

## Über Tellurssäureoxalate.

(Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysäuren. II. Mitteilung.)

Von

ARTHUR ROSENHEIM und M. WEINHEBER.

Mit 1 Figur im Text.

R. F. WEINLAND und H. PRAUSE<sup>1</sup> haben zuerst gezeigt, daß die Tellursäure in bezug auf die Bildung von Heteropolysalzen sich der Molybdän- und Wolframsäure ganz analog verhält und sie haben derartige Verbindungen der Tellursäure mit Jodaten, Arsenaten und Phosphaten dargestellt. Molybdänsäure und Wolframsäure bilden auch mit einer Reihe organischer Säuren ziemlich stark komplexe Verbindungen, von denen die Oxalate von A. ROSENHEIM<sup>2</sup> und seinen Mitarbeitern, die Tartrate von A. ROSENHEIM und H. ITZIG<sup>3</sup> zuerst eingehender untersucht sind.

Ganz neuerdings hat W. MARCKWALD festgestellt, daß Tellursäure das optische Drehungsvermögen von Weinsäure stark erhöht und daß diese Erscheinung ebenso wie in den analogen Fällen auf die Bildung komplexer Anionen zurückzuführen ist. Auch Oxalate bilden mit Tellursäure gut charakterisierte Verbindungen.

Setzt man zu einer wässerigen Lösung eines Alkalioxalats 1 Mol. Tellursäure, so kristallisieren beim Einengen der Lauge die Tellursäureoxalate aus. Es wurden auf diese Weise das Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalz dargestellt, die in sternförmig gruppierten Nadeln kristallisieren, während ein homogenes Ammonium- oder Natriumsalz nicht erhalten wurde.

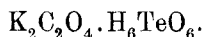
Zur Analyse wurde das Tellur auf die in der folgenden Abhandlung beschriebene Art durch Hydrazinsalze ausgefällt, das Alkali wurde als Silicofluorid, oder Chloroplatinat zur Wägung gebracht und Oxalsäure wurde mit Permanganat titriert.

---

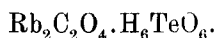
<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **28** (1901), 45.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **4**, 352; **11**, 235; **21**, 155; **34**, 436.

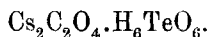
<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 707.



|                               | Berechnet: | Gefunden: |       |       |
|-------------------------------|------------|-----------|-------|-------|
| K                             | 19.78      | 19.30     | 19.31 | %     |
| Te                            | 32.23      | 32.66     | 32.71 | 32.58 |
| C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 22.22      | 21.99     | 22.05 | 22.05 |
| H <sub>2</sub> O              | 13.64      |           |       |       |



|                               | Berechnet: | Gefunden: |         |
|-------------------------------|------------|-----------|---------|
| Rb                            | 35.00      | 35.13     | 35.12 % |
| Te                            | 26.13      | 26.14     | 26.41   |
| C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 18.01      | 18.05     | 17.98   |
| H <sub>2</sub> O              | 11.05      |           |         |



|                               | Berechnet: | Gefunden: |         |
|-------------------------------|------------|-----------|---------|
| Cs                            | 45.55      | 45.46     | 45.39 % |
| Te                            | 22.01      | 21.87     | 21.91   |
| C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 15.09      | 14.93     | 15.10   |
| H <sub>2</sub> O              | 9.26       |           |         |

Konstitutionswasserbestimmungen führten beim Kalium- und Rubidiumsals zu den folgenden Ergebnissen:

1)  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_6\text{TeO}_6$ .

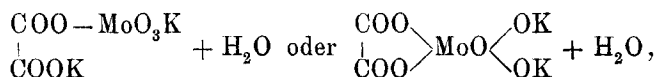
|                       |           |           |      |       |       |
|-----------------------|-----------|-----------|------|-------|-------|
| Temperatur in °:      | 100       | 120       | 135  | 150   | 160   |
| Gewichtsverlust in %: | 0.03 0.02 | 0.03 0.02 | 0.06 | 11.50 | 12.40 |

2)  $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_6\text{TeO}_6$ :

|                       |      |      |      |      |
|-----------------------|------|------|------|------|
| Temperatur in °:      | 100  | 120  | 140  | 160  |
| Gewichtsverlust in %: | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 9.56 |

Es ergibt sich hieraus, daß das Wasser in diesen Salzen fest gebunden ist und daß sie mithin mit größter Wahrscheinlichkeit das Tellursäurehydrat  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  und nicht etwa das Anhydrid  $\text{TeO}_3$  im komplexen Anion enthalten. Die analoge Folgerung kann man aus der oben angeführten Arbeit von WEINLAND und PRAUSE für die dort beschriebenen komplexen Tellursäureverbindungen ziehen, soweit exakte Trockenversuche vorliegen.

Diese Tatsache ist für die Versuche Konstitutionsformeln für solche Stoffe aufzustellen von Wichtigkeit. A. ROSENHEIM erteilte den Molybdänsäure- oder Wolframsäureoxalaten früher<sup>1</sup> den damaligen Anschauungen gemäß, nach denen man diese Verbindungen strukturell erklären wollte, z. B. die folgenden Formeln:



<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 4, 352.

und ähnliche aber kompliziertere Formeln diskutieren WEINLAND und PRAUSE für die Jodate, Phosphate und Arsenate der Tellursäure. Die vorliegenden Wasserbestimmungen zeigen nun, daß die Annahme von Formeln, die auf der Anwesenheit von  $\text{TeO}_3$  im komplexen Anion aufgebaut wird, für die Tellursäureverbindungen unstatthaft sind und daß mithin die Tellursäureoxalate nur zu formulieren sind als:



Neuere Versuche, die später veröffentlicht werden sollen, zeigen, daß wahrscheinlich auch die Molybdänsäure- und Wolframsäureoxalate, nicht die Anhydride  $\text{MoO}_3$  bzw.  $\text{WO}_3$ , sondern die Hydrate  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  und  $\text{H}_2\text{WO}_4$  im Anion enthalten.

Löslichkeitsbestimmungen der drei Tellursäureoxalate führten zu den in den folgenden Tabellen und der Kurventafel angeführten Ergebnissen.

Löslichkeit von  $\text{K}_2[\text{H}_6\text{TeO}_6\text{C}_2\text{O}_4]$  in Wasser.

|  |      |       |       |       |       |
|--|------|-------|-------|-------|-------|
| Temperatur in °:                           | 0    | 20    | 30    | 40    | 50    |
| 100 g $\text{H}_2\text{O}$ lösen g:        | 2.67 | 5.36  | 6.82  | 9.07  | 12.35 |
| 100 g $\text{H}_2\text{O}$ lösen Millimol: | 6.92 | 13.54 | 17.26 | 22.91 | 31.19 |

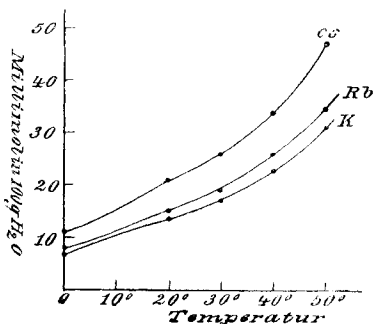
Löslichkeit von  $\text{Rb}_2[\text{H}_6\text{TeO}_6\text{C}_2\text{O}_4]$  in Wasser.

|  |      |       |       |       |       |
|--|------|-------|-------|-------|-------|
| Temperatur in °:                           | 0    | 20    | 30    | 40    | 50    |
| 100 g $\text{H}_2\text{O}$ lösen g:        | 3.85 | 7.26  | 9.40  | 12.76 | 16.90 |
| 100 g $\text{H}_2\text{O}$ lösen Millimol: | 7.87 | 14.84 | 19.24 | 26.11 | 34.61 |

Löslichkeit von  $\text{Cs}_2[\text{H}_6\text{TeO}_6\text{C}_2\text{O}_4]$  in Wasser.

|  |       |       |       |       |       |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| Temperatur in °:                           | 0     | 20    | 30    | 40    | 50    |
| 100 g $\text{H}_2\text{O}$ lösen g:        | 6.42  | 12.39 | 15.08 | 19.78 | 27.66 |
| 100 g $\text{H}_2\text{O}$ lösen Millimol: | 11.02 | 21.24 | 25.87 | 33.90 | 47.41 |

Löslichkeit der Tellursäureoxalate.



Zum Vergleich wurde noch die Löslichkeit des Kaliumtellurats  $K_2TeO_4$  bestimmt.

Löslichkeit von  $K_2TeO_4$  in Wasser.

|                              |      |       |       |
|------------------------------|------|-------|-------|
| Temperatur in °:             | 0    | 20    | 30    |
| 100 g $H_2O$ lösen g:        | 8.82 | 27.53 | 50.42 |
| 100 g $H_2O$ lösen Millimol: | 32.7 | 102.0 | 186.7 |

Die Löslichkeit der Alkalitellursäureoxalate ist verglichen mit der des Tellurats sehr gering. Sie nimmt vom Kaliumsalz über das Rubidium- zum Cäsiumsalze zu, während die Löslichkeit der meisten Alkalisalze in umgekehrter Reihe ansteigt. Einen Vergleich dieser Löslichkeiten gestattet die folgende Tabelle, deren Angaben teilweise R. ABEGGS Handbuch der anorganischen Chemie II, 1 entnommen sind.

Löslichkeit der Alkalisalze in Wasser bei 20°.

(Mol im Liter.)

|    | $SO_4''$ | $NO_3'$ | $ClO_4'$ | $PtCl_6''$ | $Al(SO_4)_2'$ | $(H_6TeO_6 \cdot C_2O_4)''$ |
|----|----------|---------|----------|------------|---------------|-----------------------------|
| Cs | 2.03     | 1.1     | —        | 0.002      | 0.01          | 0.212                       |
| Rb | 1.80     | 3.1     | 0.06     | 0.006      | 0.04          | 0.148                       |
| K  | 0.64     | 2.8     | 0.14     | 0.045      | 0.30          | 0.135                       |

Die Löslichkeit des Kaliumtellursäureoxalats ist bei 20° nicht größer als die des Kaliumperchlorats.

Vergleicht man die Löslichkeit des Kaliumtellursäureoxalats mit der Löslichkeit des Kaliumtellurats und der Oxalsäure,<sup>1</sup> den beiden Komponenten der Verbindung, so ergibt sich für diese beiden eine sehr starke Löslichkeitsverminderung, ein Beweis für die eingetretene Komplexbildung.

Die Komplexbildung tritt dagegen bei einem Vergleich des elektrischen Leitvermögens der Verbindung mit dem ihrer Komponenten nicht deutlich zutage, da die Tellursäureoxalate offenbar in verdünnten Lösungen hydrolytisch gespalten sind. Es wurde das äquivalente Leitvermögen einer wässrigen Lösung chemisch reiner

<sup>1</sup> Löslichkeit der Oxalsäure in Wasser nach I. KOPPEL und M. CAHN, *Z. anorg. Chem.* **60**, 53.

|                              |       |       |       |
|------------------------------|-------|-------|-------|
| Temperatur in °:             | 0     | 10    | 20    |
| 100 g $H_2O$ lösen g:        | 3.526 | 6.079 | 9.517 |
| 100 g $H_2O$ lösen Millimol: | 392   | 675   | 1057  |

Tellursäure  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  bei  $25^\circ$  bestimmt. Die Säure war nach der in der folgenden Abhandlung angegebenen Methode gereinigt und analytisch untersucht worden. Es wurden die folgenden Werte (in reziproken Ohm) erhalten:

Äquivalentes Leitvermögen von Tellursäurelösungen bei  $25^\circ$ .

|             |       |       |       |      |      |      |      |
|-------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
| $v$ :       | 16    | 32    | 64    | 128  | 256  | 512  | 1024 |
| $\lambda$ : | 0.671 | 0.996 | 1.497 | 1.80 | 3.83 | 6.57 | 18.7 |

Diese Zahlen weichen von den von A. GUTBIER<sup>1</sup> für  $\lambda_{32}$  und  $\lambda_{64}$  gefundenen etwas ab, stimmen aber mit dem von K. HEBERLEIN<sup>2</sup> für  $\lambda_{32}$  ermittelten Werte gut überein:

|                       |       |      |      |       |
|-----------------------|-------|------|------|-------|
| $v$ :                 | 4     | 8    | 16   | 32    |
| GUTBIER $\lambda$ :   | 0.175 | 0.22 | 0.32 | 0.40  |
| HEBERLEIN $\lambda$ : |       |      |      | 0.963 |

In der folgenden Tabelle ist das äquivalente Leitvermögen einer wässrigen Lösung von Kaliumtellursäureoxalat bei  $25^\circ$  verglichen mit den von A. GUTBIER<sup>3</sup> gemessenen Werten für Lösungen von reinem Kaliumtellurat.<sup>3</sup> Beide Reihen stimmen merkwürdigerweise annähernd überein:

|   |       |       |       |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $v$ :   | 32    | 64    | 128   | 256   | 512   | 1024  |
| $\text{K}_2[\text{H}_6\text{TeO}_6 \cdot \text{C}_2\text{O}_4]$ $\lambda$ : | 126.6 | 132.1 | 147.9 | 150.4 | 155.6 | 160.8 |
| $\text{K}_2\text{TeO}_4$ $\lambda$ :  | 129.9 | 137.6 | 147.4 | 152.9 | 157.9 | 163.8 |

Irgendwelche Folgerungen lassen sich aus dieser Übereinstimmung wohl nicht ziehen.

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 29, 29.

<sup>2</sup> Dissert. Straßburg 1898.

<sup>3</sup> l. c.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 18. November 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. November 1910.