Die Trennung des Tellurs vom Antimon.

Von

W. MUTHMANN und E. SCHRÖDER.

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften in München.)

Das Antimon ist bekanntlich ein häufiger Begleiter des Tellurs; die wichtigeren ungarischen Tellurerze, also namentlich Schrifterz und Blättererz (Nagyágít) sind antimonhaltig; und bei der Analyse dieser interessanten Mineralien hat man demnach eine Trennung der beiden Elemente auszuführen. Bis jetzt kennt man nur zwei Methoden, um diesen Zweck zu erreichen; sie leiden indessen beide an gewissen Mängeln und sind schwierig auszuführen. Die erste beruht auf der Fällbarkeit des Tellurs in salzsaurer Lösung durch Schwefeldioxyd; sie ist die am häufigsten benutzte, aber durchaus nicht einwandfrei, wie es auf den ersten Blick scheinen könnte. Es ist längst bekannt, daß man Tellur als Präparat durch Ausfällen mit Schwefeldioxyd nicht rein erhalten kann; enthält nämlich eine Lösung Tellur und Antimon nebeneinander, so wird ein Teil des letzteren immer mit gefällt werden, selbst wenn die Menge der freien Salzsäure eine sehr große (bis 20%) ist. Schon aus diesem Grunde ist die Methode für quantitative Zwecke zu verwerfen. ROSE¹ schlägt vor, die Lösung mit Weinsäure zu versetzen, indessen haben wir uns überzeugt, daß auch diese Methode das Mitfallen des Antimons nicht verhindert. Wir verfahren in der Weise, daß wir reines TeO₂ und Sb₂O₃ in etwa 20%iger Salzsäure lösten und dann nach Zusatz von etwa 1 g Weinsäure auf 0.1 g der Mischung in der Siedehitze Schwefeldioxyd einleiteten; der schwarze, flockige Niederschlag enthielt ziemlich bedeutende Mengen Antimon.

¹ *Analytische Chemie* (6. Aufl.), 2. Teil, S. 438.

Eine zweite Methode wäre die von WÖHLER,¹ welcher die feingepulverten Tellurerze mit verkohltem Weinstein unter Luftabschluß einige Stunden im Tiegel glüht, mit Wasser auszieht und das in Lösung gegangene Tellurkalium durch Einblasen von Luft zersetzt; es wird sodann das Tellur in metallischem Zustand abgeschieden. Dies Verfahren kann wegen der leichten Zersetzbarkeit des Telluralkalis keine guten Resultate geben. Wir haben (zur Trennung von Tellur und Selen nach der Cyankaliummethode) öfter Tellurkaliumlösungen unter den Händen gehabt, und beobachtet, daß man eine solche Lösung nicht von einem Gefäß ins andere gießen kann, ohne daß eine Abscheidung von Tellur stattfindet. Es dürfte also sehr schwierig, wenn nicht unmöglich sein, die WÖHLER'sche Schmelze zu extrahieren und den kohlehaltigen Rückstand mit Wasser auszuwaschen, ohne daß Tellur sich abscheidet und in Verlust gerät.

Unsere Methode, welche wir bei der Analyse von Blättererzen mit dem besten Erfolge anwendeten, beruht auf der leichten Zersetzlichkeit des Schwefeltellurs und der Unlöslichkeit des entstehenden Tellurs in mäßig konz. Salzsäure. Ein Tellursulfid dürfte überhaupt in reinem Zustand nicht zu erhalten sein, wir verweisen in dieser Beziehung auf die Beobachtungen von BECKER,² die wir in allen Einzelheiten bestätigen können. Leitet man in eine Tellurdioxyd enthaltende salzsaure Lösung Schwefelwasserstoff ein, so bewirkt jede Blase zuerst eine rotbraune Trübung, die nach wenigen Sekunden in eine schwarze Fällung sich verwandelt; die entstandene schwarze Substanz ist nichts als ein mechanisches Gemenge von Tellur und Schwefel. Das Tellur ist nun in einer Salzsäure, deren Gehalt an HCl 20% nicht übersteigt, völlig unlöslich, während sich Antimonsulfid leicht auflöst, und schien uns diese Verschiedenheit im Verhalten der beiden Körper ein gutes Mittel zur Trennung, was sich auch als richtig herausstellte. Zunächst wurde die Methode an Mischungen von Sb_2O_3 und TeO_2 erprobt, und dabei in folgender Weise verfahren: Die mit Weinsäure versetzte salzsaure Lösung der beiden Oxyde wird durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff völlig gefällt, und der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelkaliumlösung in der Wärme digeriert; es geht dann alles in Lösung, das Tellur als Sulfotellurit. Diese Lösung, die nicht zuviel überschüssiges Schwefelkalium enthalten darf, wird nun unter Um-

¹ *Mineralanalyse in Beispielen* (2. Aufl.), S. 109.

² *Lieb. Ann.* (1876) 180, 257.

rühren in heisse, 20%ige Salzsäure, die ebenfalls Weinsäure enthält, eingegossen, und einige Zeit digeriert, bis der Niederschlag flockig geworden ist und sich völlig abgesetzt hat. Man filtriert sodann ab, wäscht zunächst mit heisser Salzsäure, sodann mit weinsäurehaltigem Wasser, bis das Filtrat kein Antimon mehr enthält, und bestimmt die so getrennten Metalle nach den gewöhnlichen Methoden. Den Tellur und Schwefel enthaltenden Niederschlag muß man in rauchender Salpetersäure lösen und das Tellur als Metall oder als Dioxyd wägen.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

	Angewandte Substanz	Gefunden	Differenz	Differenz auf die Oxyde berechnet
I.	0.1282 g TeO_2	$\left\{ \begin{array}{l} 0.1007 \text{ g Te} = \\ 0.1261 \text{ g TeO}_2 \end{array} \right\}$	0.0021 g	-0.61 %
	0.1316 g Sb_2O_3	$\left\{ \begin{array}{l} 0.1528 \text{ g Sb}_2\text{S}_3 = \\ 0.13095 \text{ g Sb}_2\text{O}_3 \end{array} \right\}$	0.00065 g	-0.25 %
II.	0.0927 g TeO_2	$\left\{ \begin{array}{l} 0.0736 \text{ g Te} = \\ 0.09215 \text{ g TeO}_2 \end{array} \right\}$	0.00055 g	-0.36 %
	0.0595 g Sb_2O_3	$\left\{ \begin{array}{l} 0.0688 \text{ g Sb}_2\text{S}_3 = \\ 0.05899 \text{ g Sb}_2\text{O}_3 \end{array} \right\}$	0.00051 g	-0.33 %
III.	0.1526 g TeO_2	$\left\{ \begin{array}{l} 0.1212 \text{ g Te} = \\ 0.15175 \text{ g TeO}_2 \end{array} \right\}$	0.00085 g	-0.31 %
	0.1233 g Sb_2O_3	$\left\{ \begin{array}{l} 0.1437 \text{ g Sb}_2\text{S}_3 = \\ 0.12317 \text{ g Sb}_2\text{O}_3 \end{array} \right\}$	0.00013 g	-0.05 %

Die Resultate sind also verhältnismässig recht befriedigende und jedenfalls bessere, als sie mit einer der anderen Methoden erhalten werden können; man muß indessen genau nach obiger Vorschrift verfahren und darf besonders nicht versäumen, den beim Eingießen der Schwefelkaliumlösung in Salzsäure erhaltenen Niederschlag auch auf dem Filter noch zweimal mit heisser Salzsäure zu waschen, da sich dem Tellur sonst unfehlbar Antimon beimengen würde.

Analyse eines Blättererzes von Nagyág.

Das von uns untersuchte Mineral verdanken wir der Liebesswürdigkeit von Herrn Prof. Dr. P. GROTH; dasselbe stammt von einer sehr reichen, in der hiesigen mineralogischen Sammlung des Staates befindlichen Stufe. Es war schön krystallisiert, soweit man

sehen konnte völlig einheitlich und lag in Form von dünnen, biegsamen, sehr weichen, bleigrauen Blättchen vor; die qualitative Analyse ergab Pb, Au, Sb, Te, S; keine Spuren von Ag, Cu und Fe; wir hatten also sehr reines Material zur Verfügung. Wir haben zwei Analysen ausgeführt; bei der ersten wurde das Mineral mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr bei 260° aufgelöst, das zweite Mal einfach mit Königswasser auf dem Wasserbade behandelt. Aus der salzsauren, mit Weinsäure versetzten Lösung wurde zunächst mit Oxalsäure das Gold gefällt, aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff Blei, Antimon und Tellur abgeschieden, der Niederschlag mit Schwefelkalium digeriert, und schliesslich Sb und Te wie oben angegeben getrennt. Den Schwefel haben wir jedesmal in einer besonderen Portion bestimmt.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

	I.	II.
	Angewendet 0.4286 g.	Angewendet 0.5539 g.
Pb	53.55 %	53.76 %
Au	9.47 „	9.56 „
Sb	6.05 „	— „ ¹
Te	18.99 „	19.51 „
S	11.895 „	12.40 „
Gangart (Quarz)	0.56 „	— „
	100.515 %	

Die etwas höheren Zahlen bei Analyse II sind dem Umstande zuzuschreiben, daß keine Gangart vorhanden war.

Bringt man bei Analyse I den Quarz in Abrechnung und dividiert die Prozente durch die Atomgewichte, so erhält man:

$$\begin{aligned}
 & \text{Pb} : \text{Au} : \text{Sb} : \text{Te} : \text{S} \\
 & = 0.260 : 0.0483 : 0.0507 : 0.1504 : 0.3825 \\
 & = 10.4 : 1.932 : 2.028 : 6.015 : 15.3.
 \end{aligned}$$

Auffallend ist bei diesem Verhältnis, daß sich Au:Sb:Te ziemlich genau wie 2:2:6 verhalten; man könnte also die Formel

aufstellen. Die Annahme eines Bleisesquisulfides, das dem Pb_2O_3 entsprechen würde, erscheint allerdings befremdend, da eine solche Verbindung bis jetzt nicht bekannt ist. Will man davon absehen, so könnte man unter der Voraussetzung, daß etwas zuviel Schwefel gefunden wurde, folgende Formel aufstellen:

¹ Konnte infolge eines Unfalles leider nicht gewogen werden.

Die in der Natur vorkommenden Sulfide, Arsenide, Telluride u. s. w. der Schwermetalle besitzen häufig eine Zusammensetzung, welche sich mit der Valenztheorie nicht in Einklang bringen läßt. Wir erinnern nur an den Schwiefelkies FeS_2 , den Arsenkies FeAsS , den Kobaltglanz CoAsS ; ferner den Melonit, der nach GENTH der Hauptsache nach aus Ni_2Te_3 besteht; im Schrifterz muß man die ganz abnormen Verbindungen AgTe_2 und AuTe_2 annehmen; es ließen sich diese Beispiele leicht vermehren. Wir halten es daher im vorliegenden Falle für zwecklos, die obigen Formeln für das Blättererz näher zu diskutieren und begnügen uns mit der empirischen Zusammensetzung $\text{Pb}_{10}\text{Au}_2\text{Sb}_2\text{Te}_6\text{S}_{15}$.

Jedenfalls dürfte diese Formel der wahren Zusammensetzung des Mineralen sehr nahe kommen, da wir mit ganz einwurfsfreiem Material gearbeitet haben und die Analysen mit größter Sorgfalt ausgeführt wurden. Die in letzter Zeit veröffentlichten Untersuchungen von SIPÖCZ¹ und HANKO² wurden mit eisenhaltigem, also wohl nicht vollkommen einheitlichem Material ausgeführt; auch stand den Genannten die oben beschriebene gute Trennungsmethode nicht zur Verfügung.

¹ TSCHERMAK's *Mineral. und petrogr. Mitt.* (1886) 7, 267.

² *Zeitschr. Krystallogr.* 17, 514.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Januar 1897.