H_2SO_4 1 : 1 cm^3
—	(18·01)	100	—
(73)	18·21	101·1	10
(74)	18·29	101·6	20
(75)	18·41	102·2	30
(76)	19·06	105·8	50
(77)	19·19	106·6	100
(78)	20·42	113·4	25 [1]
(79)	21·13	122·9	50 [1]

Im Allgemeinen ist die Sauerstoffentwickelung desto grösser, je grösser die Menge anwesender Schwefelsäure, doch sind die Resultate bis auf unvermeidliche Versuchsfehler gleich, sobald

[1] Concentrirte Säure.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

die anwesende Schwefelsäure 10 cm^3 nicht übersteigt. Man begreift auch, dass bei der Verdünnung mit Wasser der Verbrauch an Permanganat nicht geringer wird, eine Thatsache, die durch viele hier nicht angeführte Experimente bestätigt wurde.

Als wahrscheinliche Ursache des Mehrverbrauches an Permanganat und der damit verbundenen Sauerstoffentwickelung ist der Schwefelsäuregehalt der Tellurlösung anzusehen. Die Reaction ist demnach eine Eigenthümlichkeit der nascirenden Tellursäure und beruht wahrscheinlich darin, dass ein Theil der aus dem Permanganat nascirenden Sauerstoffatome sich zu zwei- und dreiatomigen Molekülen vereinigt.

Was nun die praktische Seite des Verfahrens anbelangt, so wird man bei der Titration schwefelsaurer Lösungen von Telluridioxyd nach Abzug der auf die zugefügte Oxalsäure entfallenden Menge Permanganat für jedes Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normalpermanganat statt der aus dem Schema *d)* berechneten Menge von 0·00798 *g* (log = 7·90200) nur 0·0078932 *g* (log = 7·89725) in Rechnung bringen, d. h. die Zahl verbrauchter Cubikcentimeter mit diesem corrigirten Factor multipliciren. Wendet man dieses Rechnungsverfahren auf die obige Versuchsreihe (Versuch 27 bis 54) an, so erhält man, mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Versuchsfehler, sehr befriedigende Resultate, denn selbst beim Minimalversuch (35) beträgt der absolute Fehler nur —0·0006 *g* und beim Maximalversuch (52) +0·0008 *g* TeO_2. Noch besser ist dies aus der folgenden Versuchsreihe ersichtlich:

	$KMnO_4$ zugef. cm^3	$\bar{O}$ zurück cm^3	$KMnO_4$ verbr. cm^3	TeO_2 verw. *g*	TeO_2 gef. *g*	Differenz in *g*
(80)	30·59	10	20·59	0·1627	0·1625	—0·0002
(81)	30·61	10	20·61		0·1627	0·0000
(82)	31·57	11	20·57	„	0·1623	—0·0004
(83)	34·34	11	23·34	0·1845	0·1842	—0·0003
(84)	33·40	10	23·40		0·1847	+0·0002
(85)	36·55	13·1	23·45		0·1851	+0·0006
(86)	34·37	11	23·37		0·1845	0·0000
(87)	36·40	13	23·40		0·1847	+0·0002

Das Rechnen mit corrigirtem Factor gibt selbstverständlich theoretisch dasselbe Resultat wie die Titrestellung des Perman-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ganats auf gewogene Quantitäten Tellurdioxyd; praktisch sind die Resultate genauer, da der Factor sich auf eine aus einer längeren Reihe von Versuchen ermittelte Mittelzahl bezieht.

Versuche in alkalischer Lösung.

Da tellurige Säure bei Gegenwart von freier Schwefelsäure von Kaliumpermanganat unter Sauerstoffentwickelung oxydirt wird, so hoffte ich bei der Ausführung der Versuche unter solchen Bedingungen, bei denen das Freiwerden von Sauerstoff vermieden wird, bessere Resultate zu erreichen. Solche Bedingungen sind in der That beim Arbeiten in alkalischer Lösung vorhanden, da dabei eine Entwickelung von freiem Sauerstoff oder Ozon nicht zu beobachten ist.

Versetzt man eine Auflösung von Tellurdioxyd in Natronlauge (enthaltend Natriumtellurit) mit Kaliumpermanganat, so tritt nach vorübergehender Grünfärbung anfangs Braunfärbung der Lösung ein und bald scheidet sich Mangandioxydhydrat aus. Der Vorgang entspricht dem allgemeinen Schema:

$$2\,KMnO_4 + 3\,TeO_2 = K_2O + 2\,MnO_2 + 3\,TeO_3. \qquad h)$$

In der Wirklichkeit wird selbstverständlich tellursaures Alkali gebildet, möglicher Weise auch eine Verbindung von Tellursäure mit Mangan.

Dass der Vorgang in der That dem Schema *h* entspricht, beweist der folgende Versuch:

(88) 0·18 *g* TeO_2 erfordern nach dem Schema *d)* zur Oxydation 22·56 *cm*³ $^1/_{10}$-Permanganat. Da 2 Moleküle $KMnO_4$ laut Schema *d)* 5 Moleküle TeO_2, laut Schema *h)* aber nur 3 Moleküle TeO_2 oxydiren, so müssen sich die zur Oxydation ein und derselben Menge Tellurdioxyd nothwendigen Volumina *d)* : *h)* wie 3 : 5 verhalten, es muss also beim Titriren der 0·18 *g* TeO_2 in alkalischer Lösung zum Eintritt der Endreaction $22 \cdot 56 \times \frac{5}{3} =$ $= 37 \cdot 6$ *cm*³ Permanganat verbraucht werden. Es trat auch in der That die Rothfärbung der Flüssigkeit zwischen 37·6 und 38 *cm*³ deutlich auf.

Bei der praktischen Ausführung des Verfahrens wird die alkalische Lösung von Tellurdioxyd mit Kaliumpermanganat bis

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

zum deutlichen Vorwalten versetzt. Nun wird die Lösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt, dann mit $^1/_{10}$-Oxalsäure, welche beim Erwärmen die höheren Manganverbindungen unter Entfärbung reducirt und deren Volum etwa die Hälfte des zugefügten Permanganats betragen muss, und schliesslich titrirt man die auf 60° erwärmte Lösung in gewöhnlicher Weise bis zum Erscheinen eines geringen Überschusses von Permanganat.

Einige orientirende Versuche ergaben ein sehr befriedigendes Resultat:

	$KMnO_4$ zugef. *cm³*	$\bar{O}$ zurück *cm³*	$KMnO_4$ verbr. *cm³*	TeO_2 verw. *g*	TeO_2 gef. *g*
(**80**)	42·59	20	22·59	0·1800	0·1803
(**90**)	42·58	20	22·58		0·1802
(**91**)	41·55	19	22·55		0·1800
(**92**)	41·55	19	22·55		0·1800
(**93**)	42·56	20	22·56		0·1800

Um die beim Abmessen der Probelösung entstehenden Fehler zu vermeiden, wurden die in der folgenden Versuchsreihe verwendeten, etwas grösseren Quantitäten des bei 105° getrockneten Tellurdioxyds für jeden Versuch besonders abgewogen und in Natronlauge gelöst. Die Titration in alkalischer Lösung ging ohne Sauerstoffentwicklung von statten, aber beim Zusatz von Schwefelsäure trat ein zwar schwacher, aber deutlicher Ozongeruch auf. Der dadurch bedingte Mehrverbrauch an disponirbarem Sauerstoff des Permanganats beträgt aber im Mittel nur 0·35 Procent (Maximum 0·4, Minimum 0·2). Um diese geringe Menge ist also der Factor des Permanganats zu verringern, wenn zur Einstellung des Permanganats $^1/_{10}$ Normaloxalsäure verwendet wurde, oder, was dasselbe ist, die verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normalpermanganat sind mit dem corrigirten Factor 0·007952 *g* (log = 7·90048) zu multipliciren.

In der folgenden Tabelle (Versuche 94—102) sind unter *A* die unter Anwendung des theoretischen, dem Schema *d)* entsprechenden Factors 0·00798 *g* erhaltenen etwas höheren Zahlen, unter *B* die unter Anwendung des corrigirten Factors erhaltenen angeführt. Die Resultate dieser Columne sind theoretisch gleich-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

bedeutend damit, als ob der Titre des Permanganats direct auf Tellurdioxyd gestellt worden wäre.

	$KMnO_4$ zugef. cm^3	$\bar{O}$ zur. cm^3	$KMnO_4$ verbr. cm^3	TeO_2 verw. g	TeO_2 gef. A g	in Proc.	TeO_2 gef. B g	Differenz V und VIII in g
(94)	78·38	35	42·38	0·3370	0·3382	100·36	0·3370	0·0000
(95)	68·17	33	35·17	0·2793	0·2806	100·47	0·2797	+0·0004
(96)	131·90	60	71·90	0·5716	0·5738	100·39	0·5718	+0·0002
(97)	99·75	43	56·75	0·4515	0·4529	100·31	0·4513	—0·0002
(98)	179·04	78	101·04	0·8027	0·8063	100·45	0·8035	+0·0008
(99)	61·68	27	34·86	0·2755	0·2767	100·44	0·2758	+0·0003
(100)	75·69	33	42·70	0·3400	0·3408	100·24	0·3396	—0·0004
(101)	114·52	50	64·52	0·5132	0·5148	100·31	0·5137	+0·0005
(102)	133·89	61	72·89	0·5806	0·5817	100·20	0·5796	+0·0010
					Im Mittel..	100·35		

Die in der achten Columne erhaltenen Zahlen weichen von den thatsächlich verwendeten Quantitäten (fünfte Columne) nur unbedeutend ab (im Minimum um $\pm$ 0·0000 g, im Maximum um +0·0008 und —0·0010), so dass die Titration des Tellurdioxyds in alkalischer Lösung nicht weniger genau ist als die Bestimmung des Eisenoxyduls mittelst Kaliumpermanganat.

Was nun die praktische Seite des Verfahrens anbelangt, so bemerke ich noch Folgendes:

Soll das Tellurdioxyd in salzsaurer Lösung bestimmt werden, so kann man entweder die in erster Abhandlung beschriebene Zinnchlorürmethode in Anwendung bringen, oder aber, da eine salzsaure Lösung mit Permanganat nicht titrirt werden kann, das folgende Verfahren. Man dampft die salzsaure Lösung mit etwas Schwefelsäure auf dem Wasserbade ab und erhitzt die stark concentrirte Lösung noch einige Zeit auf dem Sandbade, um die letzte Spur Salzsäure zu verjagen. Ein irgend merklicher Verlust an Tellurtetrachlorid durch Verflüchtigung desselben ist nicht zu befürchten. Die verdünnte Lösung wird dann mit reinem Natronhydrat übersättigt und in der beschriebenen Weise mit Kaliumpermanganat titrirt.

(103) 0·1765 g TeO_2 wurden in 5 cm^3 starker Salzsäure gelöst, mit 0·5 cm^3 concentrirter Schwefelsäure versetzt und ein-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

gedampft, dann mit Natronhydrat übersättigt und mit Permanganat titrirt. Zur Oxydation wurden verbraucht 22·23 cm^3 $^1/_{10}$-Permanganat, entsprechend 0·1768 g TeO_2, statt der verwendeten 0·1765 g TeO_2. Dies beweist die Anwendbarkeit des Verfahrens.

Es folgen noch Analysen einiger Tellurpräparate.

(104) Der Analyse wurde unterworfen das beim Auflösen von Tellur in Königswasser und wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure erhaltene Product, welches von Wills[1] für Tellursäurehydrat gehalten wurde. Es enthält tellurige Säure, Tellursäure, Salpetersäure und Wasser; augenblicklich sollte aber nur der Totalgehalt an Tellurdioxyd ermittelt werden, und zwar zum Vergleich sowohl *a)* gewichtsanalytisch, wie auch *b)* volumetrisch.

a) 0·867 g des bei 105° getrockneten Productes lieferten beim Erhitzen zur schwachen Rothgluth 0·745 g Tellurdioxyd.

b) 0·3455 g wurden in HCl gelöst und mit H_2SO_4 eingedampft. Die saure wässerige Lösung erforderte 37·57 cm^3 $^1/_{10}$-Permanganat = 0·29655 g TeO_2.

	a) gewichtsanalytisch	*b)* volumetrisch
Gehalt an TeO_2 in Procenten ..	85·93	85·83

(105) Analyse des basischen Tellursulfats. 0·243 g in schwefelsaurer Lösung erforderten 24·67 cm^3 $^1/_{10}$-Permanganat = 0·1947 g TeO_2.

TeO_2 in Procenten: Gefunden 80·13; berechnet 79·95 für $Te_2O_4 . SO_3$.

(106) Analyse des Tellurtetrabromids. 2·6242 g des reinen, zur Atomgewichtsbestimmung dienenden Tetrabromids wurden mit überschüssiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, aber es findet sowohl in concentrirter, als in verdünnter Lösung auch nach einwöchentlicher Einwirkung nur geringe Zersetzung statt. Um das Brom zu entfernen, erhitzte man die Lösung vorsichtig mit überschüssiger Salpetersäure und entfernte letztere durch Eindampfen bis zum beginnenden Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Von der auf 150 cm^3 verdünnten Lösung erforderten

[1] Chem. Soc. Journ. 1879, 704.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

20 cm^3, entsprechend 0·3499 g $TeBr_4$, im Mittel 15·8 cm^3 $^1/_{10}$-Permanganat, entsprechend 0·0997 g Te (Factor des Permanganats: 1 cm^3 = 0·0063106 g [log = 7·80007]).

Te in Procenten: Gefunden 28·50; berechnet 28·52 (für $TeBr_4$).

Ich wage zu behaupten, dass die Bestimmung des Tellurs mit Permanganat alle bisherigen Bestimmungsmethoden desselben an Genauigkeit übertrifft, wobei die Resultate in viel kürzerer Zeit erhalten werden.

Ich hoffe über die volumetrische Bestimmung der Tellursäure mit der Zeit referiren zu können.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1891

Band/Volume: 100_2b

Autor(en)/Author(s): Brauner Bohuslav

Artikel/Article: Volumetrische Bestimmung des Tellurs, eine maassanalytische Studie, II. Theil. 37-56