

416. A. Gutbier: Ueber eine neue gewichtsanalytische Bestimmungsmethode des Tellurs.

[Mittheilung aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 7. August 1901.)

Die quantitative Bestimmung des Tellurs und seiner Verbindungen erfolgt am zweckmässigsten durch Abscheidung des Tellurs in metallischem Zustande, und zwar wurde dies bisher durch Einleiten von Schwefeldioxyd — resp. Zugabe von Natrium- oder Ammonium-Bisulfit — in salzaure Lösungen des Tellurs oder durch Kochen alkalischer Lösungen mit Traubenzucker bewerkstelligt.

Ausserdem kennt man noch die von Berzelius vorgeschlagene Methode, das Tellur als basisch tellursaures Silberoxyd zu bestimmen, und einige maassanalytische Methoden¹⁾.

Alle diese Methoden ergeben zwar ganz leidliche Resultate, sind aber absolut nicht einwandfrei, da das aus saurer Lösung gefällte Tellur sich — wie ich später zeigen werde — äusserst leicht oxydiert und dann in erheblichen Mengen beim Auswaschen wieder in Lösung geht, und weil man durch die Fällung mittels alkalischer Traubenzuckerlösung zuviel störendes Alkali in die Lösung bekommt.

Aus diesen Gründen war es unbedingt nothwendig, nach einer neuen Bestimmungsmethode des Tellurs zu suchen, und es gelang mir, im Hydrazinhydrat und dessen Salzen ein ausgezeichnetes Reduktions- bzw. Fällungs-Mittel für das Tellur ausfindig zu machen.

Hydrazinhydrat und seine Salze haben nämlich die Eigenschaft, aus sämmtlichen Tellurverbindungen quantitativ das Tellur abzuscheiden; die sauren Lösungen werden entweder mit Hydrazinhydrat selbst oder dessen Chlorhydrat gefällt, während die alkalischen Lösungen mittels Hydrazinchlorhydrat vollkommen zu Tellur reducirt werden.

Diese neue Methode, über die ich im Folgenden kurz berichten will, ist ausserordentlich einfach auszuführen und namentlich auch durch das Manipuliren mit reinen Reagentien ausgezeichnet, was man ja an gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden besonders zu schätzen pflegt; ausserdem sind Substanzverluste dadurch vollständig ausgeschlossen, dass man immer in fast neutralen Lösungen arbeitet, und somit eine Lösung des etwa — durch den Luftsauerstoff — gebildeten Tellurdioxydes nicht stattfinden kann.

¹⁾ Ich verweise hierzu auf die in den Handbüchern der anorganischen Chemie zu findenden Angaben.

Zur Ausführung der Bestimmungen habe ich folgenden Gang ausgearbeitet, der, wie die Beleganalysen zeigen, zu recht brauchbaren Resultaten führt¹⁾.

In einer geräumigen Platin- oder Porzellan-Schale, die mit einem Ausguss versehen ist und durch einen Platin- bzw. Glas-Deckel vollkommen bedeckt werden kann, löst man eine abgewogene Menge Tellursäure in warmem Wasser und fügt bei bedeckter Schale zu dieser Lösung am Ausguss eine 10—20-prozentige Lösung von Hydrazinhydrat mittels einer Pipette hinzu; man beobachtet sofort den Eintritt der Reaction, denn die Lösung nimmt eine dunkelblaue bis schwarze Färbung an, und nach kurzem Erhitzen bis zum Sieden der Flüssigkeit scheidet sich das metallische Tellur in Flocken ab, während die überstehende Flüssigkeit wieder farblos wird; man fügt soviel Hydrazinhydratlösung hinzu, bis die Flüssigkeit dadurch bei weiterem Zusatz nicht mehr gefärbt wird. Die Schale ist gut bedeckt zu halten, damit Substanzverluste durch das Spritzen der Flüssigkeit vermieden werden, und der Schaleninhalt ist jedesmal vor weiterem Zusatz von Hydrazinhydrat bis zum völligen Absitzen des Tellurs zu erhitzen.

Ist alles Tellur gefällt, so lässt man etwas erkalten, filtrirt durch ein bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknetes Filter und spült das abgeschiedene Tellur durch Decantiren mit heissem Wasser nach und nach, zuletzt eventuell unter Hinzunehmen einer Federfabne, in das Filter über. Hatte man den Schaleninhalt genügend lange, d. h. bis zum vollständigen Absitzen des Tellurs, erhitzt, so lässt er sich ganz bequem filtriren, da auf diese Weise, ausser der am Boden befindlichen Menge, nur eine minimale, dünne Haut am Rande der Schale zurückbleibt, die sich mit grösster Leichtigkeit abspülen lässt.

Nach dem vollständigen Auswaschen wird das Filter mit dem Niederschlage wieder bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet; hierbei sei bemerkt, dass man diese Operation sehr vorsichtig und möglichst rasch ausführen muss, um eine Oxydation des Tellurs, infolge deren man zu hohe Resultate erhalten würde, nach Möglichkeit zu verhindern.

Analytische Belege:

1. 0.5370 g H ₆ TeO ₆ :	0.2975 g Te = 55.40 pCt. Te	berechnet für H ₆ TeO ₆ : 55.50 pCt. Te.
2. 0.4963 » » 0.2754 » » = 55.49 » »		
3. 1.8514 » » 1.0291 » » = 55.58 » »		
4. 0.40785 » » 0.2273 » » = 55.70 » »		
5. 0.4598 » » 0.2542 » » = 55.29 » *		

¹⁾ Ich beschreibe hier ausführlich den Gang nur für die Analyse der Tellursäure, da sich hieraus auch die Anwendung der Methode für andere Tellurverbindungen ableiten lässt.

Zum Beweis dafür, dass meine Methode auch für diejenigen Tellurverbindungen, welche in saurer Lösung vorliegen, in gleichem Maasse brauchbar ist, habe ich noch 2 Bestimmungen des Tellurdioxydes ausgeführt, welches ich mir durch Erhitzen reinster Tellursäure im Platintiegel darstellte.

Zur Analyse wurde das Tellurdioxyd in reiner, stark verdünnter Salzsäure gelöst und nach der eben beschriebenen Methode mit Hydrat-zhydrat behandelt.

Analytische Belege:

1. 0.7793 g TeO₂: 0.6234 g Te = 79.99 pCt. Te } ber. für TeO₂:
2. 0.3990 » » 0.3184 » » = 79.80 » } 79.90 pCt. Te.

Erlangen, August 1901.

417. M. Gomberg: Ueber das Triphenylmethyl.

[III. Mittheilung ¹⁾.]

(Eingegangen am 5. August 1901.)

In den über diesen Gegenstand früher von mir veröffentlichten Mittheilungen wurde berichtet, dass durch die Einwirkung von Metallen auf Triphenylchlormethan in Abwesenheit von Luft ein stark ungesättigter Kohlenwasserstoff erhalten wurde, in welchem ich einen Fall von dreiwertigem Kohlenstoff annahm. Dieser Kohlenwasserstoff, Triphenylmethyl, vereinigt sich mit Leichtigkeit mit dem atmosphärischen Sauerstoff und liefert dabei das Triphenylmethylperoxyd, (C₆H₅)₃C.O.O.C(C₆H₅)₃; er verbindet sich auch mit Jod, wodurch Triphenyljodmethan entsteht. Es wurde in den meisten Fällen nur mit der Lösung des Kohlenwasserstoffes, die durch die Einwirkung von Zink auf Triphenylchlormethan in Benzol dargestellt wurde, gearbeitet. Die Behauptung von Norris ²⁾, dass in dieser Reaction das Metall die Abspaltung nicht von Chlor, sondern von Chlorwasserstoffsäure bewirkt, beruht, wie in einer ausführlichen Mittheilung von mir gezeigt wurde, auf einem Irrthum. Ich habe nachgewiesen ³⁾, dass auch bei Anwendung von Essigester anstatt Benzol als Lösungsmittel, keine Entwicklung von Wasserstoff stattfindet, wenn der Ester absolut trocken ist. Die Anwesenheit von Spuren von Feuchtigkeit oder von Alkohol in den Lösungsmitteln hydrolysiert das sehr empfindliche Triphenylchlormethan, indem Triphenylcarbinol oder dessen Aethyläther und Chlorwasserstoffsäure entstehen. Diese Säure wirkt, auch

¹⁾ Erste Mittheilung, diese Berichte 33, 3150 [1901]; zweite Mittheilung, Am. Chem. Journ. 25, 317.

²⁾ Am. Chem. Journ. 25, 117.

³⁾ Am. Chem. Journ. 25, 320.