

Das Atomgewicht des Tellurs.

Von A. Gutbier.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Einleitung.

Nachdem das Atomgewicht des Jods, dessen Neubestimmung durch die Arbeit von A. Ladenburg¹⁾ notwendig geworden war, durch die Untersuchungen von P. Köthner und E. Aeuer²⁾, sowie von G. P. Baxter³⁾ erneut und sehr exakt festgelegt worden ist, kann kein Zweifel mehr darüber bestehen, daß das Atomgewicht des reinen Jods erheblich niedriger ist als dasjenige des nach den bisher bekannt gewordenen Untersuchungen für rein zu haltenden Tellurs.

Sämtliche einschlägigen Arbeiten lassen ja erkennen, daß dem auf mehrfache sorgfältige Art und Weise gereinigten Tellur mit größter Wahrscheinlichkeit das Atomgewicht 127,6 zukommt⁴⁾.

In der folgenden Tabelle habe ich die Resultate der zahlreichen, bisher veröffentlichten Untersuchungen über das Atomgewicht des Tellurs unter Angabe der von den einzelnen Forschern angewandten verschiedenen Bestimmungsmethoden zusammengestellt und auch die bisher unbeachtet gebliebene Arbeit von Kuno Heberlein⁵⁾, auf welche man erst durch eine Mitteilung B. Brauners⁶⁾ aufmerksam geworden ist, mit berücksichtigen können.

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 35 (1902), 2275.

²⁾ Lieb. Ann. 337 (1904), 1 und 362.

³⁾ Proc. of the Americ. Acad. of Arts and Sc. 50, 8 und Zeitschr. f. anorg. Chem. 43 (1905), 14.

⁴⁾ Vgl. Notiz über das wahrscheinliche Atomgewicht des Tellurs und über Atomgewichtsrechnungen überhaupt. P. Köthner (Zeitschr. f. anorg. Chem. 34 [1903], 403) und K. Seubert (Zeitschr. f. anorg. Chem. 35 [1903], 205).

⁵⁾ Inaug.-Dissert. Basel 1898.

⁶⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 31 (1902), 375.

Name	Bestimmungsart	Atomgewicht
Berzelius ¹⁾	Oxydation von Te zu TeO ₂ durch HNO ₃	128,3
v. Hauer ²⁾	Analyse des K ₂ TeBr ₆	127,8
W. L. Wills ³⁾	a) Oxydation von Te zu TeO ₂ durch HNO ₃	128,1
	b) Oxydation von Te zu TeO ₂ durch HNO ₃ + HCl	128,2
	c) Analyse des K ₂ TeBr ₆	127,2
B. Brauner ⁴⁾	a) Oxydation von Te zu TeO ₂ durch HNO ₃	125,7
	b) Oxydation von Te zu TeO ₂ durch HNO ₃ + HCl	125,7
	c) Reduktion von TeO ₂ zu Te durch SO ₂	127,5
	d) Titrimetrische Bestimmung des Br-Gehaltes im TeBr ₄	127,71
L. Staudenmaier ⁵⁾	a) Reduktion von H ₆ TeO ₆ durch H	127,15
	b) Reduktion von TeO ₂ durch H	127,6
	c) Überführung von H ₆ TeO ₆ in TeO ₂	127,15
Norris, Fay und Edgerly ⁶⁾	Analyse des basischen Tellurnitrats	127,6
M. Chikashigé ⁷⁾	Analyse des TeBr ₄	127,6
R. Metzner ⁸⁾	Synthese des Tellursulfates und Reduktion von TeO ₂ zu Te durch CO	127,9
O. Steiner ⁹⁾	Elementaranalyse des Diphenyltellurides	126,4
G. Pellini ¹⁰⁾	a) Oxydation von Te zu TeO ₂ durch HNO ₃	127,65
	b) Reduktion von TeO ₂ zu Te durch H	127,62
P. Köthner ¹¹⁾	Überführung von (TeO ₂) ₂ HNO ₃ in TeO ₂	127,6
A. Gutbier ¹²⁾	a) H ₂ O-Bestimmung der H ₆ TeO ₆	127,65
	b) Reduktion von H ₆ TeO ₆	127,34
	c) Reduktion von TeO ₂ durch NH ₂ · NH ₂ · H ₂ O	127,55
A. Scott ¹³⁾	Analyse des Trimethyltellurjodides und -bromides	127,7
K. Heberlein ¹⁴⁾	a) Jodometrische Bestimmung der H ₆ TeO ₆	127,24
	b) Überführung von H ₆ TeO ₆ in TeO ₂	126,72
	c) Reduktion von TeO ₂ zu Te durch H	126,995

1) Schw. J. 22, 74. Pog. Ann. 8, 24; 28, 395 und 32, 14.

2) Sitzungsber. Wien. Akad. 25, 135; J. prakt. Chem. 73 (1858), 98.

3) Journ. chem. Soc. 35, 704.

4) Monatsh. f. Chem. 10, 411; Journ. chem. Soc. 55, 361; 67, 549 und 615.

5) Zeitschr. f. anorg. Chem. 10 (1895), 189.

6) Americ. chem. Journ. 23, 105.

7) Journ. chem. Soc. 69, 881; Chem. News 75, 175.

8) Compt. rend. 126, 1716.

9) Ber. deutsch. chem. Ges. 34 (1901), 570.

10) Ber. deutsch. chem. Ges. 34 (1901), 3807.

11) Lieb. Ann. 319 (1901), 1.

12) Lieb. Ann. 320 (1902), 52.

13) Proc. chem. Soc. 18, 112.

14) Inaug.-Dissert. Basel 1898.

Angesichts der aus dieser Tabelle sich ergebenden Tatsachen¹⁾ kann man allerdings leicht dazu bewogen werden, entweder die Gültigkeit des periodischen Systemes der Elemente in seiner bisher allgemein üblichen Fassung anzuzweifeln und das Tellur, wie H. Erdmann²⁾ vorgeschlagen hat, hinter das Jod unter die Metalle der Platingruppe einzureihen, oder aber die Einheitlichkeit des Tellurs in Frage zu stellen, was ja auch schon und zwar zuerst von B. Brauner³⁾ geschehen ist.

Da eine Entscheidung über diese, für die anorganische Chemie so überaus wichtige Frage nur durch das Experiment getroffen werden kann, habe ich eine Neubestimmung des Atomgewichtes ausgeführt und zu diesem Zwecke reinstes Tellur vom Atomgewichte 127,6 einer bisher noch nicht in Anwendung gebrachten Reinigungsmethode unterworfen.

Über die Ausführung dieser Untersuchung, welche bereits gegen Ende des Jahres 1903 abgeschlossen wurde⁴⁾, und über die dabei erhaltenen Resultate zu berichten, ist der Zweck der folgenden Zeilen⁵⁾.

1. Über die zur Reinigung des Tellurmateriales angewandten Methoden.

Experimentell mitbearbeitet von W. Wagenknecht⁶⁾.

Der Hauptwert der in den letzten Jahren ausgeführten Experimentaluntersuchungen über das Atomgewicht des Tellurs beruht nicht allein auf der Verfeinerung der Analysenmethoden, sondern auch mit darauf, daß jeder einzelne Forscher bestrebt

¹⁾ Daß dem von O. Steiner (Ber. deutsch. chem. Ges. 34 [1901], 570) aufgestellten Werte keine Bedeutung zugesprochen werden darf, haben besonders P. Köthner (Lieb. Ann. 319 [1901], 1) und ich (Lieb. Ann. 320, 52) betont; die Untersuchung von K. Heberlein (Inaug.-Dissert. Basel 1898) werde ich in dieser Arbeit besprechen.

²⁾ Erdmann, Lehrb. d. anorg. Chemie. 3. Aufl. (1902), S. 721 u. 726.

³⁾ Monatsh. f. Chem. 10, 411.

⁴⁾ Vgl. Sitzungsberichte der chemischen Gesellschaft zu Erlangen. Chemiker-Zeitung 1904.

⁵⁾ Ein kurzer Auszug aus dieser Arbeit erscheint in Lieb. Ann. 1905.

⁶⁾ Vgl. dessen Inaug.-Dissert.

war, neue und exakte Methoden zur Reinigung des Elementes aufzufinden.

B. Brauner¹⁾ schmolz das durch Reduktion mittels Schwefeldioxyd gefällte Tellur mit Cyankalium zusammen und leitete durch die wässerige Lösung dieser Schmelze, d. h. des Kaliumtellurides, reine Luft; auf diese Weise fällte er das Tellur in kristallinischem Zustande aus und schmolz es schließlich vor der Verwendung noch in einem reinen Strom von Wasserstoff um.

L. Staudenmaier²⁾ reinigte sein Ausgangsmaterial zunächst ebenfalls durch Reduktion mittels Schwefeldioxyd und führte es dann nach einer neuen vortrefflichen Methode in die Tellursäure über.

O. Steiner³⁾ verwandelte sein Tellurmaterial in das von Krafft und Lyons⁴⁾ entdeckte Diphenyltellurid, während G. Pellini⁵⁾ das nach B. Brauner⁶⁾ gereinigte Tellur in Diphenyltelluriddibromid überführte, letzteres durch Schmelzen mit Soda und Salpeter zu Tellurdioxyd oxydierte und aus diesem das Tellur durch Schwefeldioxyd abschied, um es nun noch im Wasserstoffstrom und schließlich im Vakuum zu destillieren.

P. Köthner⁷⁾ destillierte das durch Reduktion mittels Schwefeldioxyd gefällte Tellur im Vakuum und führte es dann in das von Klein und Morel⁸⁾ entdeckte basische Tellurnitrat über; er war in der glücklichen Lage, die Reinheit seiner Tellurpräparate auf spektralanalytischem Wege kontrollieren zu können.

Ich habe früher⁹⁾ das von L. Staudenmaier¹⁰⁾ beschriebene Verfahren benutzt, während A. Scott¹¹⁾ endlich sein Material

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 10, 411.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 10 (1895), 189.

³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 34 (1901), 570.

⁴⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), 1769.

⁵⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 34 (1901), 3807.

⁶⁾ Monatsh. f. Chem. 10, 411.

⁷⁾ Lieb. Ann. 319 (1901), 1.

⁸⁾ Compt. rend. 99 (1884), 326; 100 (1885), 1140; Bull. soc. chim. Paris 43 (1885), 198.

⁹⁾ Lieb. Ann. 320 (1902), 52.

¹⁰⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 10 (1895), 189.

¹¹⁾ Proc. chem. Soc. 18, 112.

in Tetramethyltellurjodid überführte und letzteres zur weiteren Reinigung in das entsprechende Bromderivat verwandelte.

Wie sehr verschieden auch die einzelnen Methoden waren, so ergab sich doch nur immer wieder die eine, äußerst wichtige Tatsache: das über organische Verbindungen gereinigte und dann im Vakuum destillierte Tellur besitzt das gleiche Atomgewicht, wie dasjenige Tellur, welches nach der Destillation im Vakuum in einfache, salzartige Verbindungen übergeführt wurde!

Zu den vorliegenden neuen Atomgewichtsbestimmungen verwandte ich als Ausgangsmaterial zuerst wieder ungarisches Rohtellur von Selmezbánya, über dessen Zusammensetzung ich bereits mit F. Flury¹⁾ berichtet habe; später bezog ich, da laut Mitteilung der Königlichen Hüttenverwaltung in Selmezbánya Tellur nicht mehr verarbeitet wird, ein relativ reines Produkt von Dr. Theodor Schuchardt in Görlitz und zwar ein Material, das neben Antimon, Kupfer und Eisen durchschnittlich 95,1% Tellur enthielt.

Zunächst wurde das Ausgangsmaterial dadurch einer vorläufigen Reinigung unterzogen, daß es in möglichst wenig Königswasser gelöst, die Lösung durch Abrauchen mit Salzsäure von der Salpetersäure befreit und der verbleibende Rückstand in Salzsäure gelöst wurde; das aus der filtrierten Lösung durch Schwefeldioxyd abgeschiedene Tellur wurde ausgewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet.

Die zu der Untersuchung ausschließlich benützte Salzsäure war in der Weise gewonnen worden, daß in reinstes Wasser unter Kühlung Chlorwasserstoffgas eingeleitet wurde, gewonnen durch Erhitzen der reinsten, konzentrierten und arsenfreien Salzsäure des Handels; da die Säure stets kurz vor dem Gebrauche frisch dargestellt wurde, waren Verunreinigungen ausgeschlossen.

Die ebenfalls ausschließlich zur Verwendung gelangte Salpetersäure wurde durch Destillation der reinsten Handelsäure aus Platinretorten gewonnen, und zwar wurde die Säure so oft destilliert, bis eine Probe, mit dem zehnfachen Volumen Wasser verdünnt, nicht mehr die geringsten nachweisbaren Spuren von Eisen oder Chlor enthielt; in den meisten Fällen war die Säure, welche schon vor der Destillation kaum eine Reaktion

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 32 (1902), 34.

auf Chlor und Eisen zeigte, schon nach der ersten fraktionierten Destillation absolut rein, sie wurde aber zur Sicherheit dann mindestens noch einmal destilliert, wobei natürlich immer nur das zweite Drittel des Destillates gesondert aufgefangen und weiter verarbeitet wurde.

Das ausschließlich verwendete Wasser wurde aus dem mit chemisch reinem Ätzkalk behandelten und dann mit Kaliumpermanganat versetzten destillierten Wasser des Laboratoriums nach den für die Bestimmung der Leitfähigkeit üblichen Methoden destilliert.

Das vollkommen trockene und fein zerriebene Tellurmaterial¹⁾ wurde nun der Destillation im Vakuum unterworfen und zu diesem Zwecke in ein einseitig zugeschmolzenes, enges Verbrennungsrohr eingeschüttet und mit einem abgeplatteten Glasstabe so fest als möglich zusammengedrückt; nach mehreren orientierenden Versuchen wurden zu den einzelnen Destillationen nicht mehr als je 5 bis 7 g des Materials angewendet, da nur so ein rasches Arbeiten ermöglicht und andererseits auch verhindert werden konnte, daß das Glas zusammenfiel, ehe das Tellur vollständig abdestilliert war. In das so beschickte Glasrohr wurden zwei Pfropfen von besonders gereinigtem Asbeste eingeschoben, deren ersterer so dicht als möglich auf das zu

¹⁾ Ein in der oben beschriebenen Weise gewonnenes Tellurpräparat besteht noch keineswegs ausschließlich aus Tellur, sondern ist noch meist mit Wismut und Antimon verunreinigt — vgl. P. Köthner, Lieb. Ann. 319 (1901), 1 und A. Gutbier, Studien über das Tellur (Leipzig 1902) —; nach meinen Erfahrungen (Zeitschr. f. anorg. Chem. 31 [1902], 331; 32 [1902], 31 und 260) sind die Mengen dieser Verunreinigungen oft noch so bedeutend, daß sie sich unter Umständen bequem durch eine sorgfältige, qualitative Untersuchung erkennen lassen. Man könnte daran denken, daß sich diese Verunreinigungen von dem Tellur durch wiederholtes Lösen und Ausfällen, oder auch durch fraktionierte Fällung nach und nach vollständig entfernen lassen würden, und daß man also auf einem derartigen Wege — wenn auch unter großen Verlusten an kostbarer Substanz — schließlich zu reinem Tellur gelangen könnte; P. Köthner (Lieb. Ann. 319 [1901], 1) hat aber durch seine spektralanalytischen Untersuchungen nachgewiesen, daß dies nicht möglich ist, und daß der einzige Weg zur Gewinnung von reinem Tellur in der Vakuumdestillation zu suchen ist; — vgl. hierzu auch Georg W. A. Kahlbaum, Roth und Siedler (Zeitschr. f. anorg. Chem. 29 [1902], 177 und G. Pellini (Ber. deutsch. chem. Ges. 24 [1901], 3807).

destillierende Tellur aufgedrückt wurde, während der zweite in angemessener Entfernung angebracht war.

Auf die Reinigung des zu den vorliegenden Untersuchungen in größeren Mengen zur Verwendung gelangten Asbestes war die größte Sorgfalt verwendet worden:

Das als „rein“ bezeichnete Handelsprodukt wurde möglichst fein zerrissen und in Portionen von ungefähr 100 g dreimal mit konzentriertem Königswasser und dann ebensooft mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht. Nachdem die Säure abgegossen war, wurde der Asbest unter Umrühren zuerst mit warmer, nur wenig verdünnter Salzsäure digeriert, bis in dieser kein Rückstand mehr nachgewiesen werden konnte; dann wurde nach und nach viel heißes Wasser hinzugefügt, bis auch schließlich diese verdünnte Säure abgegossen und der Asbest zuerst mit heißem und später mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion behandelt, auf einen Platinkonus festgesaugt, hierauf in einem Platintiegel bei 120° im Luftbade getrocknet und schließlich, nachdem er mit Pinzetten so fein als möglich zerzupft worden war, stundenlang vor dem Gebläse erhitzt wurde. Noch warm wurde der Asbest in einen Exsikkator gebracht und in letzterem bis zu seiner Verwendung über reiner Schwefelsäure aufbewahrt; vor dem Gebrauche wurde er natürlich von neuem im Gebläsefeuer ausgeglüht.

Das Destillationsrohr wurde jetzt mit Hilfe einer Quecksilberluftpumpe, der nach dem Vorschlage von Georg W. A. Kahlbaum, Karl Roth und Philipp Siedler¹⁾ ein gläsernes, mit echtem Blattgolde in genügender Menge beschicktes Kugelrohr vorgelegt war, auf 2 bis 3 mm evakuiert und in der von P. Köthner²⁾ beschriebenen Weise auf einem Verbrennungsofen solange erhitzt, bis das Tellur durch die Asbestpfropfen hindurchdestilliert war; da hierbei ausschließlich die von P. Köthner³⁾ beschriebenen Erscheinungen beobachtet wurden, kann ich auf dessen Arbeit verweisen.

Zur Überführung des Tellurs in eine salzartige, durch Umkristallisieren leicht zu reinigende Verbindung⁴⁾ standen mir

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 29 (1902), 177.

²⁾ Lieb. Ann. 319 (1901), 1.

³⁾ Lieb. Ann. 319 (1901), 1.

⁴⁾ Bekanntlich hat P. Köthner (Lieb. Ann. 319 [1901], 1) spektral-

zwei Methoden zur Verfügung: Ich konnte entweder den von mir schon so oft betretenen Weg einschlagen und das Material in die leicht und prächtig kristallisierende Tellursäure überführen, oder dem Vorschlage P. Köthners¹⁾ folgend, mein Präparat in das basische Tellurnitrat verwandeln.

Besondere Gründe haben mich veranlaßt, nach beiden Methoden zu arbeiten.

Die Tellursäure wurde, da zu jener Zeit das Hydroperoxydverfahren²⁾ noch nicht ausgearbeitet war, nach L. Staudenmaier³⁾ unter Anwendung einer, wenn auch nur geringfügigen, so doch recht wertvollen Modifikation des Darstellungsganges⁴⁾, die hier kurz beschrieben werden soll, und unter Beobachtung aller von mir bereits gegebenen Vorsichtsmaßregeln bereitet.

Das im Vakuum destillierte, fein gepulverte Tellur wurde in der reinen Salpetersäure gelöst; die Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, der Rückstand sorgfältig bei 105 bis 110° getrocknet und dann fein zerrieben in der konzentrierten Salpetersäure suspendiert.

Als nun das Gemisch mit einer klaren, verdünnten Lösung von Chromsäure in der Siedehitze behandelt wurde, war es uns tatsächlich möglich, jeglichen Überschuß an Chromsäure zu vermeiden: Die Oxydation konnte nämlich als beendet angesehen werden, wenn die letzte Spur des Tellurdioxydes in Lösung gegangen

analytisch nachgewiesen, daß das Tellur auch noch nach der Vakuumdestillation Verunreinigungen enthält, welche nur dadurch entfernt werden können, daß man das Material in salzartige Verbindungen überführt.

¹⁾ Lieb. Ann. 319 (1901), 1.

²⁾ A. Gutbier und W. Wagenknecht, Zeitschr. f. anorg. Chem. 40 (1904), 260 und A. Gutbier und F. Resenschek, Zeitsch. f. anorg. Chem. 42 (1904), 174.

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 10 (1895), 189.

⁴⁾ Wie erinnerlich sein dürfte, habe ich mit F. Flury — Zeitschr. f. anorg. Chem. 32 (1902), 96 — über den einzigen Übelstand berichtet, welcher leicht die glatte Abscheidung der Tellursäure verhindern kann: es ist dies der Überschuß an Chromsäure, den man ganz unwillkürlich immer dann in verstärktem Maße anwenden wird, wenn man Tellur selbst zu Tellursäure oxydiert. F. Flury und ich hatten deshalb schon empfohlen, nicht zu große Quantitäten des Tellurs auf einmal zu verarbeiten; da aber auch unter diesen Umständen die Säure meist noch sehr stark mit überschüssigem Chromnitrat verunreinigt ist, habe ich Herrn W. Wagenknecht veranlaßt, nach dem oben geschilderten Verfahren zu arbeiten.

war. Die braune Farbe der Lösung änderte sich dann selbst bei halbstündigem Erhitzen nicht mehr und bei dem Einengen der Lösungen schied sich die Tellursäure so gut ab, wie nie zuvor.

Dieses gute Resultat hat mich veranlaßt, die großen Mengen von Tellursäure, welche ich zu dieser Arbeit nötig hatte, ausschließlich nach diesem Verfahren darzustellen; wir haben dabei nie wieder die unangenehme Enttäuschung erlebt, an Stelle der erwarteten Tellursäure große Mengen von Chrominitrat auskristallisiert zu sehen!

Während die Mutterlaugen in der früher beschriebenen Weise weiter auf Tellursäure verarbeitet wurden, nahmen wir die Kristallscheiben heraus, wuschen sie mit Salpetersäure ab und reinigten sie vorläufig dadurch, daß wir sie so oft in wenig heißem Wasser unter Zusatz einiger weniger Tropfen Alkohol lösten und mit abgekühlter, konzentrierter Salpetersäure ausfällten, bis die abgeschiedenen Kristalle absolut klar und farblos geworden waren und sich in Wasser zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit auflösten. Nachdem hierauf die Kristalle in einer Platinschale auf dem Wasserbade solange unter Umrühren erhitzt worden waren, bis der Geruch nach Salpetersäure auch nach dem Zerreiben der Kristallmasse vollständig verschwunden war, wurde das Produkt durch heißes Wasser so weit als möglich in Lösung gebracht; die so gewonnenen Flüssigkeiten wurden mehrmals durch gehärtete Filter filtriert, damit die geringen Mengen der sich bei dem Erhitzen der Kristallmasse auf dem Wasserbade immer bildenden wasserärmeren Hydrate der Tellursäure sicher entfernt werden konnten¹⁾.

¹⁾ Ein in Wasser nicht auflösbarer Rückstand, wie der soeben erwähnte, tritt, wie ich vor einiger Zeit mit F. Flury — Zeitschr. f. anorg. Chem. 32 (1902), 272 — zeigen konnte, bei nicht ganz reiner Tellursäure leicht auf und rührt auf Grund der übereinstimmenden Resultate, welche die Untersuchungen von F. Mylius — Ber. deutsch. chem. Ges. 34 (1901), 2208 — und die meinigen — Zeitschr. f. anorg. Chem. 32 (1902), 96 — ergeben haben, von „wasserärmeren Hydraten der Tellursäure“ her.

Derartige Produkte entstehen, wie wir erkannt haben, besonders leicht dann, wenn man wässrige Lösungen von nicht absolut reiner Tellursäure auf dem Wasserbade zur Kristallisation einengt, und werden stets in dem Falle erhalten, wo wässrige Lösungen von selbst reinster Tellur-

Die klar filtrierten Lösungen wurden in Platinschalen der freiwilligen Kristallisation bei gewöhnlicher Temperatur über-

säure bei höherer Temperatur zur Trockne verdampft werden, und wo dann die vermeintliche Tellursäure in Gestalt einer glasartig erstarrenden Masse zurückbleibt; außerdem entstehen sie, wenn auch natürlich in geringerem Maße, bei dem Trocknen feuchter Tellursäurekristalle auf dem Wasserbade.

Wie ich bereits — Zeitschr. f. anorg. Chem. 32 (1902), 96 — mitgeteilt habe, hat es sich direkt als unmöglich erwiesen, die wässrigen Lösungen einer derartig verunreinigten Säure durch Filtrieren durch gewöhnliche Filter von dem Rückstande zu befreien: hier führt nur wiederholtes Filtrieren durch gehärtete Filter nach und nach zum Ziele, zumal ja die „wasserärmeren Hydrate“ in zwei Modifikationen auftreten, von denen die milchigweiße Trübung so fein ist, daß sie selbst bei tagelangem Stehen der Flüssigkeit nicht zum Absetzen zu bringen ist, während die zweite Form, die übrigens auch P. Köthner — Lieb. Ann. 319, 1 — allem Anscheine nach in seiner Tellursäure gehabt hat, eine voluminöse Gallerte bildet, welche sich relativ leicht durch Filtrieren entfernen läßt.

Wenn nun somit auch nachgewiesen ist, daß die Tellursäure in wässriger Lösung auf dem Wasserbade eingedampft bis zu einem gewissen Prozentsatze, welcher mit der Menge der angewandten Substanz steigt, in „wasserärmere Hydrate übergeht, so ist der Schluß, daß die Tellursäure als solche mit den Wasserdämpfen flüchtig sei, nicht richtig!

Schon frühere Versuche hatten mir die Unmöglichkeit einer solchen Annahme bewiesen: wir konnten nämlich konstatieren, daß die Menge des Tellurs bei dem Eindampfen der Tellursäurelösungen sich immer gleich blieb, und daß die Menge des Tellurdioxydes, das schließlich nach dem Erhitzen zurückblieb, stets mit der berechneten Menge in Übereinstimmung stand; um aber ganz sicher zu gehen, habe ich mit F. Römer und W. Wagenknecht folgende neue Versuche angestellt:

5 g reiner Tellursäure wurden in einem Erlenmeyer-Kölbchen in reinstem Wasser gelöst; das Kölbchen wurde mit einem einfach durchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen Bohrung eine umgebogene Glasröhre reichte, welche mittels eines zweiten Stopfens mit einem gläsernen Kühlrohre in Verbindung stand; letzteres endete in einen zweiten, gekühlten Erlenmeyer-Kolben.

Die in dem Destillationskölbchen befindliche Lösung wurde durch vorsichtiges Erhitzen bis zur Abscheidung der glasig erstarrenden Masse abdestilliert und dann wurde noch soweit erhitzt, bis überhaupt keine Spur von Feuchtigkeit mehr in dem Kölbchen zu bemerken war; hierauf wurde das Kühlrohr mit Wasser in das Destillat abgespült und die so erhaltene klare Flüssigkeit mit einem so beträchtlichen Überschuße von 50%iger Hydrazinhydratlösung versetzt, daß auch die minimalste Spur

lassen und die ausgeschiedenen Kristalle noch zehnmal aus wenig Wasser unter Störung der Kristallisation umkristallisiert.

Die schließlich erhaltenen, vollkommen klaren und farblosen Kristalle gingen beim Übergießen mit reinem, heißen Wasser in Lösung, ohne auch nur die geringste Spur eines unlöslichen Rückstandes zu hinterlassen¹⁾.

von Tellursäure beim Erwärmen sich durch Bildung des flüssigen Tellursoles hätte anzeigen müssen.

In bester Übereinstimmung mit meinen früheren Resultaten fand aber F. Römer, daß weder bei dem Erwärmen, noch bei dem Aufkochen, noch auch bei dem energischen Konzentrieren und vollständigem Eindunsten der Flüssigkeit auf dem Wasserbade selbst auf erneuten Zusatz von Hydrazinhydrat die geringste Spur von Tellur nachgewiesen werden konnte.

Einen ebenso unzweideutigen Beweis für die Nichtflüchtigkeit der Tellursäure hat schließlich W. Wagenknecht noch auf analytischem Wege erbracht.

In einem Platintiegel, der mit einem Deckel versehen in einer Platinschale auf dem Wasserbade stand, wurden 2,1631 g Tellursäure in reinstem Wasser gelöst und diese Lösung unter Anwendung aller erdenklichen Vorsichtsmaßregeln zur Trockne verdampft; dann wurde der bedeckte Tiegel in einen Porzellantrockenschrank gebracht, der langsam auf 90° erwärmt und 2 Stunden lang bei dieser Temperatur erhalten wurde. Die Temperatur wurde langsam auf 115°, 145° und 170° gesteigert und bei den einzelnen Graden jedesmal 2 Stunden lang konstant erhalten; dann wurde der Tiegel in der Schale über einen Mikrobrenner vorsichtig bis zum konstanten Gewichte erhitzt und schließlich wurde das im Tiegel befindliche Tellurdioxyd zum Schmelzen gebracht, ohne daß sich dabei das Gewicht verändert hätte.

Auf solche Weise behandelt verloren die 2,1631 g der angewandten Tellursäure 0,6681 g an Gewicht und hinterließen somit 1,4950 g Tellurdioxyd.

Während sich für den Übergang von Tellursäure — H_6TeO_6 — in Tellurdioxyd — TeO_2 — 30,50% berechnen, fand W. Wagenknecht 30,87%!

¹⁾ In dem vierten Bande des Handwörterbuches der anorganischen Chemie von Dammer: „Die Fortschritte der anorganischen Chemie in den Jahren 1892—1902“ findet sich auf Seite 282 die Angabe, daß die Tellursäure nach dem L. Staudenmaierschen Verfahren absolut rein nicht zu erhalten sei.

Der Referent bezieht sich dabei auf eine Bemerkung des Herrn P. Köthner — Lieb. Ann. 319 (1901), 1 —, welche aber niemals so aufgefaßt werden kann, wie es von seiten des Referenten geschehen ist, denn

Von der Reinheit der Tellursäure überzeugete ich mich außerdem noch durch eine äußerst sorgfältige, qualitative Untersuchung, sowie durch folgende, mit Hydrazinhydrat¹⁾ ausgeführten quantitativen Analysen:

1. 0,5324 g Substanz :	0,2950 g Tellur
2. 0,3130 g " :	0,1741 g "
3. 0,4262 g " :	0,2365 g "
Ber. für H_6TeO_6	Gef.:
55,56% Te.	1. 55,41% Te.
	2. 55,63% Te.
	3. 55,49% Te.

Das im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknete Material wurde schließlich in beschriebener Weise²⁾ in Tellurdioxyd übergeführt, welches von der reinen, warmen Salzsäure ohne die geringste Chlorentwicklung aufgelöst wurde und auch beim Kochen der Lösungen kein Chlor lieferte: das Tellurdioxyd enthielt also kein Tellurtrioxyd!

P. Köthner sagt nur, daß „diese Verbindung, wenn man ihrer Zusammensetzung als H_6TeO_6 sicher sein will, mit großer Vorsicht behandelt werden muß“.

Ich möchte daher an dieser Stelle ausdrücklich das Referat in Dammers Handwörterbuch dahin berichtigen, daß man Tellursäure nach dem Verfahren von L. Staudenmaier — Zeitschr. f. anorg. Chem. 10 (1895), 189 — leicht absolut rein erhält, wenn man das durch mehrmalige Kristallisation gereinigte Produkt keiner Behandlung unterwirft, die es seinen Eigenschaften nach nicht vertragen kann. Schon L. Staudenmaier erwähnt an verschiedenen Stellen seiner Arbeit, daß die von ihm erhaltenen Kristalle der reinen Tellursäure vollkommen klar und farblos gewesen seien, und ich kann auf Grund meiner Erfahrungen nur sagen, daß ein farbloser und klarer Tellursäurekristall sich auch ohne Rückstand in Wasser auflöst.

Alle Präparate, die einen Rückstand hinterlassen, sind für weitere Arbeiten ungeeignet, und schon eine geringe Menge der „wasserärmeren Hydrate“ muß jede Atomgewichtsbestimmung vereiteln; wie schwierig es ist, mit der Tellursäure selbst Atomgewichtsbestimmungen auszuführen, habe ich früher selbst erkennen können, wenn es mir durch irgendwelche Zufälligkeiten nicht gelungen war, auch noch die letzten, minimalen Spuren des bei dem Erhitzen der Tellursäure entwickelten Wassers in das vorgelegte Chlorkalziumrohr mit übertreiben zu können!

¹⁾ A. Gutbier, Ber. deutsch. chem. Ges. 34 (1901), 2724.

²⁾ A. Gutbier, Lieb. Ann. 320 (1902), 52; Zeitschr. f. anorg. Chem. 29 (1902), 22.

Der andere Teil des destillierten Tellurs wurde unter peinlichst genauer Einhaltung aller der von P. Köthner¹⁾ gegebenen Vorsichtsmaßregeln in das basische Tellurnitrat übergeführt, welches durch zweimaliges Umkristallisieren gereinigt, mit absolutem Alkohol behandelt und nach dem Trocknen ebenfalls in Tellurdioxyd verwandelt wurde.

Von der Reinheit des basischen Tellurnitrates überzeugten wir uns außerdem noch durch folgende Analysen:

1. 0,6255 g Substanz : 0,5228 g TeO₂.

2. 0,3058 g „ : 0,2550 g TeO₂.

Ber. für (TeO₂)₂HNO₃: Gef.:

83,51% TeO ₂	1. 83,58% TeO ₂
	2. 83,39% TeO ₂ .

Auch das hier erhaltene Dioxyd löste sich in warmer Salzsäure ohne die geringste Chlorentwicklung auf: es war also ebenfalls frei von Tellurtrioxyd und Salpetersäure!

Die auf diesen beiden Wegen gewonnenen Präparate von Tellurdioxyd wurden, nachdem je eine Probe zur Kontrolle des Atomgewichtes zurückbehalten worden war, vereinigt und in der warmen Salzsäure gelöst; nachdem die Lösungen mit reinstem heißen Wasser soweit als zugänglich verdünnt und dann durch gehärtete, ihrerseits vor dem Gebrauche mit Salzsäure erschöpfend behandelte Filter filtriert worden waren, wurde das mehrere Liter betragende Flüssigkeitsquantum zur bequemerer Handhabung in einzelne Erlenmeyer-Kölbchen so verteilt, daß jedes ungefähr 200 ccm der Lösung enthielt.

Jetzt wurden die einzelnen Flüssigkeitsmengen in der Siedehitze rasch mit reinstem arsenfreien Schwefelwasserstoff gesättigt.

Der Grund für dieses Vorgehen ist in folgenden Überlegungen zu suchen:

Bekanntlich²⁾ ist der durch Schwefelwasserstoff aus Tellurlösungen gefällte Niederschlag sehr unbeständig; mit F. Flury

¹⁾ Lieb. Ann. 319 (1901), 1.

²⁾ Vgl. hierzu: Berzelius; Lehrbuch. Becker, Lieb. Ann. 180 (1876), 260. B. Brauner, Chem. Soc. Journ. 67, 545. L. Staudenmaier, Zeitschr. f. anorg. Chem. 10 (1895), 189. H. Rose, Pogg. Ann. 112, 316. A. Gutbier, Studien über das Tellur S. 40, sowie A. Gutbier und F. Flury, Zeitschr. f. anorg. Chem. 32 (1902), 272.

habe ich gezeigt¹⁾, daß einerseits dem aus Tellurdioxyd entstehenden Produkte die Formel TeS_2 zukommt, daß es aber andererseits nur als ein Gemenge in dem konstanten Verhältnisse 1 Te : 2 S aufzufassen ist, da wir den Schwefel durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff bis zu 1,18% entfernen konnten, vorausgesetzt, daß wir diese Extraktion in einem Soxleth'schen Apparate mit einem vollkommen trockenen und sehr fein pulverisierten Niederschlage vornahmen²⁾.

Da weitere Versuche zeigten, daß hiermit die Grenze des durch Schwefelkohlenstoff extrahierbaren Schwefels erreicht war, erwähnten wir bereits, daß uns zur Deutung dieser interessanten Tatsache zwei Möglichkeiten zur Verfügung stehen: es könnte nämlich entweder ein Gleichgewichtszustand eingetreten, oder aber dieser hartnäckig zurückgehaltene Schwefel, wie ja schon B. Brauner³⁾ vermutete, chemisch an ein anderes Element gebunden sein, welches eine große Affinität zum Tellur besitze.

Zur Entscheidung über diese hochwichtige Frage stellte ich mir Tellurschwefel dar, um dieses Produkt weiter geeigneten Prozessen unterwerfen zu können.

Die Lösungen wurden solange mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis der Niederschlag eine einheitliche schwarze Farbe⁴⁾

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 32 (1902), 272.

²⁾ In den meisten Fällen beträgt, wie ich ergänzend bemerken möchte, der Schwefelgehalt des Rückstandes nach 36stündiger Extraktion allerdings vielfach noch etwas über 2%, da sich der getrocknete Niederschlag meist zusammenballt und somit nicht ganz gleichmäßig extrahieren läßt; nimmt man sich aber die Mühe, ein so behandeltes Produkt nach dem Abwaschen und Trocknen möglichst fein zu pulverisieren und dann nochmals 6 bis 12 Stunden der Extraktion zu unterwerfen, so gewinnt man einen Rückstand, welcher nur noch 1,18 bis höchstens 1,5% Schwefel enthält.

Folgende Analysen mögen dies noch beweisen:

1. Rückstand nach 36stündiger Extraktion:

a) 0,2580 g Substanz : 0,0433 g BaSO_4 = 2,30% S.

b) 0,4030 g " : 0,0694 g BaSO_4 = 2,36% S.

2. Rückstand nach erneuter 12stündiger Extraktion:

a) 0,6297 g Substanz : 0,0551 g BaSO_4 = 1,20% S.

b) 1,0300 g " : 0,0900 g BaSO_4 = 1,19% S.

³⁾ Monatsh. f. Chem. 10, 411.

⁴⁾ Vgl. A. Gutbier und F. Flury, Zeitschr. f. anorg. Chem. 32 (1902), 272.

angenommen hatte; die Niederschläge wurden zuerst mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser und dann mit lauwarmem Wasser bis zur neutralen Reaktion dekantiert¹⁾, durch Aufsaugen auf ein Filter nach Möglichkeit von der anhängenden Flüssigkeit befreit und bei 105° getrocknet.

Eine Probe des Produktes wurde mit folgendem Resultate analysiert:

1. 0,4104 g	Substanz:	0,2728 g	Tellur.
2. 0,3782 g	„	0,2516 g	„
	Ber. für TeS ₂ :		Gef.:
	66,60 % Te.		1. 66,48 % Te.
			2. 66,53 % Te.

Da das Produkt der gewünschten Zusammensetzung entsprach, wurde es in einer Achatschale so fein als möglich pulverisiert und dann in Portionen von 10 bis 15 g im Soxleth'schen Extraktionsapparate mit dreifach fraktioniertem und dann rektifiziertem Schwefelkohlenstoff 36 Stunden lang behandelt. Aus den oben angeführten Gründen wurde der bei dieser Operation erhaltene Rückstand nach dem Abwaschen und Trocknen fein gepulvert und abermals 12 Stunden lang mit Schwefelkohlenstoff extrahiert; schließlich wurde der Rückstand mit Schwefelkohlenstoff und dann mit frisch destilliertem absoluten Äther gewaschen und bei 70° getrocknet.

Es galt nun, aus diesem Materiale das reine Tellur zu isolieren.

Nach einer großen Anzahl von Vorversuchen, welche W. Wagenknecht in seiner Dissertation beschrieben hat, versuchte ich schließlich, den Extraktionsrückstand der Destillation im Vakuum zu unterwerfen, und tatsächlich gelang es mir, so das Tellur aus dem vorliegenden Materiale herauszudestillieren und durch wiederholte fraktionierte Destillation endlich ein reines, absolut schwefelfreies Präparat zu erhalten.

Auf Grund der Vorversuche verfahren wir nun so, daß wir den trockenen, pulverisierten Extraktionsrückstand in Por-

¹⁾ Die vereinigten Filtrate und Waschwässer wurden eingeeengt, das resultierende geringe Flüssigkeitsquantum mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und in der Siedehitze abermals mit Schwefelwasserstoff behandelt; die neu erhaltenen geringen Mengen des Niederschlages wurden für sich weiter verarbeitet.

tionen von 5 bis 10 g in engen Glasröhren in der oben beschriebenen Weise erhitzt; die Röhren wurden zu den ersten vier Destillationen mit zwei, von da aber mit vier Asbestpropfen beschickt, auf mindestens 4 bis 5 mm evakuiert und auf einem Verbrennungsofen zunächst in ihrer ganzen Länge gleichmäßig stark erhitzt, wobei von vornherein jedes Rohr bis über den letzten Asbestpropfen hinaus mit einer Asbestschiene bedeckt wurde¹⁾.

Jede Portion des Produktes mußte einer vierzehnmaligen fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen werden, ehe wir das Material weiter verwenden konnten; hierbei ließ sich folgendes erkennen:

1. Bei der ersten Destillation traten an den kalten Stellen der Röhren gelb, mitunter auch schwach braungefärbte Tropfen von destilliertem Schwefel auf; es gelang in den meisten Fällen nicht, das Tellur aus den geringen zur Anwendung gelangten Portionen mit einem Male herauszudestillieren, da die Destillation äußerst langsam vor sich ging und die Röhren an dem erhitzten Ende zusammenfielen. Das destillierte Tellur war an seiner glatten Oberfläche deutlich sichtbar mit geschmolzenem

¹⁾ Diese Anordnung mußte getroffen werden, da ein Teil des Schwefels in dem Momente abdestillierte, in dem das Material zum Schmelzen kam; durch das Erhitzen des ganzen Rohres erreichten wir, daß dieser verflüchtigte Schwefel mit dem später destillierenden Tellur nicht wieder in Berührung kam. Die Flammen wurden erst dann soweit abgedreht, daß das Rohr nur noch gerade bis über den letzten Asbestpropfen erhitzt wurde, wenn an den nicht erwärmten Stellen ein Anflug von Tellur zu bemerken war.

Nach beendeter Destillation ließen wir jedes Rohr langsam erkalten und schnitten es darauf so ab, daß derjenige Teil der Röhre, in welchem sich das Tellur angesammelt hatte, von den beiden Enden der Röhre abgetrennt wurde; da sich in jeder Röhre drei Fraktionen — Rückstand, Tellur und Schwefel — befanden, wurde nur immer die mittlere Fraktion weiter verarbeitet.

Durch einen Schlag auf den Teil des Rohres läßt sich das Tellur, das bei richtig geleiteter Destillation in einen Regulus zusammenfließt, in einem Stücke entfernen; vielfach befinden sich aber auch in den Röhren prächtig ausgebildete lange Nadeln, zu denen der Tellurdampf bei langsamer Abkühlung erstarrt.

Die Reguli wurden in einer Achatschale so fein als möglich pulverisiert und so zu den weiteren Destillationen verwandt.

Schwefel, der sich auch ganz bequem durch eine qualitative Analyse erkennen ließ, verunreinigt.

2. Bei der zweiten Destillation, welche nur 2 bis höchstens 3 Stunden in Anspruch nahm, hatten sich wieder an den kalten Stellen der einzelnen Röhren einzelne gelbgefärbte Tropfen von destilliertem Schwefel angesammelt und in dem zugeschmolzenen Ende der Röhren befand sich noch ein Rückstand.

In dem abdestillierten Tellur konnte Schwefel auf analytischem Wege noch mit Sicherheit nachgewiesen werden.

3. Bei der dritten Destillation war in den Röhren nicht mehr geschmolzener Schwefel, sondern nur noch ein schwach hellgelbgefärbter Beschlag von destilliertem Schwefel zu bemerken; der Rückstand war zwar verschwindend klein, aber mit bloßem Auge doch noch als solcher mit großer Deutlichkeit wahrnehmbar.

Die Destillation selbst dauerte nur noch ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunden; in dem abdestillierten Tellur konnte Schwefel analytisch mit unbedingter Sicherheit nur noch dann nachgewiesen werden, wenn zu der Untersuchung eine große Substanzmenge angewandt wurde.

4. Trotzdem hatte sich bei der vierten Destillation, wenn auch nur noch in sehr geringer Menge und erst bei dem Betrachten mit der Lupe deutlich sichtbar, ein schwach gelblich gefärbter Schwefelbeschlag abgelagert; der nicht abdestillierbare Rückstand bestand nur noch aus einigen schwarzen Punkten, die mit unbewaffnetem Auge kaum erkennbar waren.

Die Destillation ging ziemlich rasch vonstatten und nahm durchschnittlich 1 Stunde in Anspruch.

5. Von jetzt ab wurde das Tellur durch vier Asbestpropfen hindurchdestilliert.

Bei der fünften fraktionierten Destillation war ein Rückstand in den Röhren in Gestalt einiger geringer schwarzer Punkte bei dem Betrachten mit der Lupe noch wahrzunehmen und an den kalten Stellen der Röhren konnte ein geringer weißlicher Beschlag konstatiert werden.

Die Destillation dauerte durchschnittlich nicht länger als 45 Minuten.

6.—12. Bei der abermaligen Wiederholung des Verfahrens

konnte ein Rückstand auch mit den besten Hilfsmitteln absolut nicht mehr wahrgenommen werden, aber der bereits erwähnte weißliche Beschlag trat immer noch in minimalen sichtbaren Spuren kurz, ehe das Tellur abzudestillieren begann, auf.

Diese unangenehme Erscheinung blieb noch bis zur zwölften Destillation bestehen, ohne daß es uns trotz wiederholter, mühevoller Versuche gelungen wäre, die chemische Natur des Beschlages auf analytischem Wege ergründen zu können, da der Beschlag meist nur einem Hauche glich.

13.—14. Schließlich haben wir das Material noch zweimal im Vakuum destilliert, und hatten die Genugtuung, zu sehen, daß weder ein Rückstand, noch auch ein Beschlag mehr auftrat.

Dieses Tellurpräparat¹⁾, welches das Ausgangsmaterial für meine neuen Atomgewichtsbestimmungen darstellte, bestand aus schmalen, länglichen Metallstücken, die einen herrlichen Metallglanz besaßen und an den Bruchstellen die gleiche ausgezeichnete Kristallstruktur zeigten, die oft an der Oberfläche der Reguli zu bemerken war; selbst mit den feinsten, analytischen Methoden konnte nicht die geringste Spur von Schwefel oder von anderen Verunreinigungen in dem Präparate nachgewiesen werden.

2. Die Bereitung des Analysenmaterials.

Es galt nun, das Tellur in eine gut kristallisierende und leicht in reinstem Zustande zu erhaltende Verbindung überzuführen, mit der die Atomgewichtsbestimmung vorgenommen werden konnte.

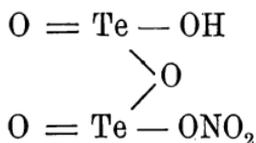
Nach mehreren orientierenden Versuchen entschied ich mich schließlich für die Darstellung des basischen Tellurnitrates, und zwar nicht allein aus dem Grunde, weil P. Köthner²⁾ mit diesem Produkte so vorzüglich übereinstimmende Resultate erhalten hatte, sondern vor allem deshalb, weil ich zur Bereitung dieser Verbindung außer der reinsten Salpetersäure und dem zu ihrer Verdünnung benötigten reinsten Wasser keinerlei

¹⁾ Es ist selbstverständlich, daß bei dieser Art der Reinigung nicht mehr als 15 bis 20% reines Tellur aus dem ursprünglichen Ausgangsmaterial erhalten werden.

²⁾ Lieb. Ann. 319 (1901), 1.

andere Reagentien benötigte, durch welche mein mit so großen Mühen dargestelltes Tellur wieder hätte verunreinigt werden können.

Zur Darstellung des basischen Tellurnitrates, welches von Klein und Morel¹⁾ entdeckt, zuerst aber von Norris, Fay und Edgerly²⁾ näher untersucht worden ist, und das nach den übereinstimmenden Resultaten, welche diese Forscher sowie P. Köthner³⁾ zu verzeichnen hatten, die Zusammensetzung $(\text{TeO}_2)_2\text{HNO}_3$ und die Konstitutionsformel



besitzt, habe ich im engsten Anschlusse an die Arbeitsweise von P. Köthner⁴⁾ folgenden Weg eingeschlagen:

Das feinst gepulverte Tellurmaterial wurde in die reinste, auf 60° erwärmte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,255 so eingetragen, daß die Lösung jedesmal, wenn die angewandte Menge der Säure mit dem Tellur annähernd gesättigt war, in ein anderes Gefäß abgegossen wurde; die klare Lösung wurde schließlich durch den reinen, vorher nochmals mit Salpetersäure erschöpfend behandelten Asbest filtriert und in Glaschalen auf dem Wasserbade bei 65° zur Kristallisation eingengt. Um ganz sicher zu vermeiden, daß Staub oder andere Verunreinigungen in die Flüssigkeit gelangen konnten, wurden die Kristallisationsschalen mit V. Meyerschen Glastrichtern bedeckt und außerdem fand das Einengen der Lösungen in einem besonderen Raum statt, so daß die Einwirkung schädlicher Dämpfe unmöglich war.

Eine Probe auf die Reinheit meines Tellurs mußte sich in Übereinstimmung mit den sorgfältigen qualitativen Untersuchungen bei dem Auflösen der Substanz und bei dem Einengen der Lösungen erkennen lassen: Das Tellur mußte sich ohne Rückstand klar und farblos lösen. In der Tat wurden

¹⁾ Bull. soc. Chim. (Paris) 43, 198. Compt. rend. 99 (1884), 326 und 100 (1885), 1140.

²⁾ Americ. chem. Journ. 23, 105.

³⁾ Lieb. Ann. 319 (1901), 1.

⁴⁾ loc. cit.

meine Erwartungen in vollstem Maße bestätigt, und ich erhielt direkte prachtvoll klare und reine Kristalle.

Die Kristalle wurden durch mehrmaliges Abspülen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,255 von der anhängenden Mutterlauge befreit und dann zweimal umkristallisiert; hierzu wurden sie bei 60 bis 65° in überschüssiger Salpetersäure vom spez. Gew. 1,255 gelöst, worauf die Lösung durch gehärtete, vorher mit Salpetersäure behandelte Filter filtriert und bei 65° in der oben beschriebenen Weise eingengt wurde.

Die schließlich erhaltenen Abscheidungen wurden aus der heißen Nitratlösung herausgenommen — hierzu bediente ich mich zweier Glasgabeln — und zuerst in eine, mit reiner warmer Salpetersäure angefüllte Schale gebracht, in welcher die Kristalle mehrmals mit neuen Mengen warmer und dann mit kälterer Säure gewaschen wurden¹⁾.

Zum Schlusse wurden die Kristalle mit eiskalter Salpetersäure übergossen und unter dieser mit einem Porzellanpistill zu einem feinen Pulver zerrieben, das noch dreimal mit Salpetersäure abgespült wurde²⁾. Die zuletzt aufgegossene Säure wurde jetzt mit kaltem, absoluten Alkohol, welcher 24 Stunden lang über gebrannten Marmor im Sieden erhalten und dann in die von P. Köthner³⁾ beschriebene Flasche abdestilliert worden war, in geringer Menge vermischt; nach kurzer Zeit wurde ein Teil der Flüssigkeit abgegossen und dann dem Reste mehr Alkohol zugefügt, und so wurde weiter verfahren, bis die letzten Reste der Salpetersäure endgültig entfernt waren, d. h. bis der zuletzt abgegossene Alkohol nach dem Verdünnen mit Wasser neutral reagierte.

Bei dieser Bereitung des basischen Tellurnitrates habe ich

¹⁾ Hierdurch wird, wie P. Köthner — Lieb. Ann. 319 (1901), 1 — gezeigt hat, das Ausfallen kleiner Kristalle vermieden und gleichzeitig die Mutterlauge vollständig entfernt.

²⁾ Die Verluste, welche man bei dieser Operation dadurch erleidet, daß ein Teil des feinen Pulvers von der Salpetersäure gelöst und auch mit ihr abgeschlämmt wird, sind zwar naturgemäß bedeutend, kommen aber nicht weiter in Betracht, da man ja durch Einengen der Lösung das Material immer wieder zurückgewinnen kann; ich habe aber derartig wiedergewonnene Präparate nicht weiter verwendet.

³⁾ Lieb. Ann. 319 (1901), 1.

die Abscheidung von Tellurdioxyd oder von telluriger Säure niemals bemerkt!

Das Kristallpulver wurde nun rasch auf einem gehärteten Filter und zwar nach dem Vorschlage P. Köthners¹⁾ in einer trockenen, kohlenstofffreien Atmosphäre abgesaugt und dann in fast trockenem Zustande in einen mit Phosphorperoxyd beschickten Exsikkator gebracht, in welchem das Produkt im Vakuum aufbewahrt wurde.

Im trockenen Zustande zeigte das Präparat vollkommenen Glanz und erwies sich bei der Betrachtung unter dem Mikroskope als durchaus einheitlich und klar; auch bei dem Erhitzen auf 120° nahm keine Probe an Gewicht ab: das Produkt mußte also als rein angesehen werden.

Da ich nun aber trotz aller erdenklichen Mühe und Sorgfalt mit dem basischen Tellurnitrate übereinstimmende Analysenresultate nicht habe erhalten können, stellte ich mir aus dem Nitrat auf folgende Weise Tellurdioxyd dar:

Eine angemessene Menge des Nitrates wurde in einen bedeckten Platintiegel, der in einem Berliner Porzellantiegel stand, gegeben; nachdem die Tiegel in den runden Ausschnitt einer Asbestplatte gehängt worden waren, wurden sie in der von P. Köthner²⁾ ausführlich beschriebenen Weise zunächst angewärmt, bis die Stickoxyde entfernt waren und dann langsam bis zu konstantem Gewichte weiter erhitzt. In bestimmten Zeitabschnitten wurde der innere Tiegel gewogen und das Erhitzen wurde erst beendet, nachdem drei aufeinander folgende Wägungen Gewichtskonstanz angezeigt hatten.

Das so gewonnene Tellurdioxyd bildete eine weiße, fast porös zu nennende Masse, welche, wie es in meiner Absicht gelegen hatte, nicht geschmolzen war und sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben ließ³⁾.

Durch die rein weiße Farbe des Produktes war schon erwiesen, daß das Tellurdioxyd weder mit Platin, noch mit Tellur verunreinigt war, denn dadurch würde eine schwachgraue,

¹⁾ Lieb. Ann. 319 (1901), 44.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Ich wendete nicht, wie z. B. G. Pellini — Ber. deutsch. chem. Ges. 34 (1901), 3807 — geschmolzenes Tellurdioxyd an, weil das schmelzende Dioxyd Spuren von Platin aus dem Tiegel auflöst.

bezw. bräunliche Färbung hervorgerufen worden sein; außerdem lösten sich 5,00378 g in mäßig verdünnter Salzsäure ohne Rückstand auf, was durch die Gewichtskontrolle eines Neubauer-Tiegels, durch den ich die Lösung filtrierte, festgestellt wurde. Durch einen Versuch ähnlicher Art, nämlich durch Lösen von 3,1270 g des Produktes in Salzsäure wies ich auch noch nach, daß das Präparat nicht mit Tellurtrioxyd oder gar mit basischem Tellurnitrat verunreinigt war: eine mit chemisch reinem Jodkalium beschickte Vorlage enthielt nach Beendigung des Versuches nicht die geringste, bestimmbare Menge von Jod.

Da schließlich auch noch genau abgewogene Proben des Dioxydes beim Schmelzen in doppelten Platintiegeln keine Gewichtsveränderung erlitten, konnte ich davon überzeugt sein, daß ich chemisch reines Tellurdioxyd zur Verfügung hatte.

3. Über die Analysenmethoden und die erhaltenen Resultate.

Die Methoden der Atomgewichtsbestimmung waren durch die Eigenschaften des vorliegenden Analysenmaterials gegeben und bestanden darin, daß 1. die Menge des in dem basischen Tellurnitrate enthaltenen Tellurdioxydes und 2. der Gehalt des Tellurdioxydes an Tellur bestimmt werden sollte.

Die Wägungen wurden auf der bereits beschriebenen Wage¹⁾ mit einem korrigierten Gewichtssatze vorgenommen, dessen einzelne Gewichte genau aufeinander normiert waren und gleich der Wage öfters kontrolliert wurden. Die Wägungen wurden jedesmal erst dann ausgeführt, wenn die betr. Apparate etc. 2 Stunden im Wägezimmer gestanden hatten und jede Wägung wurde doppelt vorgenommen.

Da es sich bei der Analyse des basischen Tellurnitrates nur um Differenzbestimmungen handelt, habe ich keine Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum vorgenommen; alle übrigen Analysenangaben sind auf den luftleeren Raum reduziert.

¹⁾ Lieb. Ann. 320 (1902), 52.

A. Überführung des basischen Tellurnitrates in Tellurdioxyd.

Zur Ausführung dieser Bestimmungsreihe dienten mir zwei Platintiegel, welche so ineinander eingestellt werden konnten, daß der innere Tiegel mit dem Deckel verschlossen nicht an den äußeren anstieß.

Die Substanz wurde in den inneren Tiegel eingewogen und mit diesem zunächst in einem Porzellantrockenschrank auf 120° erhitzt, wobei aber, wie erwähnt, eine Gewichtsveränderung nicht konstatiert werden konnte; nach erneuter Wägung wurde der mit dem Deckel verschlossene Tiegel in den zweiten eingestellt, worauf beide — je nach der angewandten Substanzmenge — 2 bis 6 Stunden lang durch eine zentimeterhohe, leuchtende Bunsenflamme erhitzt wurden; nachdem so die Stickoxyde entfernt waren, ließ man die Tiegel erkalten und nahm eine Wägung vor. Der Platindeckel war hierbei in allen Fällen noch blank und der Tiegelinhalt bestand — genau, wie, P. Köthner¹⁾ dies schildert — aus einem voluminösen, orange-gelb gefärbten Pulver. Dann wurde zunächst mit einer kleinen Flamme weiter erwärmt, ehe die Temperatur ganz allmählich gesteigert, und bis schließlich eine halbe Stunde lang so weit erhitzt wurde, daß der Boden des äußeren Tiegels gerade eben glühte; nachdem jetzt die Tiegel im evakuierten Exsikkator erkaltet waren, führte ich nach der oben angegebenen Zeit eine Wägung aus. In der Tat war der Inhalt des inneren Tiegels meist schon reinweiß, während sich an dem Deckel ein wohl sichtbarer, aber nicht wägbarer Beschlag konstatieren ließ, der bei dem weiteren Erhitzen zunahm, ohne daß das Gewicht sich änderte.

Die soeben beschriebene Art des Erhitzens und Wägens wurde solange wiederholt, bis drei aufeinander folgende Wägungen Gewichtskonstanz anzeigten; dann wurde die Temperatur noch um ein Geringes gesteigert, so daß das Tellurdioxyd geschmolzen war. Hierbei trat keine Gewichtsveränderung auf: durch Erhöhen der Temperatur hatte sich also kein Tellurdioxyd verflüchtigt!

¹⁾ Lieb. Ann. 319 (1901), 51.

Bei dieser Bestimmungsreihe erhielt ich folgende Resultate:

Angewandt gr Nitrat	Gefunden gr Tellurdioxyd	% TeO ₂	Atom- gewicht
4,70704	3,92380	83,360	125,9
6,23210	5,20285	83,484	127,3
5,65043	4,71132	83,379	126,1
2,86977	2,39211	83,355	125,8
4,43213	3,69833	83,443	126,8
9,25691	7,73205	83,505	127,8
7,09070	5,91930	83,481	127,3
12,2400	10,22160	83,508	127,65

B. Reduktion des Tellurdioxydes mittels Wasserstoff.

Die Reduktion wurde nach dem Verfahren von L. Staudenmaier¹⁾, welches in der Zwischenzeit sowohl von G. Pellini²⁾ als auch von K. Heberlein³⁾ benutzt worden ist, bei Gegenwart von feinst verteiltem Silber und Quarzsand ausgeführt.

Das reine Silber gewann ich so, daß ich käufliches Silber in meiner reinsten Salpetersäure löste und die warme Lösung mit reinster, entsprechend verdünnter Salzsäure versetzte; das ausgeschiedene Chlorsilber wurde nach der üblichen Behandlung getrocknet und mit reinstem Natriumkarbonat gemengt auf der Kohle vor dem Gebläse zu metallischem Silber reduziert. Nachdem der erhaltene Regulus gereinigt, zerkleinert und in Salpetersäure gelöst war, wurde die filtrierte Lösung nach dem Verfahren von J. Stas, und zwar unter Anwendung der von L. Staudenmaier⁴⁾ vorgeschlagenen Vereinfachung, durch frisch bereitetes Ammoniumsulfid bei Gegenwart frisch bereiteter ammoniakalischer Kupferlösung reduziert. Da das Silber sich hierbei in lockerem Zustande ausscheidet, konnte es bequem zunächst mit einer Lösung von Ammoniumsulfid, dann mit Ammoniak und schließlich mit reinem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen werden, wobei durch Schütteln des Kolbens für eine regelrechte Verteilung des Materials gesorgt wurde.

¹⁾ Zeitschr. anorg. Chem. 10 (1895), 199.

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 34 (1901), 3307.

³⁾ Inaug.-Dissert., Basel.

⁴⁾ loc. cit.

Das Silber wurde in vorschriftsmäßiger Weise weiter behandelt und bis zu seiner Verwendung im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

Den Quarzsand bereitete ich mir aus einem großen, wasserklaren Stück Bergkristall nach den Angaben L. Staudenmaiers¹⁾); auch dieses Material wurde wie das Silber aufbewahrt und erlitt gleich diesem im vollkommen trockenen Zustande keine Gewichtsveränderung, wenn es zunächst in Wasserstoffstrom und dann im Vakuum erhitzt wurde.

Die Reduktion selbst wurde folgendermaßen ausgeführt:

Das Tellurdioxyd wurde in ein Porzellanschiffchen eingewogen und mit Hilfe eines Platindrahtes, der dann in der Mischung verblieb, innig mit der acht- bis zehnfachen Menge des zur Bildung von Silbertellurid erforderlichen Silbers und mit einer genügenden Menge Quarzsand vermischt; schließlich wurde die Mischung noch mit Silber bedeckt.

Nachdem das Gewicht erneut durch doppelte Wägung bestimmt worden war, wurde das Schiffchen mit einem zweiten, nur mit Quarzsand und Silber beschickten, ebenso genau gewogenen Schiffchen und einer Silberspirale in das durch einen Glasschliff mit dem Gasentwicklungs- und Reinigungsapparate verbundene Reduktionsrohr eingeführt.

Der Wasserstoff wurde aus reinstem, arsenfreien mit Platinschnitzeln gemengten Zink mit chemisch reiner Schwefelsäure bereitet und nacheinander durch konzentrierte Kalilauge, Silbernitratlösung, Kaliumpermanganatlösung und chemisch reine, konzentrierte Schwefelsäure geleitet; er trat dann durch eine mit platinierter Asbeste gefüllte Kugelhöhre in ein langes, mit Kupferspiralen angefülltes, rotglühendes Rohr und wurde hierauf durch konzentrierte, chemisch reine Schwefelsäure und zuletzt durch Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die Reduktion wurde zunächst im Luftbade bei 100° eingeleitet; dann wurde das Rohr auf 230° und über 270° auf 350° erhitzt, unter Wasserstoff erkalten gelassen und schließlich auf einem Verbrennungsofen nach und nach bis zur dunklen Rotglut erhitzt; dann ließ man das Rohr wieder langsam erkalten, während ein stärkerer Wasserstoffstrom durch den

¹⁾ loc. cit.

Apparat geleitet wurde, wog die Schiffchen und wiederholte den ganzen Prozeß so oft, bis das mit dem Tellurdioxyd beschickte Schiffchen Gewichtskonstanz angenommen hatte; dies wurde meist schon bei der dritten Wiederholung erreicht und das Schiffchen änderte dann sein Gewicht nicht mehr, selbst wenn die Temperatur weiter gesteigert wurde.

Sobald Gewichtskonstanz erreicht war, wurden beide Schiffchen in dem nun evakuierten Reduktionsrohre erhitzt; auch dieser Prozeß wurde so oft wiederholt, bis das Gewicht konstant blieb.

Das zweite, nur mit der Silber-Quarzsandmischung beschickte Schiffchen hatte sein Gewicht nicht verändert und ebenso blieb die vorgelegte, natürlich weniger hoch erhitzte Silberspirale blank: Ich erblicke in diesen Tatsachen ein erfreuliches Zeichen dafür, daß einerseits mein Silber und Quarzsand den erforderlichen Reinheitsgrad besaßen und daß andererseits nicht die geringste Spur von Tellur bei der Reduktion verflüchtigt wurde!

Was die Methode selbst anbetrifft, zeigen die Resultate, daß sie sehr zuverlässig ist; der einzige, von mir empfundene Mangel besteht darin, daß man durch die Größenverhältnisse der gebräuchlichen Porzellanschiffchen an ziemlich konstante Substanzmengen gebunden ist. Ich habe mir daher sehr große Schiffchen anfertigen lassen und mit Erfolg die Substanzmengen in gewissen Grenzen variieren können.

Bei dieser Bestimmungsreihe erhielt ich folgende Resultate:

Angewandt gr Tellurdioxyd	Gefunden gr Tellur	% TeO ₂	Atom- gewicht
2,99688	2,39585	79,944	127,55
1,30740	1,04527	79,950	127,60
2,04325	1,63380	79,955	127,68
2,61725	2,09249	79,949	127,59
3,61725	2,89222	79,956	127,65

C. Reduktion des Tellurdioxydes mittels Hydrazin.

Diese Methode, welche mir schon zur Ausführung meiner ersten Atomgewichtsbestimmung gedient hatte¹⁾, habe ich auch

¹⁾ Lieb. Ann. 320 (1902), 52.

jetzt wieder angewandt, nachdem ich mich während meiner Untersuchungen über das Tellur unausgesetzt von ihrer Exaktheit und Brauchbarkeit habe überzeugen können, und nachdem es mir dank der treuen Unterstützung seitens einiger Mitarbeiter gelungen ist, alle etwa auftretenden Fehlerquellen zu studieren und zu umgehen.

Meine diese Methode betreffenden Erfahrungen habe ich bereits in diesen Sitzungsberichten¹⁾ ausführlich publiziert; ich kann daher auf diese Abhandlung, in der ich mich besonders über die Oxydationserscheinungen des gefällten Tellurs ausgesprochen habe, verweisen und zur Beschreibung des diesmal angewandten Analysenganges übergehen.

Das Tellurdioxyd wurde in eine Platinschale²⁾ eingewogen, welche mit dem fest schließenden Deckel verschlossen und auf ein nicht angeheiztes Wasserbad³⁾ gestellt wurde; dann wurde die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur in der nötigen Menge reiner, mäßig verdünnter Salzsäure gelöst.

Inzwischen stellte ich mir durch Zugabe der reinsten Salzsäure aus 50%igem reinen Hydrazinhydrat das Chlorhydrat der Base dar, welches in der genügenden Menge Wasser gelöst der klaren Tellurlösung in Portionen von 5 ccm am Ausguß der bedeckten Schale hinzugefügt wurde und zwar so, daß nach und nach der zehnfache Überschuß der theoretisch erforderlichen Menge zur Anwendung kam, und daß jedesmal die 5 ccm 25 Minuten lang auf die Tellurlösung einwirken konnten, ehe ein neuer Zusatz erfolgte; dann heizte ich das Wasserbad an, hielt die Temperatur 1 Stunde lang auf 50° und erhitze hierauf weiter, bis schließlich abermals 1 Stunde lang das Wasser im lebhaften Sieden erhalten wurde: Unter diesen Bedingungen war jedesmal vollständige Reduktion eingetreten; das ausgeschiedene Tellur hatte sich glatt zu Boden gesetzt und die überstehende Flüssigkeit war vollkommen farblos!

Ein Vergleich zwischen der Beschreibung des von mir

1) 36, 130.

2) Diese war vorher ausgeglüht und in einem zu diesen Zwecken besonders konstruierten Trockenschränke unter Wasserstoff bei 105° bis zu konstantem Gewichte erhitzt.

3) Die Porzellanringe, auf welche die Schale gestellt wurde, waren mit den Streifen eines seidnen Tuches in vierfacher Lage umhüllt.

früher und jetzt angewandten Analysenganges zeigt, daß ich mich diesmal einer etwas veränderten Methode bedient habe, um zu möglichst einwandsfreien Resultaten zu gelangen; es mögen daher kurz die Gründe dargelegt werden, die mich zu dieser Änderung meiner Arbeitsweise bewogen haben. Ich hatte früher¹⁾ das Hydrazinhydrat selbst angewandt und dabei die unangenehme Erfahrung gemacht, daß eine geringe Menge von Tellur sowohl an dem Boden als an dem Deckel der Platinschale so fest anhaftete, daß sie durch Abspritzen mit Wasser nicht zu entfernen war; um dennoch einwandfreie Resultate zu erhalten, hatte ich diese geringen Mengen dadurch zur Wägung gebracht, daß ich die Gewichtsvermehrung der bei 105° unter Wasserstoff erhitzten Platinschale bestimmte. Obwohl mir nun eine Reihe von sorgfältig ausgeführten Analysen, die ich zur Prüfung dieses Verfahrens erneut in der gleichen Weise angestellt habe, zeigten, daß diese Methode tatsächlich vorzüglich übereinstimmende Resultate liefert, habe ich mich dennoch bemüht, mein Verfahren so umzugestalten, daß ich eine, durch die genannten Erscheinungen vielleicht doch hervorgerufene Fehlerquelle mit absoluter Sicherheit ausschließen konnte. Ich habe dies nun auch wirklich dadurch erreicht, daß ich anstatt des ungeheuer energisch wirkenden Hydrazinhydrates das Chlorhydrat der Base anwandte, welches in der wässerigen Lösung zwar weniger rasch, aber auch genau so vollständig reduzierend wirkt.

Ich hatte also hiermit schon einen Erfolg; aber es machte sich immer noch die Behebung einer Schwierigkeit geltend, denn immer noch haftete eine geringe Menge Tellur sehr fest an der Schale, wenn das Reduktionsgemisch auf einem Asbestteller direkt über freier Flamme erhitzt wurde!

Durch einen kleinen Kunstgriff ist es mir aber doch gelungen, auch diesen Übelstand noch zu beseitigen: Wenn man nämlich das Reduktionsmittel zuerst bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läßt, darauf den Schaleninhalt nach und nach auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich, nachdem das Tellur sich zu Boden gesetzt hat, die Schale auf dem Asbestteller noch über freier Flamme bis zum Sieden der Flüssigkeit²⁾ erhitzt,

¹⁾ Lieb. Ann. 320, 52.

²⁾ Das Erhitzen des Schaleninhaltes darf wegen der etwa erfolgenden Bildung von kolloidalem Tellur niemals verabsäumt werden.

so setzt sich — allerdings nur dann, wenn die Temperatur sehr vorsichtig gesteigert wird — nicht die geringste Spur von Tellur an dem Boden der Schale fest, sondern die gesamte Menge läßt sich quantitativ in den Neubauer-Tiegel überführen¹⁾.

Auf Grund dieser Erfahrungen habe ich bei der vorliegenden Untersuchung die Reduktion auf diese Weise und mit dem schönsten Erfolge vorgenommen!

So wurde denn die bedeckte Platinschale, nachdem ich mich von der bei der Temperatur des siedenden Wasserbades erfolgten vollständigen Reduktion überzeugt hatte, auf einer Asbestplatte nach und nach bis zum Sieden der Flüssigkeit erhitzt; nach dem Erkalten gab ich noch einmal 5 ccm Hydrazinchlorhydratlösung hinzu und sah nach 25 Minuten nach, ob eine Färbung der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit eingetreten war. Dies war bei keiner der mitgeteilten Analysen der Fall, denn ich hatte niemals versäumt, den Rand der Schale und auch den Deckel öfters mit Wasser abzuspritzen, also eine Maßregel zu treffen, welche meinen Erfahrungen²⁾ nach äußerst wichtig ist und daher nicht vernachlässigt werden darf. Dann ließ ich nach nochmaligem Aufkochen soweit erkalten, bis ich die Schale bequem anfassen konnte, spritzte dann den Deckel, an dem sich nur bei der zweiten Analyse unter den von mir gewählten Bedingungen ganz minimale, leicht mit Wasser entfernbare Spuren von Tellur befanden, äußerst sorgfältig ab und filtrierte dann den Niederschlag durch einen auf folgende Weise präparierten Neubauer-Tiegel ab, indem ich die Wasserstrahlpumpe zunächst nur sehr langsam wirken ließ.

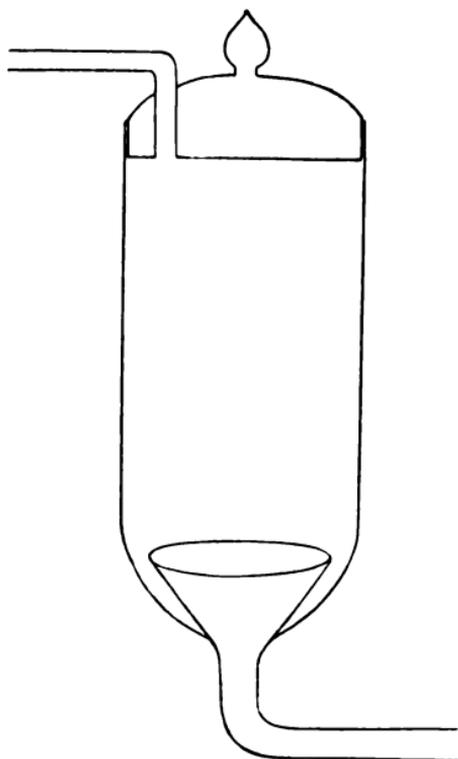
Der Tiegel war in dem durch nebenstehende Figur veranschaulichten Apparat unter folgenden Bedingungen getrocknet worden³⁾: Er wurde auf die Siebplatte des Apparates gestellt,

¹⁾ Vgl. hierzu auch A. Gutbier, G. Metzner und J. Lohmann; Zeitschr. f. anorg. Chem. 41, 291.

²⁾ Lieb. Ann. 320, 52.

³⁾ Ich habe mir diesen Apparat, welcher jetzt auf meine Veranlassung hin von der Firma Wagner und Munz in München sowohl in Glas als auch in jedem gewünschten Metall geliefert wird, aus einem großen, aus schwer schmelzbarem Glase bestehenden Wägeglaße hergestellt, indem ich dieses in der Mitte durchschnitt und unten trichterförmig auszog; in die Öffnung des Trichters blies ich einen zweiten, kleinen Trichter an, auf dessen umgebogenen Rand eine mehrfach durchlöchernte Siebplatte

worauf dieser, mit dem Deckel verschlossen in den Trockenschrank übergeführt und mit dem oben beschriebenen Wasserstoffapparate verbunden wurde; nachdem der Tiegel so zunächst bei 105° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt worden war, stellte ich den Wasserstoffstrom ab, evakuierte den Apparat sehr vorsichtig und erhitzte den Tiegel darin abermals bei 105° bis



zur Gewichtskonstanz, welche fast stets nach zweimaligem Erhitzen erhalten wurde.

aus Porzellan unbeweglich zu liegen kam. Da dieser Trockenapparat zum Erhitzen im Wasserstoffstrome geeignet sein mußte, öffnete ich den besonders gut eingeschliffenen Deckel und blies an dieser Stelle eine umgebogene Röhre an, während ich das Ende des zum Trichter ausgezogenen Glases ebenso auszog und dann im rechten Winkel umbog, so daß eine Gasleitungsröhre entstand. Durch einen aus Glasstäben zusammengeblasenen Dreifuß, der an einer Seite eine kreisrunde, zur Aufnahme des Gaszuleitungsrohres dienende Öffnung besaß, wurde der Apparat festgehalten, so daß er in meinen mit zwei an den beiden gegenüberliegenden Seiten in verschiedener Höhe angebrachten Öffnungen versehenen Trockenschrank, der innerlich mit Asbestplatten säuberlich verkleidet war, tadellos hineinpaßte.

In einem so vorbereiteten Tiegel¹⁾ filtrierte ich also das Tellur so ab, daß ich zuerst mit lauwarmem Wasser so lange dekantierte, bis diese neutrale Reaktion angenommen hatte, und daß ich erst dann den Niederschlag auf den Tiegel brachte und sauber auswusch. Unter Einhaltung aller genannten Bedingungen hatte ich die Freude, zu sehen, daß jeder Tellurniederschlag vollständig aus der Schale in den Tiegel übergeführt werden konnte!

Nachdem nun der Niederschlag auf den Tiegel fest aufgesaugt worden war, stellte ich letzteren abermals in den Apparat ein und erhitze im Wasserstoffstrom 20 Minuten lang auf 105°; dann ließ ich, wie immer, den erkalteten Tiegel im Phosphor-pentoxyd-Exsikkator im Vakuum stehen und wog nach der angegebenen Zeit; dieser Prozeß wurde solange wiederholt, bis drei aufeinander folgende Wägungen Gewichtskonstanz anzeigten: dann wurde der Tiegel noch bis zu konstantem Gewichte im Vakuum bei 105° erhitzt.

Die Platinschale, in welcher die Reduktion vorgenommen worden war, wurde natürlich mit dem Filtrate und den vereinigten Waschwässern angefüllt und dann, mit 30 ccm einer 20%igen Hydrazinhydratlösung versetzt, zunächst auf dem Wasserbade und dann auf dem Asbesteller erhitzt, bis das Volumen der Flüssigkeit nur noch 25 ccm betrug. Es war mir eine große Genugtuung, konstatieren zu können, daß der Schaleninhalt sich hierbei nicht im geringsten färbte, oder daß gar eine Abscheidung erfolgte: Die Reduktion war also vollständig gelungen!

Trotzdem habe ich aber geglaubt, noch die beiden Proben anstellen zu müssen, welche mir zur Evidenz beweisen sollten, daß ich auf mein Verfahren unbedingtes Vertrauen haben könnte: Ich habe einerseits die bei dem Filtrieren sauber ausgewaschene Platinschale samt Deckel unter den gleichen Bedingungen wie vor der Reduktion erhitzt, ohne die geringste Gewichtszunahme konstatieren zu können, und andererseits habe ich noch jedesmal nach der letzten Wägung den Tiegelinhalt mit warmer Salzsäure übergossen, diese nach längerer Einwirkung abgesaugt

¹⁾ Es verdient hervorgehoben zu werden, daß ich stets mehrere solcher Tiegel im Vorrat hatte, aber unter den von mir gewählten Bedingungen niemals einen zweiten Tiegel zur Verwendung heranziehen mußte.

und näher untersucht: Die Säure blieb ungefärbt und lieferte auch bei dem Erhitzen mit überschüssigem Hydrazinhydrat nicht die geringste Färbung!

Auf Grund aller dieser von mir erhaltenen Resultate darf ich mit vollem Fug und Recht annehmen, daß ich bei der von mir angewandten großen Sorgfalt vollkommen einwandfreie Resultate tatsächlich erhalten habe.

Die Atomgewichtsbestimmungen, welche ich unter Verwendung dieser Methode ausgeführt habe, lieferten folgendes Ergebnis:

Angewandt gr TeO ₂	Gefunden gr Te	% Tellur	Atom- gewicht
1,90601	1,52390	79,952	127,62
1,03532	0,82784	79,959	127,67
2,2200	1,77480	79,945	127,55

4. Diskussion der Resultate.

Im Laufe der vorliegenden Untersuchung habe ich also folgende Resultate erhalten:

A. Bei der Überführung des basischen Tellurnitrats in Tellurdioxyd: Te = 125,9; 127,3; 126,1; 125,8; 126,8; 127,8; 127,3; 127,65.

B. Bei der Reduktion des Tellurdioxydes mittels Wasserstoff: Te = 127,55; 127,60; 127,68; 127,59; 127,65.

C. Bei der Reduktion des Tellurdioxydes mittels Hydrazin: Te = 127,62; 127,67; 127,55.

Während der Mittelwert der acht unter A angegebenen Analysen 126,83 beträgt, ergeben die übrigen acht unter B und C angeführten Resultate den Mittelwert 127,61, eine Zahl, die mit den besten, von anderen Forschern erhaltenen Zahlen in guter Übereinstimmung ist.

Aus den schwankenden Resultaten der Versuchsreihe A folgt auch, daß diese Bestimmungen trotz aller angewandten Sorgfalt niemals mit den unter B und C ausgeführten Analysen verglichen werden können und daß mir die quantitative Überführung des basischen Tellurnitrates in Tellurdioxyd in keinem Falle exakt geglückt war.

Schon nach der zweiten Analyse, welche mir eine wesentlich höhere Zahl lieferte, begann ich mit einer außerordentlich sorgfältigen Untersuchung über die Zersetzung des basischen Tellurnitrats, nachdem die erste Annahme, die Verbindung sei vielleicht doch nicht ganz rein, auf Grund der oben mitgetheilten Versuche und erneuter Untersuchungen sich als irrig erwiesen hatte.

Zunächst fiel mir auf, daß das basische Tellurnitrat schon nach dem ersten Erwärmen über der kleinen, leuchtenden Flamme eine Gewichtsabnahme erlitten hatte, die bedeutend größer war, als sie im ganzen hätte sein dürfen! Ich stellte darauf den Tiegel so hoch, daß zwischen der 1 cm hohen leuchtenden Flamme und dem Boden des äußeren Tiegels 30 cm Zwischenraum waren; aber trotz dieser Vorsichtsmaßregel war auch jetzt noch eine viel zu große Gewichtsabnahme zu konstatieren, und dieselbe trat auch auf, als die Entfernung des äußeren Tiegels von der Flamme 40 cm betrug.

Da es ausgeschlossen war, daß Wägefehler — ich bestimmte ja das Gewicht jedesmal doppelt! — diese Differenz hervorrufen konnten, drang sich mir der Gedanke auf, daß bei dem ersten Erwärmen der Substanz, also bei dem Entfernen der Stickoxyde, schon eine geringe Spur von Tellurdioxyd mit verflüchtigt wurde. Diese Annahme war deshalb nicht von der Hand zu weisen, weil ich früher die Beobachtung gemacht hatte¹⁾, daß es nur sehr schwer möglich sei, aus dem Tellurdioxyde, ohne daß eine Verflüchtigung desselben stattfände, die Salpetersäure zu vertreiben. Zu dem gleichen Resultate war auch R. W. Emerson Mac Ivor²⁾ gekommen, aber gegen diese Beobachtung sprachen die von P. Köthner³⁾ ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen und außerdem eine mir gewordene briefliche Äußerung des Herrn Prof. Dr. O. Brunck-Freiberg, welcher bei seinen Untersuchungen über das Tellur diese Erscheinung nicht hat auffinden können.

Eine sehr sorgfältige Untersuchung über diese hochwichtige Frage war daher unbedingt notwendig; ich habe eine solche mit Hilfe eines Apparates, den ich demnächst bei einer Mit-

1) „Studien über das Tellur“ S. 47.

2) Chem. News. 87, 17 und 209.

3) Lieb. Ann. 319, 1.

teilung über das Atomgewicht des Wismutes ausführlich beschreiben werde, ausgeführt. Hier sei nur kurz erwähnt, daß dieser Apparat aus einem über die Tiegel eingesenkten Trichter besteht, welcher durch mehrere Kugelapparate — diese waren mit verdünnter Salzsäure bezw. mit Hydrazinchlorhydratlösung beschickt — in Verbindung mit einem Aspirator gebracht wird. Die bei dem Erwärmen und später bei dem Erhitzen der Analysesubstanz entwickelten Dämpfe wurden so in den Apparat quantitativ eingesaugt.

In keinem Falle ließ sich auch nur die geringste Spur von Tellur nachweisen, obwohl alle bekannten Reaktionen zum Nachweise etwa verflüchtigten Tellurdioxydes angestellt wurden.

Meine frühere Beobachtung muß daher wohl, ebenso wie diejenige des Herrn R. W. Emerson Mac Ivor auf einen Versuchsfehler zurückgeführt werden, und ich scheine, nachdem es mir im Gegensatze zu Herrn P. Köthner nicht gelungen ist, mit der genannten Methode einwandfreie und übereinstimmende Resultate zu erhalten, auch bei der vorliegenden Untersuchung immer wieder einen und denselben Fehler gemacht zu haben, der mir aber, wie gesagt, trotz aller Mühe und Sorgfalt, die ich auf seine Eruierung anwandte, nicht bekannt werden sollte!

Ich muß daher auf alle Resultate, welche ich bei der Überführung von basischem Tellurnitrat in Tellurdioxyd erhielt, verzichten und wage auch nicht, die bei den Analysen 2, 6, 7 und 8 erhaltenen Zahlen weiter zu diskutieren. Allerdings könnte man mir vorhalten, daß ich gerade bei diesen Analysen relativ große Substanzmengen zur Verwendung gebracht habe; ich möchte demgegenüber aber nur anführen, daß ich auf alle Bestimmungen die gleiche, gründliche Sorgfalt verwendet habe, und daß ich persönlich zu den mit größeren Substanzmengen ausgeführten Analysen nicht das größere Zutrauen besitze als zu denjenigen, zu welchen geringere Mengen benutzt wurden!

Im Mittel aus den übrigen acht Bestimmungen ergibt sich für das Atomgewicht des Tellurs die Zahl 127,61.

Diese Resultate zeigen, daß das Tellur auch durch einen solchen energischen Reinigungsprozeß, wie ich ihn angewandt habe, nicht verändert worden ist: dem

Elemente ist also auch fernerhin das Atomgewicht 127,6 zuzuerkennen!

Was die von mir angewandten Methoden anbetrifft, so kann ich mich sehr kurz fassen.

Daß die von L. Staudenmaier¹⁾ ausgearbeitete Bestimmungsart, wenn sie vorschriftsmäßig angewandt wird, vortreffliche Resultate zeitigt, hat uns die Arbeit von G. Pellini²⁾ zuerst gezeigt, und auch P. Köthner³⁾ hat sich dahin geäußert, daß es ihm nicht notwendig erschienen ist, die Bestimmungen Staudenmaiers in Anbetracht der sicheren Arbeitsmethode nachzuprüfen; ich bin auf Grund meiner eigenen Versuche davon überzeugt, daß diese Bestimmungsmethode einen sehr großen Grad von Genauigkeit verbürgt.

So erblicke ich denn auch in den Resultaten meiner mittels Hydrazinchlorhydrat ausgeführten Bestimmungen eine äußerst wertvolle Bestätigung der von mir nach den Staudenmaierschen Verfahren erhaltenen Zahl, um so mehr, als ich redlich bemüht gewesen bin, mein Verfahren in einwandsfreier Weise auszugestalten.

5. Bemerkungen zu den Atomgewichtsbestimmungen des Herrn Kuno B. Heberlein.

Im Jahre 1898 ist eine Arbeit „Beiträge zur Kenntnis des Tellurs“ von K. B. Heberlein⁴⁾ als Dissertation erschienen, auf welche erst B. Brauner aufmerksam gemacht hat, nachdem sie allen auf diesem Gebiete tätigen Forschern unbekannt geblieben war.

K. B. Heberlein hat sich ebenfalls auf umständliche und sorgfältige Weise reines Tellur dargestellt und bei seinen Atomgewichtsbestimmungen im Mittel von neun Analysen die Zahl 126,99 erhalten, die von dem Atomgewicht des Jodes also nur um 0,02 abweicht; P. Köthner⁵⁾ hat inzwischen durch die spektralanalytische Untersuchung des Materials nachgewiesen,

1) Z. f. anorg. Chem. 10, 189.

2) loc. cit.

3) loc. cit.

4) Inaug.-Dissert., Basel 1898.

5) Zeitschr. f. anorg. Chem. 34 (1903), 403.

daß es den gleichen Reinheitsgrad besaß wie sein Präparat, welches ihm aus sieben in hervorragender Weise übereinstimmenden Zahlen den Wert 127,63 geliefert hatte.

Da nun die Arbeit des Herrn K. B. Heberlein in ihren experimentellen Ausführungen mit dem Ziele meiner eigenen Untersuchungen vieles gemeinsam hat, in ihren Resultaten aber zum großen Teile mit den meinigen nicht übereinstimmt, so sei es mir an dieser Stelle gestattet, einige Bemerkungen anzuknüpfen, mit denen ich die Unterschiede der beiderseitigen Forschungsergebnisse aufklären zu können glaube.

Herr K. B. Heberlein hat seine Atomgewichtsbestimmungen nach drei verschiedenen Methoden ausgeführt, und zwar 1. durch jodometrische Bestimmung der Tellursäure, 2. durch Überführung der Tellursäure in Tellurdioxyd und 3. durch Reduktion von Tellurdioxyd zu Tellur mittels Wasserstoff.

Die zu den Untersuchungen gebrauchte Tellursäure hat sich der genannte Forscher nach L. Staudenmaiers¹⁾ Methode dargestellt, meiner Überzeugung nach dabei aber einen Fehler begangen, der auch später in seinen Resultaten deutlich zum Ausdruck kommt. Er schreibt nämlich²⁾: „... wurde die wässerige Lösung mit absolutem Alkohol gefällt, abermals gelöst, und die Tellursäurelösung, nachdem sie noch viermal aus ihrer heißen Lösung durch Abkühlung in Eis umkristallisiert worden war, der freien Kristallisation überlassen. Die schließlich erhaltenen Kristalle wurden zum größten Teile pulverisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Schon hier möge erwähnt werden, daß die für die Hauptatomgewichtsbestimmung zurückgehaltene Tellursäure nicht pulverisiert wurde, da dabei leicht durch Staub Verunreinigungen in die Substanz gelangen könnten.“

Ich glaube, daß man durch freie Kristallisation der Tellursäure sehr leicht Verunreinigungen des Produktes, bedingt durch Mutterlangeneinschlüsse, erhält, und meine Erfahrungen sprechen auch sehr für diese Annahme; ich habe bei meinen ersten Atomgewichtsbestimmungen³⁾ meine Tellursäurelösungen über destillierter Schwefelsäure im Vakuum der gestörten Kristallisation

¹⁾ loc. cit.

²⁾ loc. cit. S. 51 und 52.

³⁾ Lieb. Ann. 320, 52.

überlassen und unter solchen Bedingungen reine und absolut klare, kleine Kristalle erhalten. Verfährt man dagegen so, wie es Herr K. B. Heberlein getan hat, so sind die Kristalle meist undurchsichtig und zu größeren Aggregaten vereinigt, die natürlich vor einem Einschluß von wechselnden Mengen Mutterlauge nicht zu bewahren sind. Ich habe, obwohl ich mit allen Kräften bestrebt war, diese Fehlerquellen auf ein Minimum herabzudrücken, bei den Wasserbestimmungen der Tellursäure¹⁾ recht unangenehme Erfahrungen gemacht und von einer großen Anzahl von Analysen nur einige wenige verwerten können!

In der Tat führt Herr K. B. Heberlein²⁾ an, daß seiner Meinung nach selbst durch noch so feines Pulverisieren der Tellursäure nicht verhindert werden könne, daß dennoch Spuren von Mutterlauge eingeschlossen bleiben können; indessen darf und kann bei einer reinen Tellursäure, welche zu Atomgewichtsbestimmungen benützt wird und deshalb mit der größten Sorgfalt darzustellen ist, die Menge der etwa eingeschlossenen Mutterlauge nicht so bedeutend sein, daß das Atomgewicht des Tellurs um 0,9 Einheiten heruntergedrückt wird; ich glaube zu der Annahme berechtigt zu sein, daß die Resultate sicher einen höheren Wert angenommen haben würden, wenn die Tellursäure anders — etwa in der oben angedeuteten Weise — behandelt worden wäre, und daß somit die Differenzen, welche diese Werte gegenüber denjenigen anderer Forscher zeigen, genügend aufgeklärt sein dürften!

Es ist hierzu nur noch eine allerdings leicht entschuld bare Behauptung des Herrn K. B. Heberlein zu widerlegen, welcher schreibt³⁾: „Es sei mir hier gestattet, eine Beobachtung zu erwähnen, welche Staudenmaier beim Fällen der Tellursäure machte. Er fand nämlich, daß dabei neben den gewöhnlichen monoklinen Kristallen auch reguläre Kristalle in geringerer Anzahl auftreten, welche durch vorhandene Chromsäure gelb gefärbt erschienen und mit Bleinitrat eine große Ähnlichkeit besaßen. Ich habe mir viele Mühe gegeben, diese dimorphe Form der Tellursäure zu erhalten, aber meine unter den ver-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ loc. cit. S. 76.

³⁾ loc. cit. S. 52 und 53.

schiedenartigsten Bedingungen ausgeführten Versuche führten nicht zu denselben.“

„Staudenmaier gibt nun aber selbst an, daß er zur Darstellung seiner Tellursäure ein einmal durch schwefliche Säure gefälltes Tellur verwandte, welches noch ca. 20% Verunreinigungen, namentlich Blei, Wismut, Kupfer und Antimon enthielt. Fällt man aber die aus einem so unreinem Ausgangsmaterial hergestellte Tellursäure durch konzentrierte Salpetersäure, so scheidet sich nach meiner Erfahrung das in konzentrierter Salpetersäure so schwer lösliche Bleinitrat aus, dessen Oktaëder an dem starken Lichtbrechungsvermögen leicht zu erkennen sind. Es wäre jedenfalls eine seltene Erscheinung, wenn ein und dieselbe Substanz unter genau den nämlichen Bedingungen in zwei so grundverschiedenen Formen entstehen würde, wie das nach Staudenmaier bei der Tellursäure der Fall sein soll.“

„Sollte Staudenmaier mit der Tellursäure jedoch Bleinitrat abgeschieden haben, was, wie schon erwähnt, bei dem bleihaltigen Produkte nicht ausgeschlossen ist, so würde das Blei durch die spätere häufige Umkristallisation aus Wasser wahrscheinlich doch in Form des unlöslichen Bleitellurates entfernt worden sein. Aus diesem Grunde wage ich an der Reinheit der Staudenmaierschen Tellursäure nicht zu zweifeln. Ich möchte diesen Umstand jedoch nicht unerwähnt lassen, da Staudenmaier seine Tellursäure zu eingehenden Untersuchungen über das Atomgewicht des Tellurs benützte.“

Für diese Ansicht Heberleins läßt sich in der hervorragenden Arbeit Staudenmaiers auch nicht der geringste Anhaltspunkt finden und tatsächlich hat die Richtigkeit der Angaben Staudenmaiers nur immer wieder bestätigt werden können! Nachdem nämlich L. Staudenmaier¹⁾ gefunden hatte, daß die Tellursäure in zwei Modifikationen, einer hexagonalen und einer kubischen, existiert, habe ich²⁾ mehrmals darauf hingewiesen, daß ich die gleichen Beobachtungen gemacht habe; meine Angaben wurden dann durch Herrn O. Brunck³⁾, der

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 214. Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 26. Studien über das Tellur S. 42.

³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 2735.

einige Messungen von A. Weißbach mitgeteilt hat, im vollsten Maße bestätigt.

Da mir leider die Zeit dazu fehlte, eine beabsichtigte eingehende Untersuchung über diese Frage anzustellen, hat Herr Dr. B. Goßner¹⁾ in München die große Liebenswürdigkeit gehabt, diese Untersuchung an verschiedenen Fraktionen der von mir zu meinen ersten Atomgewichtsbestimmungen verwendeten Tellursäure auszuführen, deren Resultate ich wegen der großen Bedeutung dieser Frage hier in kurzem Auszuge anführen möchte.

Es ergab sich zunächst, daß die Tellursäure in der Tat in zwei Modifikationen — α und β — existiert, doch zeigte die kristallographische Untersuchung, daß die Resultate z. T. von den bisherigen Beobachtungen abweichen, da nämlich folgendes gefunden wurde:

1. α -Modifikation, vom spezifischen Gewichte 3,053, scheidet sich aus einer Lösung der Tellursäure in heißer Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,32 neben der β -Modifikation ab, die mit zunehmender Konzentration zurücktritt, bis sich schließlich nur noch die α -Modifikation ausscheidet.

Kristallsystem: Kubisch. Einfachbrechende kleine Oktaeder. Spaltbarkeit war wegen der Kleinheit der Kristalle, die der Analyse nach der Formel H_6TeO_6 entsprachen, nicht nachzuweisen.

2. β -Modifikation, vom spezifischen Gewicht 3,071, bildet sich bei dem langsamen Verdunsten einer wässrigen Lösung von Tellursäure in trüben Kristallen, während schöne klare Kristalle bei dem Abkühlen aus verdünnter, warmer Salpetersäure erhalten wurden.

Kristallsystem: Monoklin-prismatisch: $a : b : c = 0,6104 : 1 : 0,5206$; $\beta = 104^\circ 30'$. Beobachtete Formen: $m \{110\}$, $b \{010\}$, $q \{011\}$, $o \{101\}$; die Kristalle sind prismatisch nach der c -Axe, treten immer als Zwillinge und Drillinge nach $\{110\}$ auf und entsprechen ebenfalls der Formel H_6TeO_6 . Spaltbarkeit deutlich nach $\{010\}$.

Eine Umwandlung der monoklinen in die reguläre Modifikation konnte selbst bei dem Erwärmen auf 130° nicht beobachtet

¹⁾ Zeitschr. f. Krist. und Mineral. 38, 499.

werden, während die Umwandlung der kubischen in die monokline Form in Lösung konstatiert wurde.

Durch diese sorgfältige Untersuchung des Herrn Dr. B. Goßner dürfte die oben angedeutete Frage in befriedigender Weise erklärt und die irrige Annahme des Herrn K. B. Heberlein endgültig erledigt sein; wie es allerdings möglich gewesen ist, daß Herr K. B. Heberlein die zweite Modifikation, die wir ständig beobachtet haben, trotz vieler Mühe nicht hat gewinnen können, wage ich nicht zu entscheiden.

Herr Kuno B. Heberlein hat als zweite Methode seiner Atomgewichtsbestimmungen die jodometrische Bestimmung der Tellursäure unter der Benützung von Salzsäure in dem einfachen Bunsenschen Apparate angewandt und das in der Vorlage ausgeschiedene Jod mit „einer nach verschiedenen Methoden auf genaueste eingestellten $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfatlösung“ zurücktitriert, wobei „durch eine Reihe von blinden Versuchen festgestellt worden war, daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen stets 0,01 ccm Thiosulfat in Abrechnung zu bringen waren“¹⁾. Als Mittel von fünf Bestimmungen wurde für das Atomgewicht des Tellurs die Zahl 127,24 gewonnen.

In Gemeinschaft mit Herrn Dr. F. Resenschek habe ich nun zufälligerweise zu einer Zeit, wo mir die jetzt öfters zitierte Arbeit noch nicht bekannt war, eine „Untersuchung über die jodometrische Bestimmung der Tellursäure“ ausgeführt, welche ich in diesen Sitzungsberichten²⁾ bereits publiziert habe, und aus der hervorgeht, daß bessere als die von uns mitgeteilten Resultate nach der von K. Heberlein angegebenen Methode aus folgenden Gründen nicht zu erhalten sind.

Es kann leicht eine geringe Menge von Chlor entweichen, wenn man nicht gutgekühlte Salzsäure verwendet und den Kolben nach dem Einfüllen der Salzsäure mit dem Apparate rasch verbindet; diese Fehlerquelle läßt sich aber leicht vollständig ausschließen: man braucht nur das Destillationskölbchen mit einem eingeschliffenen Glasstöpfel zu versehen, in den einerseits das Gasableitungsrohr, andererseits ein kleiner, mit einem Hahn verschließbarer Tropftrichter eingeschmolzen ist, durch

¹⁾ loc. cit. S. 68.

²⁾ Sitzungsber. d. phys.-med. Sozietät in Erlangen 86, 138.

den man bei zusammengesetztem Apparate die zur Reduktion notwendige Menge Salzsäure zutropfen lassen kann.

Die Hauptfehlerquelle besteht aber darin, daß es auf die beschriebene Weise niemals gelingt, die gesamte Menge des entwickelten Chlors aus dem Destillationskölbchen herausbringen zu können! Wir haben, wenn wir nach den Angaben von K. B. Heberlein arbeiteten und somit nur die Hälfte der Salzsäure abdestillierten, jedesmal in dem Destillationskölbchen schon durch den Geruch Chlor nachweisen können, und auch dann war stets noch Chlor im Rückstande aufzufinden, wenn der Kolbeninhalt bis fast zur Trockene abgedampft worden war. Auch die Fehlerquelle, welche das Resultat natürlich stark beeinflußt, kann leicht umgangen werden: man hat nur nötig, die Reduktion in einem Kohlensäurestrome auszuführen, wie es F. A. Gooch und J. Howland¹⁾ getan haben.

Da Herr K. B. Heberlein auf diese beiden Fehlerquellen keine Rücksicht genommen hat, dürften die Differenzen hierauf zurückzuführen sein!

Auch bei der dritten Bestimmungsreihe, welche Herr K. B. Heberlein nach dem Verfahren von L. Staudenmaier ausgeführt hat, ist mir ein Fehler aufgefallen, durch welchen die niedrige Zahl bedingt sein dürfte.

Das Tellurdioxyd, in einwandsfreier Weise dargestellt, wurde mit Stasschem Silber gemengt in einem Platinschiffchen durch Wasserstoff reduziert, und zwar zunächst bei der gleichen Temperatur, wie sie von L. Staudenmaier, G. Pellini und mir angewandt worden ist; doch hat Heberlein die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß das vorgeschriebene „kurze Erhitzen zur Rotglut“ keineswegs genügt, um Gewichtskonstanz zu erreichen, sondern daß er „die Temperatur schließlich oft stundenlang bei heller Rotglut“ erhalten habe.

Es muß nun auffallen, daß Herr K. B. Heberlein, obwohl er nach L. Staudenmaiers Methode gearbeitet zu haben angibt, einen zum Gelingen des Verfahrens unbedingt notwendigen Faktor vollständig außer acht gelassen hat: Er hat nämlich ganz vergessen, der Tellurdioxyd-Silbermischung Quarzsand zuzumengen!

¹⁾ loc. cit.

L. Staudenmaier¹⁾ schildert mit folgenden Worten, warum er Quarzsand mit beigemengt hat: „Da das fein verteilte Silber schon bei ziemlich niedriger Temperatur zusammensintert, so konnte möglicherweise unverändertes Tellurdioxyd eingeschlossen sein. Dieses kann man offenbar leicht dadurch verhindern, daß man der angegebenen Mischung noch Quarzsand zufügt.“ Hiermit ist die große Rolle, welche der Quarzsand spielt, genügend charakterisiert, und Herr K. B. Heberlein hätte unbedingt angeben müssen, warum er das Tellurdioxyd mit Silber allein gemengt hat!

Da nun einerseits durch dieses Versehen die nicht ganz vollständige Reduktion des Tellurdioxydes begünstigt wurde, andererseits aber von Herrn Heberlein ein bedeutend zu niedriges Atomgewicht erhalten worden ist, kann man nur annehmen, daß entweder das verwendete Silber nicht ganz trocken gewesen ist, oder daß — was bei dem stundenlang fortgesetzten Erhitzen auf helle Rotglut noch wahrscheinlicher ist — mechanische Verluste eingetreten sind, denen nicht weiter nachgeforscht wurde²⁾.

Ich hoffe, daß diese unparteiische Besprechung der Heberleinschen Arbeit, die ja leicht wieder Verwirrung hervorrufen könnte, dazu beitragen wird, daß der Ausspruch des Herrn P. Köthner: „Einstweilen wird man gut tun, sich über diesen niedrigen Wert Heberleins nicht allzusehr zu beunruhigen“ weiterhin gebührend beobachtet werden wird!

¹⁾ loc. cit. S. 199.

²⁾ Herr P. Köthner hat schon — Lieb. Ann. 319, 54 — darauf aufmerksam gemacht, daß L. Staudenmaier versäumt hat, sein Schiffchen nochmals im Vakuum zu erhitzen; denselben Fehler hat übrigens auch K. B. Heberlein begangen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1905

Band/Volume: [37](#)

Autor(en)/Author(s): Gutbier Alexander

Artikel/Article: [Das Atomgewicht des Tellurs. 270-311](#)