Über die Verwendbarkeit der phosphorigen Säure zur quantitativen Bestimmung von Selen und Tellur.

Von
A. GUTBIER.

Vor einiger Zeit habe ich zeigen können,¹ daß die unterphosphorige Säure unter bestimmten Bedingungen die Verbindungen von Selen und Tellur zu reduzieren imstande ist, und daß man die genannte Säure zur quantitativen Bestimmung beider Elemente benutzen kann.

Es erschien mir daher interessant, auch das Verhalten der phosphorigen Säure gegen die genannten Verbindungen zu untersuchen, zumal ich in der einschlägigen Literatur weiter keine Angaben gefunden habe, als eine Anmerkung in F. P. TREADWELLS vortrefflichem Lehrbuche,² laut welcher „selenige und tellurige Säure aus verdünnter, kalter salzsaurer Lösung nicht, wohl aber aus heißer konzentrierter Lösung gefällt werden.“

Die Resultate dieser Untersuchung seien daher im folgenden kurz mitgeteilt.

Orientierende Vorversuche zeigten zunächst, daß diejenigen Verbindungen, in welchen das Selen und das Tellur als sechswertige Elemente auftreten, d. h. also die Selensäure und die Tellursäure, durch die phosphorige Säure nur schwierig angegriffen und nicht vollständig reduziert werden; so färbte sich z. B. eine konzentrierte wässrige Lösung von Tellursäure auf Zusatz des genannten Reduk-

---

¹ A. GUTBIER, *Z. anorg. Chem.* **32**, 292 und A. GUTBIER und E. ROHN, *Z. anorg. Chem.* **34**, 448.

² F. P. TREADWELL, *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie*, II. Band, (1902), S. 180.

tionsmittels erst bei anhaltendem Erhitzen schwach braun, ohne daß ein Niederschlag erhalten werden konnte, und in einer verdünnten wässerigen Lösung trat auch nicht einmal diese geringfügige Reduktion, welche sich durch die Bildung von kolloidalem Tellur bemerkbar machte, auf.

In der niedrigeren Oxydationsstufe dagegen, d. h. bei Verwendung von seleniger und telluriger Säure, tritt unter bestimmten Bedingungen sehr rasch Reduktion und quantitative Abscheidung eines Niederschlages ein, wenn man nämlich in salzsaurer, stark konzentrierter Lösung und in der Siedehitze arbeitet.

In alkalischen und neutralen Lösungen erfolgt wohl auch beim Kochen Reduktion, aber dieselbe geht nur bis zur Bildung der entsprechenden Hydrosole, und ein Niederschlag kann nur erhalten werden, wenn die Lösung nachträglich noch mit konzentrierter Salzsäure angesäuert wird.

Zur Ausführung der Bestimmungen habe ich folgenden Weg eingeschlagen:

1. Selen.

Eine genau abgewogene Menge von seleniger Säure resp. von Selendioxyd wurde in einem, mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase, in wenig Wasser gelöst und mit 5—10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt; dann wurde die Flüssigkeit mit einer frisch bereiteten konzentrierten wässerigen Lösung von phosphoriger Säure gemischt und zum Sieden erhitzt.

Das Flüssigkeitsgemisch färbte sich zunächst gelbrot und dann dunkelrot, bis plötzlich unter anhaltendem Kochen die Abscheidung des Selen begann, welches sich in Gestalt seiner schwarzen kristallinen Modifikation zu Boden setzte; nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hatte, wurde durch Zugabe von neuen Mengen des Reduktionsmittels auf quantitative Fällung geprüft und schließlich wurde der Niederschlag durch einen vorher bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Platintiegel nach NEUBAUER filtriert, mit lauwarmem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Filtrat und Waschwasser wurden gereinigt und nach dem Einkochen nochmals auf quantitative Fällung geprüft: in keinem Falle konnte noch Selen nachgewiesen werden.

Die Analysen selbst ergaben folgende Resultate:

1. 0.2952 g H_2SeO_3 ergaben 0.1811 g Se.
2. 0.2897 g H_2SeO_3 ergaben 0.1780 g Se.
3. 0.1882 g H_2SeO_3 ergaben 0.1141 g Se.

Berechnet für H_2SeO_3 :

61.27 % Se

Gefunden:

1. 61.49 % Se

2. 61.44 % Se

3. 60.64 % Se.

4. 0.1102 g SeO_2 ergaben 0.0779 g Se.
5. 0.3204 g SeO_2 ergaben 0.2274 g Se.
6. 0.2525 g SeO_2 ergeben 0.1788 g Se.

Berechnet für SeO_2 :

71.19 % Se

Gefunden:

4. 71.14 % Se

5. 71.00 % Se

6. 70.84 % Se.

2. Tellur.

Die genau abgewogene Menge von Tellurdioxyd wurde wiederum in einem bedeckten Becherglase in 20 %iger Salzsäure unter schwachem Erwärmen gelöst und mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von phosphoriger Säure versetzt; bei dem Erhitzen des Reaktionsgemisches trat zunächst auch Färbung der Flüssigkeit und dann Abscheidung des Niederschlages ein; nachdem der Niederschlag sich zu Boden gesetzt hatte, wurde wieder die Prüfung auf quantitative Fällung ausgeführt und dann wurde das abgeschiedene Tellur durch einen bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten NEUBAUER-Tiegel abfiltriert, mit lauwarmem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und schliesslich bei 105° bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

Die vereinigten Filtrate und Waschwässer wurden unter Zugabe von phosphoriger Säure auf ein geringes Volumen eingedampft: es zeigte sich, daß die Filtrate von den Bestimmungen 9 und 10 vollkommen tellurfrei waren; bei den Analysen 8, 11 und 12 war die zurückgehaltene Tellurmenge nicht wägbare, während sie bei Analyse 7 0.0130 g betrug.

Gefunden wurden folgende Zahlen:

7. 0.1727 g TeO_2 ergaben 0.1372 g Te.
8. 0.2083 g TeO_2 ergaben 0.1656 g Te.
9. 0.1333 g TeO_2 ergaben 0.1067 g Te.
10. 0.2436 g TeO_2 ergaben 0.1939 g Te.
11. 0.3034 g TeO_2 ergaben 0.2412 g Te.
12. 0.2006 g TeO_2 ergaben 0.1605 g Te.

Berechnet für TeO_2 :

79.95 % Te

Gefunden:

7. 79.49 % Te
8. 79.50 % Te
9. 80.10 % Te
10. 79.60 % Te
11. 79.52 % Te
12. 80.00 % Te.

Aus den mitgeteilten Analysen ist es ersichtlich, daß die phosphorige Säure unter den angegebenen Bedingungen mit Erfolg zu der gewichtsanalytischen Bestimmung von Selen und Tellur herangezogen werden kann.

Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, November 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1904.