

Zur quantitativen Bestimmung des Tellurs.

Von A. Gutbier.

Aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Tellurs stehen mehrere Methoden zur Verfügung, von denen aber nur zwei¹⁾ näher in Betracht kommen können, nämlich die Wägung des durch irgendwelche Reduktionsmittel abgeschiedenen metallischen Tellurs und die Wägung des Tellurs in Form seines Dioxydes.

Selbstverständlich stehe auch ich nicht im geringsten an, der Bestimmung und Wägung des Tellurs als Dioxyd den Vorzug zu geben, wenn eine solche — was aber nur in sehr wenigen Fällen vorkommt — direkt ausführbar ist! Bei dem weitaus größten Teile aller analytischen Untersuchungen aber — ich brauche hier ja nur an die Analysen des Tellurdioxydes, der Tellursäure, der Tellurhalogenverbindungen, der Salze der verschiedenen Säuren u. a. m. zu erinnern — ist eine derartige Bestimmungsmethode nicht anwendbar, und man ist daher in solchen Fällen dazu gezwungen, das Tellur aus seinen Verbindungen durch Reduktionsmittel abzuscheiden und zur Wägung des so erhaltenen Tellurs zu schreiten.

Da man aber noch verschiedentlich der Ansicht zu sein scheint, daß man auf diese Weise genaue und sichere Resultate nicht erhalten könne, beabsichtige ich, im folgenden, gestützt auf die bei meinen Untersuchungen über das Tellur gesammelten Erfahrungen und nicht minder gestützt auf eine recht stattliche Anzahl von Analysen, den Beweis dafür zu erbringen, daß es recht wohl möglich ist, bei genauer Arbeit und Übung das Tellur durch Reduktionsmittel aus seinen Verbindungen quantitativ niederzuschlagen und als solches auch zur exakten Wägung bringen zu können.

¹⁾ Vgl. Gutbier, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2724.

Daß diese meine Ansicht auch von anderen Forschern geteilt wird, geht nicht allein aus den Arbeiten von P. Jannasch¹⁾, von R. Weinland²⁾, G. Pellini³⁾ und von R. W. Emerson Mac Ivor⁴⁾, sondern vor allem auch daraus hervor, daß P. Treadwell⁵⁾ — doch sicher die hervorragendste Autorität auf dem Gebiete der analytischen Chemie! — über die Bestimmung und Wägung des Tellurs — ohne besondere Vorichtsmaßregeln! — folgendes schreibt: „Die Oxydation des Tellurs während des Trocknens ist so gering, daß sie vernachlässigt werden kann!“

Ich würde über dieses Kapitel der analytischen Chemie nach den vielfachen kurzen Andeutungen, welche ich bereits über die quantitative Bestimmung des uns hier interessierenden Elementes gegeben habe⁶⁾, überhaupt kein Wort mehr verlieren, wenn ich nicht verhindern zu müssen glaubte, daß hierüber eventuell unrichtige Angaben in die Lehrbücher und Handbücher aufgenommen werden.

Es ist natürlich von vornherein klar, daß man sich bei einem Elemente, welches so stark der Oxydationsfähigkeit ausgesetzt ist, wie eben gerade das Tellur in frisch gefälltem und somit fein verteiltem Zustande, erst durch verschiedene quantitative Analysen einarbeiten muß, ehe man imstande ist, eine exakte gewichtsanalytische Bestimmung des Tellurs auszuführen, und daß man sich ferner die genaue Einhaltung gewisser Vorichtsmaßregeln, welche ja bekanntlich nicht immer sofort, sondern erst bei dem eingehenden Studium eines Problems aufgefunden zu werden pflegen, unbedingt zur Pflicht machen muß, damit man überhaupt zu einem annehmbaren Resultate gelangt, welchem ein wissenschaftlicher Wert beigemessen werden kann!

Ich werde in den nun folgenden Zeilen nochmals genauer auf alle Bedingungen hinweisen, von deren Beachtung das

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 2293.

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 50.

3) Gaz. chim. ital. 33, I, 515.

4) Chem. News. 87, 17.

5) Analytische Chemie, II, 179. 1902.

6) Vgl. Studien über das Tellur S. 20 ff. Lieb. Ann. 320, 52. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2724. Zeitschr. f. anorg. Chem. 29, 22; 31, 331, 340; 32, 31, 96, 108, 260, 272 und 295.

Schicksal einer mit Reduktionsmitteln auszuführenden Tellurbestimmung abhängig ist, und welche bei sachgemäßer Anwendung ein einwandfreies Resultat liefern.

Im allgemeinen soll das Flüssigkeitsquantum, aus welchem das Tellur abgeschieden wird, möglichst gering sein; denn bei Anwesenheit von viel Wasser entsteht bei der Reduktion leicht das flüssige Hydrosol des Tellurs, über welches ich vor einiger Zeit berichtet habe¹⁾, und welches, wie ich zeigen konnte, selbst in sauren Lösungen noch ziemlich beständig ist und erst durch energisches Kochen und Konzentrieren der Flüssigkeit nach und nach zerstört werden kann.

Anwesenheit von Salpetersäure — selbst in den geringsten Spuren! — macht infolge der überaus leichten Löslichkeit des fein verteilten Tellurs in diesem Oxydationsmittel eine quantitative Fällung von vornherein unmöglich; enthält die zur Analyse zu verwendende Lösung irgendwelche Mengen von Salpetersäure und sollen diese letzteren durch Eindampfen mit Salzsäure entfernt werden, so ist bei exakten Analysen der Flüssigkeit entweder Natriumchlorid oder Ammoniumchlorid in angemessener Menge zuzusetzen, da das Tellurtetrachlorid, wie aus den schönen Untersuchungen von B. Brauner²⁾ hervorgeht, mit den entweichenden Säuredämpfen flüchtig ist und diese unangenehme Eigenschaft nur dann verliert, wenn es durch die Anwesenheit der genannten Alkalichloride zur Bildung von Doppelsalzen befähigt wird.

Indessen ist auch darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Lösung, aus welcher das Tellur durch irgendwelche Reduktionsmittel abgeschieden werden soll, nicht zuviel freie Salzsäure enthalten darf, denn das frischgefällte Tellur ist bei Luftzutritt selbst unter Salzsäure der Oxydation leicht zugänglich³⁾: es wird daher bei Anwesenheit eines Überschusses von Salzsäure leicht ein Teil des Tellurs als Tellurtetrachlorid in Lösung zurückgehalten werden können.

Auch Schwefelsäure verhindert, wie ich bereits mitgeteilt

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 51 und 90.

²⁾ Monatsh. f. Chem. 1889, 426.

³⁾ A. Gutbier, Studien über das Tellur S. 20 ff. Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 44. Siehe auch P. Köthner, Lieb. Ann. 319, 1.

habe¹⁾, die quantitative Abscheidung des Tellurs; nach meinen diesbezüglichen Untersuchungen löst sich frisch gefälltes Tellur immer in merklichen Mengen in heißer, selbst noch so verdünnter Schwefelsäure auf; andererseits geht aus den Arbeiten des Herrn B. Brauner hervor, daß sich die Schwefelsäure aus dem Tellurniederschlag selbst durch fortgesetztes Waschen kaum wieder ganz entfernen läßt!

Nach den zahlreichen quantitativen Analysen, welche wir ausgeführt haben und bei welchen das metallische Tellur als Wägungsform benutzt worden ist, kann ich die Verwendung des Hydrazinhydrates nur immer wieder lebhaft empfehlen, zumal dieses Reagens die nicht zu unterschätzende Eigenschaft besitzt, sämtliche Tellurverbindungen — und somit auch diejenigen, in welchen das Tellur die Rolle eines sechswertigen Elementes spielt — quantitativ zu metallischem Tellur zu reduzieren²⁾.

Ich habe bereits früher an anderer Stelle³⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß man sehr wohl imstande ist, das Tellur bei Anwendung von Hydrazinhydrat aus allen seinen Verbindungen mit einer einmaligen Fällung⁴⁾ quantitativ niederzuschlagen, wenn man nur so vorsichtig ist, der Lösung von Anfang an nicht zu wenig Hydrazinhydrat hinzuzufügen und den Rand der Schale, in welcher die Reduktion vorgenommen wird, des öfteren mit reinem Wasser abzuspitzen, um auf diese Weise die am Rande befindliche Flüssigkeit immer von neuem wieder in Reaktion zu bringen.

Ich kann auf Grund meiner Erfahrungen versichern, daß sich diese Vorschrift bei allen von uns ausgeführten Analysen ganz vortrefflich bewährt hat!

¹⁾ a. a. O.

²⁾ a. a. O.

³⁾ Lieb. Ann. 320, 52 ff.

⁴⁾ Bekanntlich mußte man früher die Verbindungen des sechswertigen Tellurs, z. B. die Tellursäure, erst durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure — bis zu dem Verschwinden des Chlorgeruches — zu denjenigen des vierwertigen Tellur zu reduzieren; da jedoch dieses Verfahren infolge der oben erwähnten Flüchtigkeit des Tellurtetrachlorides eine große Fehlerquelle einschließt, ist es klar, daß die Anwendung von Hydrazinhydrat, welches z. B. die Tellursäure in wässriger Lösung glatt und quantitativ zu Tellur reduziert, gegenüber allen anderen Reduktionsmitteln einen sehr großen Vorteil bietet!

Was nun das Dekantieren und das Auswaschen des abgeschiedenen Tellurniederschlags anbetrifft, so habe ich bereits darauf hingewiesen¹⁾, daß diese Operation nur mit lau warmem, aber nicht mit heißem Wasser ausgeführt werden darf, da das frisch gefällte Tellur sich heißem Wasser gegenüber auch als nicht widerstandsfähig erwiesen hat. So ist es, wie ich an der soeben zitierten Stelle mitteilen konnte, mehr als einmal — und namentlich bei den in salzsaurer Lösung vorgenommenen Tellurbestimmungen — vorgekommen, daß das erste Filtrat des abgeschiedenen Tellurs sich als vollkommen rein erwiesen hat, während das Waschwasser bei Anwendung von heißem Wasser wägbare Mengen von Tellur enthielt; bei dem Auswaschen des Niederschlags mit lauwarmem Wasser tritt dieser Fall nur selten und meist gar nicht in den Fällen ein, in welchen man dafür sorgt, daß der Niederschlag immer gleichmäßig benetzt bleibt.

Die am meisten zahlreichen Fehler bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Tellurs nach der Reduktionsmethode werden aber — wie ich immer wieder zu beobachten die Gelegenheit habe — sicher bei dem Trocknen der abfiltrierten Niederschläge gemacht.

Wie es aus meinen früheren Mitteilungen über diesen Gegenstand ersichtlich ist²⁾, habe ich nicht allein gelegentlich meiner ersten Atomgewichtsbestimmungen³⁾, sondern auch zu den meisten anderen Analysen das Abfiltrieren des durch Reduktionsmittel abgeschiedenen Niederschlags durch die von Neubauer konstruierten Platintiegel bewerkstelligt. Diese Tiegel übertreffen an Filtrationsgeschwindigkeit, Sauberkeit, Sicherheit in der Handhabung und absoluter Undurchlässigkeit alle anderen Filtrierapparate; sie haben sich bei der Filtration und bei dem Trocknen von allen leicht oxydierbaren Niederschlägen, wie z. B. Tellur, Wismuth, Kupfer, Selen u. a. m., bestens bewährt!

Ich halte es nach meinen Erfahrungen für das einzig Richtige und Empfehlenswerte, bei einem der Oxydation so

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 40.

²⁾ Lieb. Ann. 320, 52. Studien über das Tellur S. 85. Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 338.

³⁾ Lieb. Ann. 320, 52.

leicht zugänglichen Niederschläge, wie ihn eben das Tellur in frisch gefälltem Zustande darstellt, nach folgender Weise zu verfahren:

Der von jeder Spur eines Niederschlages sorgfältig gereinigte Neubauer-Tiegel welcher vor Beginn der Analyse bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war, darf nach dem Auffiltrieren des abgeschiedenen Tellurs mit letzterem bei dem ersten Trocknen auf 105° nicht länger als 20 Minuten im Trockenschranke belassen werden; dann soll das weitere Trocknen bis zur Gewichtskonstanz nicht länger als je 10 Minuten andauern.

Während des Erkaltes soll der Tiegel bei allen Analysen bis zur Wägung in einem mit Phosphoroxyd beschickten Exsikkator, welchen man evakuiert, aufbewahrt werden. Hat man vor, ganz exakte Analysen auszuführen, so trocknet man den Tiegel sowohl für sich als auch hinterher mit dem Tellurniederschlage zusammen in einem lebhaften Ströme reinen und absolut trockenen Wasserstoffgases.

Fällung, Trocknen und Wägung des Tellurs hat nach den exakten Untersuchungen, welche Herr E. Rohn im hiesigen Laboratorium auf meine Veranlassung hin ausgeführt hat, stets an einem und demselben Tage zu geschehen; vor allem anderen ist aber besonders auch darauf zu achten, daß jeder Niederschlag für sich allein zu trocknen ist, da erfahrungsgemäß die verschiedenen Tellurabscheidungen auch verschieden lange Zeit gebrauchen, ehe sie Gewichtskonstanz angenommen haben.

Was diesen letzteren Punkt anbelangt, so ist durch die Untersuchungen des Herrn E. Rohn genau festgestellt worden, daß bei fast allen Tellurniederschlägen meist schon nach 45 bis 50 Minuten andauerndem Erhitzen auf 105° Gewichtskonstanz erreicht worden ist, und daß das Gewicht erst nach mehr als einstündigem Erhitzen langsam zunimmt, wenn man nicht dafür sorgt, daß ein lebhafter Wasserstoffstrom den Trockenschrank während des Erhitzens durchstreicht.

Im allgemeinen scheint man sich über die Oxydationsfähigkeit des fein verteilten Tellurs ganz falsche Vorstellungen zu machen und anzunehmen, daß die Hauptmenge der abgeschiedenen Masse während des Erhitzens auf 105° in Tellur-dioxyd verwandelt werden könne.

Daß dies nicht der Fall ist, konnte ich bereits früher nachweisen: Aus den Bemerkungen, welche ich anläßlich meiner ersten Atomgewichtsbestimmungen gemacht habe, geht klar hervor, daß vor allen Dingen nur die dünne Haut von metallischem Tellur, welche bei der Reduktion der Lösungen in geringer Menge auf der Oberfläche der Flüssigkeiten zurückbleibt, der Oxydation ausgesetzt ist.

Indessen sind diese Mengen nur immer sehr gering, da sie bei Anwendung von 1 g Tellurdioxyd kaum das Gewicht von 1 mg erreichen, und andererseits ist die Oxydation, welche selbst bei andauerndem Erhitzen meist nur zur Hälfte bis zum Tellurdioxyd geht, so verschwindend klein, daß der dadurch entstandene Fehler bei gewöhnlichen Analysen überhaupt kaum berücksichtigt werden kann!

Im übrigen habe ich ja auch bereits darauf hingewiesen¹⁾, daß man ein sehr einfaches und elegantes Mittel besitzt, um sich von der Brauchbarkeit einer Tellurbestimmung zu überzeugen: man braucht nur den Tiegelinhalt nach der letzten Wägung mit warmer, reiner Salzsäure zu übergießen. Bleibt die Flüssigkeit ungefärbt, so enthielt das gewogene Tellur keine Spur von Tellurdioxyd, während die Säure bei Anwesenheit der letzteren sofort die wohlbekannte grünlichgelbe Färbung annimmt.

Daß selbstverständlich auch in jedem Filtrate und auch in dem Waschwasser — eventuell nach dem Einengen auf ein angemessenes Flüssigkeitsquantum — eine Probe auf vollständige Fällung zu erfolgen hat, und daß ein hierbei eventuell noch entstehender Niederschlag für sich auf die gleiche Weise zu behandeln ist, braucht wohl nicht erwähnt zu werden!

Im Anschlusse an diese Ausführungen und zum Beweise für die Richtigkeit meiner Angaben seien in der Tabelle die Resultate einiger Analysen mitgeteilt, welche unter Anwendung von Hydrazinhydrat im engsten Anschlusse an alle gegebenen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt wurden und welche zeigen, daß die Wägung des metallischen Tellurs zu befriedigenden Resultaten führt²⁾.

¹⁾ Lieb. Ann. 320, 52.

²⁾ Die Tellursäure war nach dem Staudenmaierschen Verfahren und das Tellurdioxyd durch Erhitzen der Tellursäure gewonnen worden.

Nr.	Angewandt	Gefunden	% Te Gefunden	% Te Berechnet
1	0,2055 gr H_0TeO_0	0,1142 gr. Te	55,57	55,56
2	0,2956 " "	0,1647 " "	55,71	"
3	0,1743 " "	0,0971 " "	55,70	"
4	0,2629 " "	0,1462 " "	55,61	"
5	0,3583 " "	0,1988 " "	55,26	"
6	0,5020 " "	0,2791 " "	55,60	"
7	0,1239 " TeO_2	0,0987 " "	79,70	79,95
8	0,2508 " "	0,2014 " "	80,20	"
9	0,2800 " "	0,2235 " "	79,82	"
10	0,1998 " "	0,1599 " "	80,05	"
11	0,3057 " "	0,2451 " "	80,18	"
12	0,3929 " "	0,3143 " "	79,99	"

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen
Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1904

Band/Volume: [36](#)

Autor(en)/Author(s): Gutbier Alexander

Artikel/Article: [Zur quantitativen Bestimmung des Tellurs 130-137](#)