

474. Bohuslav Brauner und Bohumil Kuzma:
Über die Trennung des Tellurs von den Schwermetallen und
über die Bildung der Kupfersäure¹⁾.

[Vorgetragen in der Sitzung von B. Brauner.]

(Eingegangen am 9. Juli 1907.)

Jeder Chemiker kennt Bunsens klassische Methode der Trennung des Arsens vom Antimon, welche darauf beruht, daß aus einer salzsauren Lösung, welche die beiden genannten Elemente im fünfwertigen Zustande enthält, durch Schwefelwasserstoff sofort nur das Antimon gefällt wird. Bunsen sagt am Schlusse seiner Abhandlung²⁾: »Das Prinzip, auf welchem die in der vorstehenden Mitteilung beschriebene Scheidungsmethode beruht, gestattet noch mehrfache Anwendungen...«

Dieser Wink wurde jedoch von den Chemikern nicht ausgenutzt.

Wir fanden zunächst, daß sich die Bunsensche Methode zur Trennung des Arsens von denjenigen Metallen, die aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, anwenden läßt. Zahlreiche vergleichende Versuche haben uns gezeigt, daß eine Auflösung von Natriumsulfoarsenat in Natriumsulfid die Eigenschaft besitzt, kleine Mengen von Sulfiden der Schwermetalle der ersten Gruppe, besonders von Schwefelkupfer, aufzulösen und daß man mit Hilfe der von uns erweiterten Bunsenschen Methode genauere Resultate erhält, als wenn man sich der Trennung mit Schwefelnatrium bedient.

Das Tellur steht im periodischen System um eine große Periode (zwei Reihen) und um eine Gruppe höher als das Arsen. Der ersten Stellung zufolge soll es positiver, der letzteren Stellung zufolge negativer sein als das Arsen, und so erklärt sich, daß einige Eigenschaften des Arsens beim Tellur wiederkehren. So wird z. B. eine Lösung der Tellursäure, gleich derjenigen der Arsensäure, erst nach längerer Zeit durch Schwefelwasserstoff gefällt, aber die Tellursäure hat gegenüber der Arsensäure den Vorteil, daß sie noch viel später als diese gefällt wird. Es lag demnach auf der Hand, die Bunsensche Trennungsmethode von der Arsensäure auf die Tellursäure auszudehnen.

Der eine von uns fand³⁾ schon vor längerer Zeit, daß die auf der Reduktion und Fällung des Tellurs durch schweflige Säure be-

¹⁾ Der wesentliche Inhalt dieser Abhandlung wurde der Böhmisichen Kaiser-Franz-Josef-Akademie in den Sitzungen vom 21. Juli 1901 und vom 24. März 1905 mitgeteilt.

²⁾ Bunsen, Ann. d. Chem. 192, 328.

³⁾ Brauner, Journ. Chem. Soc. 1895, 549. Auch durch Schmelzen mit Schwefel und Soda läßt sich das Tellur vom Kupfer nicht trennen. Brauner, Monatsh. für Chem. 10, 411.

ruhende Trennungsmethode von den Schwermetallen kein scharfes Resultat liefert, da mit dem Tellur die folgenden Metalle in größerer oder geringerer Menge »mitgefällt« werden: Quecksilber, Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium, Arsen, Antimon, Thallium u. a.

Da über diese »Mitfällung« der Schwermetalle mit dem Tellur in der Literatur nur dürftige qualitative und keine quantitativen Versuche vorliegen, so führten wir eine Reihe der letzteren aus.

Über die »Mitfällung« einiger Schwermetalle durch schweflige Säure mit dem Tellur.

Gemessene und gewogene Mengen einer chlorwasserstoffsäuren Lösung von TeO_2 von bekanntem Gehalt an Tellur wurden in einer dickwandigen Glasflasche mit wechselnden Mengen einer Metallösung gemischt, und das Gefäß wurde mit gesättigter schwefliger Säure fast gefüllt. Die von uns benutzte Modifikation der bisherigen langwierigen und ungenauen Fällungsmethode besteht darin, daß man das Glasgefäß luftdicht verschließt und in einem Wasserbade, dessen Temperatur allmählich zum Siedepunkt des Wassers gebracht wird, mehrere Stunden lang erhitzt. Die Fällung war in allen Fällen vollständig. Das Tellur wurde auf einem Gooch-Tiegel gesammelt und, um seine Oxydation zu verhindern, wurde die Filtration und das Auswaschen in einem Kohlensäurestrom ausgeführt. Das Tellur wurde dann in einem Kohlensäurestrom bei 120° getrocknet.

Zunächst wurde das Tellur bei Gegenwart von Kupfer gefällt. Die Dauer der Einwirkung betrug 3 Stunden:

Das Verhältnis ist $\text{Te} : \text{Cu} = 2 : 1$.

Angewandt g	Gefunden g	Mitgefällt g
0.1580 Te + 0.0796 Cu	Te + Cu = 0.1653	Cu = 0.0073
0.1581 Te + 0.0796 Cu	Te + Cu = 0.1643	Cu = 0.0062

Das Verhältnis ist $\text{Te} : \text{Cu} = 1 : 1$.

0.1603 Te + 0.1593 Cu	Te + Cu = 0.1695	Cu = 0.0092
0.1603 Te + 0.1593 Cu	Te + Cu = 0.1718	Cu = 0.0115

Das Verhältnis ist $\text{Te} : \text{Cu} = 1 : 2$.

0.1592 Te + 0.3184 Cu	Te + Cu = 0.1677	Cu = 0.0085
0.1592 Te + 0.3184 Cu	Te + Cu = 0.1727	Cu = 0.0135

Daraus folgt, daß die Menge des mitgefällten Kupfers desto größer ist, je größer die Menge des angewandten Kupfers.

Um die Abhängigkeit der mitgefällten Kupfermenge von der Dauer der Einwirkung der schwefligen Säure zu prüfen, wurde wiederum eine Lösung, welche $\text{Te} : \text{Cu} = 1 : 1$ enthielt, statt 3 Stunden durch 5 Stunden erwärmt.

Angewandt g	Gefunden g	Mitgefällt g
0.1603 Te + 0.1592 Cu	Te + Cu = 0.1850	Cu = 0.0247
0.1603 Te + 0.1592 Cu	Te + Cu = 0.1861	Cu = 0.0259

Daraus folgt, daß die Menge des mitgefällten Kupfers mit der Dauer der Einwirkung der schwefligen Säure zunimmt.

Es wurde ferner das Volum der Gesamtlösung variiert, indem im ersten Falle die Lösung mit gesättigter schwefliger Säure auf 100 ccm, im zweiten Falle auf 200 ccm verdünnt wurde.

a) Volum = 100 ccm.

Angewandt g	Gefunden g	Mitgefällt g
0.1603 Te + 0.1593 Cu	Te + Cu = 0.1699	Cu = 0.0096
0.1603 Te + 0.1593 Cu	Te + Cu = 0.1708	Cu = 0.0105

b) Volum = 200 ccm.

0.1602 Te + 0.1593 Cu	Te + Cu = 0.1635	Cu = 0.0033
0.1602 Te + 0.1583 Cu	Te + Cu = 0.1640	Cu = 0.0038

Daraus folgt, daß die Menge des mitgefällten Kupfers mit der Verdünnung abnimmt.

In drei anderen Fällen wurden relativ viel größere Mengen Kupfer mitgefällt. Das Volum betrug 100 ccm.

Angewandt g	Gefunden g	Mitgefällt g
0.1745 Te + 0.1741 Cu	Te + Cu = 0.2353	Cu = 0.0608
0.1745 Te + 0.1741 Cu	Te + Cu = 0.2263	Cu = 0.0518
0.1745 Te + 0.0608 Cu	Te + Cu = 0.1928	Cu = 0.0183

In diesen Fällen wurden frisch bereitete Lösungen angewandt, doch ist dieser Umstand zur Erklärung der großen Menge des mitgefällten Kupfers unzureichend. Es wurden neben 0.1137 g Tellur 0.1216 g Cu₂Te gefällt, oder ein Drittel des Tellurs wurde in Cu₂Te umgewandelt.

Das Tellur wurde bei Gegenwart von Wismut gefällt.

Angewandt g	Gefunden g	Mitgefällt g
0.1603 Te + 0.1684 Bi (1:1)	Te + Bi = 0.1607	Bi = 0.0004
0.1599 Te + 0.1692 Bi (1:1)	Te(+ Bi) = 0.1599	Bi = 0.0000
0.1603 Te + 0.3370 Bi (1:2)	Te + Bi = 0.1636	Bi = 0.0033

Das Tellur wurde bei Gegenwart von Antimon gefällt. Volum = 150 ccm.

Angewandt g	Gefunden g	Mitgefällt g
0.1797 Te + 0.1655 Sb (1:1)	Te + Sb = 0.1798	Sb = 0.0001
0.1734 Te + 0.1655 Sb (1:1)	Te + Sb = 0.1736	Sb = 0.0002
0.1679 Te + 0.3310 Sb (1:2)	Te + Sb = 0.1704	Sb = 0.0025

Obwohl die Elemente Wismut und Antimon dem Tellur viel ähnlicher sind als das Kupfer, so werden doch viel geringere Mengen derselben mit dem Tellur mitgefällt. Offenbar hängt diese Mitfällung mit der Affinität des Tellurs zum Kupfer zusammen. Möglicherweise treffen bei der Reduktion Kupferionen Cu⁺ mit Tellurionen Te³⁻ zusammen, und es wird Tellur kupfer gebildet.

Es ist eine schon vor vielen Jahren von Beketoff aufgestellte Regel, wonach die Affinität von zwei Elementen oder Atomgruppen zu einander und die Beständigkeit der gebildeten Verbindung desto

größer ist, je mehr die Massen dieser Atomgruppen einander gleich sind. Cu₂ wiegt 127.2. und Te wiegt 127.7, also die Massen der beiden Bestandteile sind fast vollkommen gleich.

Über die Oxydation des Tellurs zu Tellursäure.

Will man die Bunsensche Methode zur Trennung der Tellursäure von den genannten Schwermetallen anwenden, so läßt sich die beim Arsen gebräuchliche Überführung desselben in das Ion (AsO_4^{3-}) zur Überführung des Tellurs in das Ion (TeO_4^{2-}) nicht einfach wiederholen. Die Tellurverbindungen lassen sich zwar durch Chlor in alkalischer Lösung zu Tellursäure oxydieren, doch kann man die entstehenden Sauerstoffsäuren des Chlors nicht wie bei der Arsensäure durch Abdampfen mit Salzsäure zerstören, ohne daß gleichzeitig auch die Tellursäure zu der durch Schwefelwasserstoff fällbaren tellurigen Säure reduziert wird.

Vor etwa 15 Jahren versuchte der eine von uns, die tellurige Säure in alkalischer Lösung durch Hydroperoxyd zu oxydieren, aber mit den damals erhältlichen verdünnten Hydroperoxydlösungen konnte keine vollständige Oxydation herbeigeführt werden. Es wurde zwar schon 1890 und 1891 gefunden¹⁾, daß sich die tellurige Säure durch Chromsäure in saurer oder durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung glatt zu Tellursäure oxydieren läßt, doch suchten wir nach einer Methode, welche die Einführung fremder Schwermetalle ausschließt.

Bei unseren Versuchen, die bereits vor sieben Jahren ausgeführt wurden, bedienten wir uns zur Oxydation der tellurigen Säure zu Tellursäure des modernen starken Oxydationsmittels Ammoniumpersulfat. Es gelang uns in der Tat, eine Lösung von telluriger Säure in Kalihydrat durch Erhitzen am Wasserbade unter wiederholtem Zusatz von kleinen Anteilen von Ammoniumpersulfat glatt in Tellursäure zu überführen. Das überschüssige Persulfat wurde durch Kochen zerstört, und endlich wurde noch die Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure zur sauren Reaktion kurze Zeit aufgekocht. Daß die erhaltene Lösung nur Tellursäure, aber keine Überschwefelsäure enthält, wurde dadurch nachgewiesen, daß sie nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser mehrere Stunden klar blieb. Diese Beobachtung steht im Einklang mit einer älteren Beobachtung²⁾, wonach eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Tellursäure, die in einer verschlossenen Flasche mit überschüssigem frischem Schwefel-

¹⁾ Brauner, Monatsh. für Chem. 11, 526 und 12, 29.

²⁾ Brauner, Journ. Chem. Soc. 1895, 527.

wasserstoffwasser bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurde, erst nach 24 Stunden die erste Spur einer Trübung zeigte.

Über die Reduktion der Tellursäure.

Die nächste Aufgabe bestand darin, zu ermitteln, in welcher Weise das in der Lösung als Tellursäure vorhandene Tellur in den wägbaren Zustand übergeführt werden könnte.

A. Wir untersuchten zunächst die direkte Reduktion der Tellursäure durch schweflige Säure, einen Prozeß, der sehr langsam verläuft; es wurde nämlich schon 1895 gefunden¹⁾, daß beim mehrstündigen Erhitzen einer Tellursäurelösung mit schwefriger Säure in einer Druckflasche nur etwa ein Zehntel der Säure zu Tellur reduziert wird.

Bei der gleichen Behandlung von Tellursäure in salzsaurer Lösung mit gesättigter wäßriger schwefliger Säure erhielten wir die folgenden Resultate:

1. Eine 0.1746 g Te enthaltende Tellursäurelösung lieferte nach 4-stündiger Behandlung im Wasserbade 0.0707 g Te = 40.5%.

2. Eine 0.1745 g Te enthaltende Tellursäurelösung lieferte bei eintägiger Einwirkung von schwefliger Säure 0.0978 g Te = 56.0%.

3. Eine 0.1745 g Te enthaltende Lösung lieferte nach 1½-tägiger Reduktion 0.1044 g = 59.8%.

Diese Reaktion ist demnach zur Reduktion der Tellursäure nicht verwendbar.

B. Wir versuchten die mit Schwefelsäure angesäuerte Tellursäurelösung in einer Druckflasche mit Schwefelwasserstoff in der Wärme zu fällen. Der aus Tellur und Schwefel bestehende Niederschlag läßt sich, wie schon früher gezeigt wurde²⁾ und wie unten gezeigt wird, durch Erhitzen im Kohlensäurestrom von Schwefel fast vollständig befreien.

Eine 0.1745 g Te enthaltende Tellursäurelösung wurde, wie oben angegeben, gefällt, und der auf einem Gooch-Tiegel gesammelte Niederschlag 3 Stunden im Kohlensäurestrom bei 230° getrocknet. Es wurden 0.1756 g Tellur, also um 0.0011 g mehr als genommen, erhalten, welche kleine Differenz teils durch eine nicht zu entfernde Spur Schwefel, teils durch eine bei der hohen Temperatur leicht eintretende teilweise Oxydation erklärt wird.

C. Die Reduktion der Tellursäure (sowie der Selensäure) durch Jod-, Brom- und Chlorwasserstoff wurde von Gooch und seinen Mitarbeitern³⁾ studiert und zu volumetrischen Bestimmungsmethoden verwendet. Wir versuchten diese Reaktionen für die Reduktion der Tellursäure zu telluriger Säure behufs späterer Fällung des Tellurs zu verwenden.

¹⁾ Siehe ²⁾.

²⁾ Siehe ^{2).}

³⁾ Gooch, Ztschr. für anorgan. Chem. 7, 132; 10, 240, 253, 257.

Zu diesem Zwecke wurde in einem Apparate, in dem alles Mitreißen der reduzierten Lösung verhindert wird, eine Tellursäurelösung mit 10 ccm Schwefelsäure (1:1) und 3 g KBr auf 25—30 ccm eingekocht. Die rückständige Lösung wurde dann mit schwefliger Säure in einer Druckflasche gefällt.

	verwendet	gefunden	Differenz
Tellursäure enthaltend	0.1585 g	0.1593 g	+ 0.0008 g
	0.1586 »	0.1543 »	+ 0.0007 »
Tellur	0.1591 »	0.1597 »	+ 0.0006 »

Die Reduktion ist demnach vollständig, aber das Tellur hält möglicherweise etwas Dibromid okkludiert zurück.

In gleicher Weise wurde die Tellursäure mit Salzsäure reduziert und die Lösung auf 25 ccm eingekocht und das Tellur wie oben bestimmt.

	verwendet	gefunden	Differenz
Tellursäure enthaltend	0.1590 g	0.1592 g	+ 0.0002 g
	0.1589 »	0.1591 »	+ 0.0002 »
Tellur	0.1590 »	0.1591 »	+ 0.0001 »

Daraus sieht man, daß die besten Resultate durch Reduktion der Tellursäure mit Chlorwasserstoffsäure und nachfolgender Fällung mit schwefliger Säure in einer Druckflasche als Tellur erhalten werden können.

Analytische Trennung des Tellurs.

Das mit einem Schwermetall (Cu, Bi, Sb) verunreinigte Tellur wird auf einem Gooch-Tiegel gesammelt, in Salpetersäure gelöst, die Lösung eingedampft, der Rückstand in Kalilauge (1:5) gelöst und auf dem Wasserbade in einem gut bedeckten Gefäß (Erlenmeyer-Kolben) durch allmählichen Zusatz von Ammoniumpersulfat (etwa 4—6 g) oxydiert. Nach Zerstörung eines Überschusses des letzteren durch Aufkochen, zuletzt nach Zusatz von Schwefelsäure, wird die erkaltete Lösung mit 100 ccm Schwefelwasserstoffwasser versetzt, aber der Schwefelwasserstoff wird, nicht wie bei der Bunsenschen Methode durch einen Luftstrom, sondern durch einen raschen Kohlensäurestrom (um die Oxydation des Schwermetallsulfids zu verhindern) vollständig verdrängt. Das Schwermetallsulfid wird abfiltriert und in gewöhnlicher Weise in wägbare Form übergeführt. Die letzte Spur des Schwefelwasserstoffs läßt sich zwar aus dem Filtrat durch einen Luftstrom völlig entfernen, aber die Lösung, die längst nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, gibt beim Erwärmen eine geringe Menge eines aus Tellur und Schwefel bestehenden Niederschlags. Dies bestätigt die von uns schon früher ausgesprochene Vermutung, daß bei der obigen Reaktion eine geringe Menge einer Sulfoxytellursäure gebildet wird.

Die weitere Behandlung und die Bestimmung des Tellurs wird, wie oben angegeben, ausgeführt. Wir möchten noch bemerken, daß die von uns ausgearbeitete Methode zur Trennung des Tellurs keine technische Methode, sondern eine rein wissenschaftliche ist; und deshalb wollen wir zeigen, daß sie sich zur Trennung von sehr kleinen Mengen von Schwermetallen vom Tellur anwenden läßt, die sich durch die alte Schwefligsäuremethode nicht mehr trennen lassen, sondern mit dem Tellur »mitgehen«.

Trennung des Antimons vom Tellur.

In den Tellurniederschlägen, die bei Gegenwart von Antimon erhalten wurden, wurde die geringe Menge des durch schweflige Säure mitgefällten Antimons nach unserer neuen Methode bestimmt.

Der Niederschlag Te + Sb enthielt			gefunden		
Te g	Sb g	Te g	Sb ₂ S ₃ g	Sb g	Diff. g
I. 0.1797	0.2531	0.0001	0.2523	0.0012	0.0009 + 0.0007
II. 0.1734	0.2531	0.0002	0.2523	0.0012	0.0009 + 0.0007
III. 0.1679	0.0025		0.0036	0.0026	+ 0.0001

Die Resultate sind, mit Rücksicht auf die zu bestimmenden kleinen Mengen Antimon, befriedigend.

Trennung des Wismuts vom Tellur.

Der Prozeß wurde, wie oben, ausgeführt, aber es wurde das im Filtrat nach der Ausfällung des Tellurs durch schweflige Säure erhaltene Wismut bestimmt.

Der Niederschlag Te + Bi enthielt			gefunden		
Te g	Bi g	Te g	Bi ₂ O ₃ g	Bi g	Diff. g
0.1603	0.0004	0.1603	0.0008	0.0007	+ 0.0003
Gesamtes Bi ₂ O ₃ g	Bi g im Filtrat:		0.1871	0.1678	
0.1878	0.1684	Summe:	0.1879	0.1685	+ 0.0001

Der Niederschlag Te + Bi enthielt			gefunden		
Te g	Bi g	Te g	Bi ₂ O ₃ g	Bi g	
0.1599	0.0000	0.1594	0.0000!	0.0000!	
Gesamtes Bi ₂ O ₃ g	Bi g im Filtrat:		0.1899	0.1703	
0.1887	0.1692	Summe:	0.1899	0.1703	+ 0.0011

Es ist interessant, daß in diesem Falle kein Wismut mitgefällt und auch kein Schweflwasserstoffniederschlag erhalten wurde.

Der Niederschlag Te + Bi enthielt			gefunden		
Te g	Bi g	Te g	Bi ₂ O ₃ g	Bi g	
0.1603	0.0033	0.1601	—	—	

Trennung des Kupfers vom Tellur.

Die »mitgerissenes« Kupfer enthaltenden Tellurniederschläge wurden mit Salpetersäure oxydiert, die Lösung eingedampft und der Rückstand mit Kalilauge aufgenommen, worin er sich vollständig auflöste. Bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat richteten wir unsere Aufmerksamkeit darauf, ob bei der Oxydation des Kupfers nicht etwa Kupfersäure entsteht. Dies trat in der Tat ein, denn die Lösung nahm eine intensiv rubinrote Färbung an, welche allgemein der Kupfersäure zugeschrieben wird, und in der Tat ist auch die letztere in dieser Lösung anwesend. Weiteres darüber führen wir weiter unten an.

Durch weiteren Zusatz von Ammoniumpersulfat wird die Kupfersäure zerstört. Der Prozeß wurde wie früher ausgeführt. Das gefallte Schwefelkupfer wurde entweder im Rose-Tiegel als Cu_2S bestimmt, wobei jedoch etwas zu hohe Resultate erhalten wurden, oder es wurde in Salpetersäure gelöst und das Kupfer elektrolytisch gefällt. Bei den kleinen angewandten Mengen ist es nicht überraschend, daß nach letzterer Methode um einige Zehntelmilligramme weniger Kupfer gefunden wurde.

Angewandt		Gefunden	
Te g	Cu g	Te g	Cu g
I. 0.1592	0.0085	0.1588	0.0076
II. 0.1580	0.0073	0.1580	0.0065
III. 0.1581	0.0062	0.1587	0.0060
IV. 0.1745	0.0608	—	0.0631
V. 0.1745	0.0518	—	0.0537

} als Cu_2S .

Bei dem zweiten Versuch wurde das gefallte Schwefelkupfer gelöst und das Verfahren der Oxydation und Trennung wiederholt, doch wurde darin kein Tellur nachgewiesen.

Die Resultate sind so genau, als es die Genauigkeit der Methoden der Kupferbestimmung erlaubt.

Über die Kupfersäure.

Die Existenz dieser Verbindung stellt eine interessante Tagesfrage der Chemie vor; denn erst vor kurzem hat Moser¹⁾ eine eingehende Untersuchung veröffentlicht, aus welcher hervorgeht, daß sich die Kupfersäure nach sieben verschiedenen Verfahren nicht darstellen läßt.

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. 54, 119—140. Der Verfasser macht leider keinen Unterschied zwischen den Superoxyden des H_2O_2 -Typus und den »Superoxyden«, eigentlich höheren Oxyden des Wassertypus.

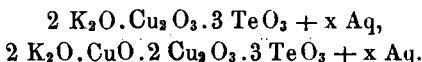
Wir fanden auch, daß weder das Tellur allein, noch bei Gegenwart eines anderen Elementes außer dem Kupfer, bei der Oxydation mit Persulfat die rote Verbindung liefert und daß das Kupfer dieselbe nur bei Gegenwart von Tellur liefert. Wir schließen daraus, daß die ungemein unbeständige Kupfersäure nur als ein Bestandteil eines negativen Komplexes existieren kann, als Telluro-Kupfersäure.

Hr. Dr. Kuzma unternahm eine Reihe von Versuchen, um die in Lösung befindliche Verbindung zu isolieren, aber es ist ihm dies bisher nur auf dem Wege der Hydrolyse gelungen. Er erhielt dabei dunkelrote bis violette, feinkörnig krystallinische Niederschläge, welche sich sehr leicht unter Entwicklung eines Ozongeruches zersetzen. Sie wurden rasch auf einer fein durchlöcherten Platinuscheibe filtriert, mit Eiswasser gewaschen und abgesaugt und mußten noch im feuchten Zustande analysiert werden. Mit Salzsäure tritt eine stürmische Chlorentwicklung ein, in Essigsäure löst sich die Verbindung mit rot-violetter Farbe auf. Es ist wichtig zu bemerken, daß diese Lösung ein von der Übermangansäure gänzlich verschiedenes Absorptions-Spektrum besitzt.

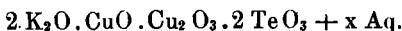
Die Mitteilung der analytischen Resultate sowie die weitere Untersuchung der Salze der Tellurokupfersäure behält sich Hr. Kuzma vor.

Es ist sehr schwer, die tellurokupfersauren Salze in einem analysenreinen Zustande zu erhalten.

Aus den bisher ausgeführten Analysen läßt sich die folgende Zusammensetzung ableiten, doch entstehen unter verschiedenen Bedingungen Salze von verschiedener Zusammensetzung:



Es ist ferner interessant, daß es uns gelungen ist, das Salz der Tellurokupfersäure durch elektrolytische Oxydation der Tellursäure in alkalischer Lösung unter Benutzung des Kupfers als Anode zu erhalten. Ein solches, bereits im Jahre 1904 erhaltenes Produkt besaß die Zusammensetzung:



Die Resultate stehen im Einklang mit den in letzter Zeit von Müller¹⁾ sowie von Müller und Spitzer²⁾ gemachten Beobachtungen, daß in alkalischer Lösung das Kupfer als Anode mit 3 Ladungen, als das sehr unbeständige Cu⁺⁺⁺-Ion in Lösung geht. Nach unseren Ver-

¹⁾ Müller, Ztschr. für Elektrochem. **13**, Nr. 4.

²⁾ Müller und Spitzer, Ztschr. für Elektrochem. **13**, Nr. 15.

suchen ist dieses Ion nur als der positive Teil des Komplexes etwa $[\text{Cu}''\text{O}_3\text{Te}(\text{OH})_4]$ oder $*-\text{O}-\text{Cu}''\begin{array}{c}\text{O}\\\diagup \quad \diagdown\\\text{TeO}_2\end{array}$ beständig.

Hr. Kuzma erhielt ferner durch elektrolytische Oxydation von Tellursäure unter Anwendung einer Silberanode Verbindungen der Tellursäure mit dreiwertigem Silber, die aber kein Kalium enthalten. Als Beispiel sei eine Substanz angeführt, die als $5\text{Ag}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{O} \cdot 9\text{TeO}_3$ angesehen werden kann.

In den angeführten Kupfer- und Silberverbindungen kommt das Kupfer oder Silber sehr selten in dem ausschließlich dreiwertigen Zustand vor. Es ist bemerkenswert, daß die genannten Substanzen beständiger werden, sobald ein Teil des dreiwertigen Elementes Cu" oder Ag" in die zweiwertige Form Cu" oder in die einwertige Form Ag' übergegangen ist. Etwas Ähnliches zeigt sich bei den aus alkalischer Lösung durch Hydroperoxyd erhaltenen Bleidoppeloxiden, denen die allgemeine Zusammensetzung a PbO.b PbO₂ zukommt.

Aus diesen Versuchen folgt, daß das Kupfer die Maximalvalenz drei besitzt, oder daß ihm die Verbindungsform CuX₃ zukommt. Da aber auch dem Goldchlorid die Form AuX₃ zukommt, so kann man mit Tanatar¹⁾ annehmen, daß auch das Silber im Maximum dreiwertig ist. Diese drei Elemente: Cu, Ag, Au nehmen bekanntlich im periodischen System eine doppelte Stellung ein. Als Glieder der achten Gruppe sind sie im Maximum dreiwertig²⁾, als Glieder der negativen Unterabteilung der ersten Gruppe sind sie im Maximum einwertig. Die Form AgX₂ scheint dagegen beim Silber nicht selbstständig zu existieren, sondern das Ag₂O₂ läßt sich als Ag₂O · Ag₂O₃ = Ag₄O₄ auffassen.

Die obige Methode läßt sich auch zur Darstellung reiner Tellurpräparate anwenden; und wenn man dieselbe auf die Selensäure ausdehnt, so läßt sich, wie wir fanden, das Selen von jeder Spur von Quecksilber, Arsen und Tellur quantitativ trennen, was bisher bekanntlich nicht einmal qualitativ möglich war.

Prag, am 6. Juli 1907.

¹⁾ Tanatar, Ztschr. für anorgan. Chem. 28, 231. Schon lange vorher sah Berthelot das »Silbersperoxyd« als Ag₂O₂ an.

²⁾ Die Maximalvalenz der Elemente der VIII. Gruppe ist dann:

VI	IV?	IV	III
Fe	Co	Ni	Cu
VIII	VI	IV	III
Ru	Rh	Pd	Ag
VIII	VI	IV	III
Os	Ir	Pt	Au.