

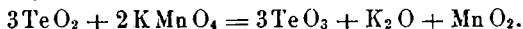
densierte Teil des Gasgemisches ist jetzt in *A* gesammelt. Der kondensierte Teil befindet sich in den Schlingen des evakuierten Verdichters. Senkt man die Niveaokugel *F* unter Atmosphärendruck, verbindet *B* mit *D* und entfernt das Kühlbad, so vergast das Kondensat in kurzer Zeit und kann durch Heben von *F* nach der Meßbürette *C* hinübergetrieben und gemessen werden. Durch *J* kann es aus dem Meßrohr herausgedrückt und auf Reinheit weiter geprüft werden. Das nicht kondensierte Gas wird dann aus *A* nach *C* gebracht und ebenfalls gemessen¹⁾.

264. W. Marckwald und A. Folzlik: Über das Atomgewicht des Tellurs.

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität zu Berlin.]

(Eingegangen am 3. Januar 1910.)

Aus dem Gewichtsverlust, den Tellursäure, $\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, bei der Umwandlung in Tellurdioxyd erleidet, hatte W. Marckwald²⁾ das Atomgewicht des Tellurs zu 126.85 berechnet. Dieser Wert wich von zahlreichen Atomgewichtsbestimmungen anderer Autoren, aus deren unter einander gut übereinstimmenden Beobachtungen sich der von der internationalen Atomgewichtskommission angenommene Wert $\text{Te} = 127.5$ ergibt, erheblich ab. Abgesehen von einigen Untersuchungen zu dieser Frage, die durch die Art ihrer Ausführung oder aus anderen Gründen auf besondere Berücksichtigung keinen Anspruch erheben konnten, lagen nur zwei umfangreiche Arbeiten vor, welche für die Annahme eines niedrigeren Atomgewichts des Tellurs zu sprechen schienen. Sie betreffen die maßanalytische Bestimmung des Tellurdioxyds. Die ältere rührt von B. Brauner³⁾ her. Er zeigte, daß sich Tellurdioxyd in alkalischer Lösung durch Permanganat zu Tellursäure oxydieren läßt nach der Gleichung:



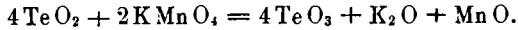
Säuert man dann mit Schwefelsäure an, reduziert die höheren Oxyde des Mangans durch überschüssige Oxalsäure und mißt den

¹⁾ Der Apparat, der von jedem Glasbläser mit Leichtigkeit hergestellt wird, kann auch von Franz Hegershoff, Leipzig, Karolinenstr. 13, fertig bezogen werden.

²⁾ Diese Berichte **40**, 4730 [1907].

³⁾ Monatsh. f. Chem. **11**, 526 [1890]; **12**, 29 [1891].

Überschuß des Reduktionsmittels durch Permanganat zurück, so ergibt der Gesamtverbrauch an Oxydationsmittel, vermindert um denjenigen Teil, der zur Verbrennung der Oxalsäure dient, die Menge des Tellurdioxyds nach der Gleichung:



Brauner fand nun, daß die nach diesem Verfahren ausgeführten Titrationsen untereinander sehr gut übereinstimmende Werte ergaben, daß aber die gefundene Gewichtsmenge an Tellurdioxyd regelmäßig höher war, als die angewandte und sie durchschnittlich um 0.35 % überstieg. Der Autor suchte dieses Ergebnis durch die Annahme zu erklären, daß beim Ansäuern des alkalischen Reaktionsproduktes ein gewisser Anteil des Mangandioxydes mit der Schwefelsäure unter Ozonbildung reagiere. Da aber diese Annahme wenig Wahrscheinlichkeit für sich hatte, so schienen die Beobachtungen Brauners sich einfach durch die Annahme zu erklären, daß das Atomgewicht des Tellurs mit 127.6, wie er es seinen Rechnungen zugrunde gelegt hatte, zu hoch angenommen war. Die Zahlen der folgenden Tabelle I sind den Veröffentlichungen Brauners entnommen unter Beifügung einer Kolumne, die das daraus berechnete Atomgewicht des Tellurs enthält.

Tabelle I.

TeO ₂ verwandt g	KMnO ₄ 1/10-n. verbr. ccm	Atomgewicht berechnet
0.3370	42.38	127.04
0.2793	35.17	126.83 min.
0.5716	71.90	127.00
0.4515	56.75	127.12
0.8027	101.04	126.89
0.2755	34.68	126.88
0.3400	42.70	127.25
0.5132	64.52	127.09
0.5806	72.89	127.31 max.

Im Mittel würde sich aus diesen Zahlen das Atomgewicht des Tellurs zu **127.05** berechnen.

Gooch und Howland¹⁾ haben die Braunersche Titrationsmethode nachgeprüft und bei einer zweiten Versuchsreihe insofern abgeändert, als sie die Reaktion von Anfang an in saurer Lösung vor sich gehen ließen.

¹⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. 7, 132 [1894].

Schon Brauner hatte dies versucht, aber er hatte das Tellur-dioxyd direkt in Schwefelsäure gelöst und zu diesem Zweck so hoch konzentrierte Säure verwenden müssen, daß die Übermangansäure bei der Titration unter Ozonbildung zersetzt wurde. Gooch und Howland verfahren hingegen so, daß sie das Dioxyd in Alkali lösten und die Lösung hierauf mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuß versetzten. Es wird dann in Form von telluriger Säure zunächst in Lösung gehalten und scheidet sich erst nach längerem Stehen langsam ab. Die Autoren erhielten die gleichen Resultate wie Brauner bei seinem alkalischen Verfahren, gleichgültig, ob sie das Permanganat in saurer oder alkalischer Lösung zufließen ließen. Die Zahlen stimmen unter einander schlechter überein, weil die Autoren mit sehr kleinen Substanzmengen arbeiteten. Aber das mittlere Ergebnis ist das nämliche wie bei Brauner (vergl. Tabelle II).

Tabelle II.

	Te O ₂ verwandt g	KMnO ₄ ¹ / ₁₀ -n. verbr. ccm	Atomgewicht berechnet
Oxydation in alkalischer Lösung	0.1200	15.02	127.7 max.
	0.0783	9.69	127.6
	0.0931	11.75	126.7
	0.1100	13.99	126.0
	0.0904	11.36	127.5
	0.1065	13.48	125.8 min.
Oxydation in saurer Lösung	0.0910	11.69	127.2
	0.0910	11.38	127.9 max.
	0.0911	11.55	125.7 min.
	0.0913	11.44	127.6
	0.0912	11.44	127.4
	0.0914	11.54	126.4

Als Mittelwerte aus beiden Versuchsreihen ergaben sich Te = **126.89** bezw. **127.03**.

Wir haben diese Titrationsmethoden unter Anwendung aller derjenigen Vorsichtsmaßregeln, die zur Erlangung möglichst zuverlässiger Resultate notwendig erschienen, nachgeprüft, nicht sowohl, um eine neue Methode zur Bestimmung des Atomgewichts des Tellurs darauf zu begründen, als vielmehr in der Absicht, die Frage zu entscheiden, ob die Ergebnisse mit dem bisher angenommenen Atomgewicht des Tellurs oder mit dem Marckwaldschen Werte in Übereinstimmung stehen würden. Das sichere Ergebnis unserer Versuche, die sich auch

auf neuere Methoden der maßanalytischen Bestimmung des Telluridioxides erstreckt hat, können wir vorwegnehmend dahin zusammenfassen, daß die zuverlässigsten Methoden das von der internationalen Atomgewichtskommission angenommene Atomgewicht des Tellurs bestätigen.

Als Ausgangsmaterial für unsere Untersuchung diente die Tellursäure, deren Reinigung durch vielhundertfache Krystallisation der eine von uns¹⁾ ausführlich beschrieben hat. Sie wurde durch Glühen in Tellurdioxyd übergeführt, und zwar wurden von drei verschiedenen Fraktionen je etwa 9 g verwandt. Aus diesmal wurde der Gewichtsverlust in jedem einzelnen Falle genau ermittelt und in genügender Übereinstimmung mit den früheren Versuchen befunden. Die von A. Foizik durchgeführten Bestimmungen hatten das folgende Ergebnis:

Tabelle III.

Gewicht des H_6TeO_6 g	Gewicht des TeO_2 g	Gewichts- verlust %	Atomgewicht berechnet
9.4733	6.5762	30.582	127.00
9.3118	6.4656	30.584	126.99
8.9910	6.2415	30.581	127.01

Daß die sonstigen Chemikalien, die für die Titrationsmethoden zur Verwendung kamen, mit höchster Sorgfalt auf Reinheit geprüft wurden, bedarf kaum der Erwähnung. Es sei daher nur angeführt, daß das Permanganat auf einen etwaigen Chlorgehalt, Jodkalium auf einen Gehalt von Jodat und Pottasche, Schwefelsäure und Wasser auf Reduktionsvermögen geprüft wurden.

Die höchste Sorgfalt wurde selbstverständlich auf die Urprüfung der Maßflüssigkeiten verwendet. Nach dem Vorgange von Meinecke²⁾, der die Atomgewichtsbestimmung des Chroms auf maßanalytischem Wege durchgeführt hat, stellten wir unsere Maßflüssigkeiten auf Kaliumbijdodat ein. Dieses bietet u. a. den Vorteil, daß es eine gewisse Kontrolle seiner Reinheit auch dadurch ermöglicht, daß es in neutraler und in saurer Jodkaliumlösung ungleiche, aber feststehende Mengen von Jod in Freiheit setzt, nämlich in ersterem Falle 1 Atom Jod, in letzterem 12 Atome Jod pro Molekül. Das reinste Bijdodat des Handels erwies sich nicht als genügend rein, wenn auch die Verunreinigung sehr geringfügig war. Es wurde nach Meineckes Vorschrift unter

¹⁾ a. a. O.²⁾ Ann. d. Chem. **261**, 346 [1891].

Zusatz von etwas Jodsäure aus Wasser umkrystallisiert. Mehrere Kry-
stallisationen, die teils im Vakuum über Schwefelsäure, teils bei 100°
getrocknet worden waren, erwiesen sich nun als durchaus einheitlich
zusammengesetzt. Eine Thiosulfatlösung, die gegen diese Salze ge-
stellt wurde, ergab folgende Titer:

	I.	II.
In neutraler Lösung . . .	0.09835 n;	0.09833 n,
In saurer Lösung . . .	0.09828 n;	0.09835 n.

Die Abweichungen fallen also innerhalb der etwa 1 ‰ betragen-
den Fehlergrenzen. Dieselbe Lösung wurde übrigens mit einer Per-
manganatlösung verglichen, die gegen käufliches Natriumoxalat nach
Sörensen und reines Elektrolyt-Eisen gestellt war, wofür letzteres uns
Hr. Prof. F. Fischer freundlichst zur Verfügung gestellt hatte. Für
die Thiosulfatlösung ergaben sich hierbei folgende Titer:

mit Natriumoxalat (Handelspräparat) . . .	0.09844 n,
» » (anderes ») . . .	0.09850 n,
» Elektrolyt-Eisen	0.09829 n.

Man ersieht aus diesen Zahlen, daß das Sörensensche Salz des
Handels nicht die höchste Reinheit besitzt, daß dagegen das Fischer-
sche Eisen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler mit dem
reinen Bijodat übereinstimmende Werte liefert.

Die zu den Titrationen verwandten Büretten waren mit Schliffhähnen ver-
sehen und durch eingeschliffene Stopfen mit einer seitlichen Durchbohrung
verschlossen, die bei richtiger Einstellung mit einer Durchbohrung des Bü-
rettenhalses kommunizierte. Die Büretten wurden so adjustiert, daß die Ab-
lesung auf 0.01 ccm zuverlässig war, wenn die Wartezeit 10 Minuten betrug.
Die Ablesung erfolgte mittels eines Fernrohres, dessen Fadenkreuz mittels
einer Mikrometerschraube auf den Meniscus und den ihm zunächst liegenden
Teilstrich der Bürettenteilung eingestellt werden konnte, so daß die $\frac{1}{100}$ ccm
nicht geschätzt zu werden brauchten. Der untere Meniscus konnte so bei
farblosen Flüssigkeiten im diffusen Tageslicht scharf eingestellt werden. Bei
 $\frac{1}{5}$ -n. Permanganatlösungen gelang dies in der Weise, daß der Meniscus
mittels einer kleinen Metallfadenlampe für 2 Volt Spannung von der Rück-
seite beleuchtet wurde.

Da die Ablesung mindestens auf 0.01 ccm genau war, so war es nötig,
auch die Titration entsprechend genau zu gestalten. Da aber diesem Volumen
etwa der fünfte Teil eines Tropfens entspricht, so hätte die genaue Erreichung
des Endpunktes manuelle Fertigkeiten erfordert, von denen wir uns dadurch
unabhängig machten, daß man nur den letzten vollen Tropfen vor beendeter
Reaktion der Bürette entnahm, dann aber mit einer fünffach verdünnten
Lösung aus einer in 0.02 ccm geteilten 5-cm-Bürette austitrierte.

Um alle Fehler, die von Temperaturschwankungen herrühren könnten,
bzw. diesen entsprechende Korrekturen zu vermeiden, wurden sämtliche Ti-

trationen in einem Kellerraum ausgeführt, dessen Temperatur auf 18° konstant gehalten wurde.

Was die Haltbarkeit der bei unseren Versuchen verwandten Lösungen anbelangt, so blieb eine $\frac{1}{5}$ -n. Permanganatlösung, die *lege artis* hergestellt war, viele Monate völlig unverändert, ebenso eine $\frac{1}{10}$ -n. Natriumoxalatlösung, während eine $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung im Laufe von zwei Monaten ihren Titer allmählich um 3⁰/₁₀₀ veränderte.

Wir haben nun zunächst einige Titrations nach der Braunerschen Methode ausgeführt. Es wurde also zu der alkalischen Lösung des Tellurdioxydes Permanganat im Überschuß zufließen gelassen, dann mit Schwefelsäure angesäuert, mit Oxalsäure im Überschuß versetzt und mit Permanganat zurücktitriert. Für alle im Folgenden besprochenen Titrations benutzten wir eine ungefähr $\frac{1}{5}$ -n. Permanganatlösung, die über Thiosulfat auf reines Kaliumbiodat häufig eingestellt wurde. Bisweilen wurde der Titer auch gegen Fischersches Eisen kontrolliert. Da von der Oxalatlösung weniger gebraucht wird, so verwandten wir eine ungefähr $\frac{1}{10}$ -n. Natriumoxalatlösung, die gegen die Permanganatlösung gestellt war. Der besseren Übersichtlichkeit halber geben wir im Folgenden alle Ergebnisse auf $\frac{1}{10}$ -n. Lösungen umgerechnet wieder und bemerken noch, daß keine Beobachtung unterdrückt ist, bei der nicht ein offenkundiges Versehen dies rechtfertigte.

Die Titrations nach Brauner hatten insofern ein ganz unerwartetes Ergebnis, als sie im Gegensatz zu den Beobachtungen dieses Autors Werte ergaben, die mit dem internationalen Atomgewicht des Tellurs recht gut übereinstimmten¹⁾. Ein wenig zu niedrige Werte ergab die nach Gooch und Howland abgeänderte Methode, bei der die alkalische Lösung des Tellurdioxyds erst mit Schwefelsäure angesäuert, dann mit Permanganat versetzt, hierauf mit Oxalsäure entfärbt und schließlich mit Permanganat zurücktitriert wurde. Wahrscheinlich findet in der sauren Lösung eine geringe Sauerstoffbildung durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die höheren Manganoxyde statt, wie sie, offenbar irrtümlich, Brauner auch bei seinem Verfahren vermutete. Um aber bei der Braunerschen Methode jede Gefahr einer solchen Nebenreaktion auszuschließen, modifizierten wir sie in der Weise, daß wir nach erfolgter Oxydation des Tellurdioxydes in alkalischer Lösung Natriumoxalat zufügten, dann erst ansäuerten und mit Permanganat zurücktitrierten. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV mitgeteilt.

¹⁾ Allen Berechnungen wurde das Molekulargewicht des Kaliumbiodats mit 389.948 entsprechend der internationalen Atomgewichtstabelle 1909 zugrunde gelegt.

Tabelle IV.

	Angewandtes TeO ₂ g	Verbrauchte eem $\frac{1}{10}n$. KMnO ₄	Verbrauchte eem $\frac{1}{10}n$. (COONa) ₂	Differenz	TeO ₂ gefunden für Te = 127.6 g	Atomgewicht	Bemerkungen
A. (nach Brauner)	0.2458	75.76	44.98	30.78	0.2456	127.74	} Mittel 127.73
	0.2460	75.83	45.00	30.83	0.2460	127.57	
	0.2402	78.03	48.00	30.05	0.2398	127.88	
B. (nach Gooch u. Howland)	0.2456	75.83	45.00	30.83	0.2460	127.39	} Mittel 127.40
	2.2403	77.68	47.52	30.16	0.2407	127.37	
	0.2403	77.57	47.43	30.14	0.2407	127.43	
C. (nach Brauner, modifiziert)	0.2456	75.74	45.02	30.72	0.2451	127.90	} max.
	0.2453	75.74	45.02	30.72	0.2451	127.72	
	0.2461	78.21	47.35	30.86	0.2463	127.51	} min. Mittel 127.62 min.
	0.2460	78.26	47.39	30.87	0.2463	127.40	
	0.2460	78.30	47.45	30.85	0.2462	127.48	
	0.2403	77.48	47.42	30.06	0.2398	127.86	
	0.2320	73.94	44.83	29.11	0.2323	127.40	

Norris und Fay¹⁾ haben die Methode von Brauner zu einer jodometrischen umgestaltet, indem sie die alkalische Lösung des Tellurdioxyds nach dem Zusatz von Permanganat mit Jodkalium versetzten, dann mit Schwefelsäure ansäuerten und das Jod mit Thio-sulfat zurücktitrierten. Diese Methode hat den Übelstand, daß die freie Jodwasserstoffsäure, wenn auch langsam, auf die Tellursäure reduzierend einwirkt. Wir haben das Gleichgewicht $\text{TeO}_2 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TeO}_3 + 2\text{HJ}$. Der Umkehrung der Reaktion begegneten die Autoren dadurch, daß sie unter Eiskühlung arbeiteten. Sie erhielten so unter einander sehr gut übereinstimmende Resultate. Die folgende Tabelle V enthält die von uns aus ihren Analysenergebnissen berechneten Atomgewichtswerte.

Tabelle V.

TeO ₂ verwandt	TeO ₂ gefunden (Te = 127.6)	Te berechnet
0.1507	0.1504	127.91 max.
0.1507	0.1506	127.71
0.1758	0.1762	127.24 min.
0.1758	0.1756	127.78
0.2009	0.2008	127.68
0.2009	0.2007	127.76
0.1562	0.1560	127.80
0.1842	0.1825	127.51

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 20, 278 [1898].

Das Mittel aus diesen Zahlen ergibt $Te = 127.67$.

Obwohl wir bei unseren Versuchen die von den Autoren vorgeschriebenen Vorsichtsmaßregeln streng befolgten, ist es uns nicht gelungen, so gut übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen. Wurde Permanganat mit Jodkalium und Schwefelsäure versetzt und mit Thiosulfat zurücktitriert, so trat nach 10 Minuten langem Stehen unter Eiskühlung eine kaum merkliche Blaufärbung auf, und 0.01 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat machte die Lösung völlig farblos auch bei längerem Stehen. Wurde aber unter sonst gleichen Bedingungen die Lösung mit einem Zusatz von einigen Dezigrammen Tellursäure 10 Minuten lang stehen gelassen, so erforderte sie 0.06 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat bis zur Entfärbung, und nach wenigen Minuten färbte sie sich wiederum deutlich blau. Wenn daher auch unsere Titrationen nach dieser Methode im Mittel den gleichen Wert ergaben, welchen wir nach der Braunerschen Methode erhielten, so legen wir diesen Versuchen doch für die Zwecke unserer Untersuchung geringeren Wert bei. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI wiedergegeben.

Tabelle VI.

An-gewandtes TeO_2 g	Verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$	Verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -n. $Na_2S_2O_3$	Differenz	Gefunden TeO_2 in g ($Te = 127.6$)	Atom-gewicht	Be-merkungen	
0.2455	71.31	40.45	30.86	0.2463	127.09	min.	
0.2451	71.31	40.56	30.75	0.2454	127.41		
0.2464	71.31	40.52	30.79	0.2457	128.03	} Mittel 127.63	
0.2350	68.54	39.10	29.44	0.2349	127.63		
0.2450	71.31	40.69	30.62	0.2444	128.04		max.
0.2451	71.31	40.62	30.69	0.2449	127.75		
0.2379	71.44	41.66	29.78	0.2376	127.76		
0.2378	71.63	41.81	29.82	0.2380	127.46		
0.2377	71.44	41.59	29.85	0.2382	127.28		
0.2139	61.59	34.82	26.77	0.2136	127.81		

Eine wesentliche Verbesserung dieser Methode erreichten wir dadurch, daß wir die Lösung nach dem Ansäuern mit Natriumacetat versetzten und dadurch die freie Jodwasserstoffsäure banden. Wir überzeugten uns zunächst durch einen Leerversuch, daß die jodometrische Titration von Permanganat mit Thiosulfat durch die Gegenwart großer Mengen von Natriumacetat nicht beeinträchtigt wird. Ferner stellten wir fest, daß die geringen Spuren freier Jodwasserstoffsäure, die in einer mit Schwefelsäure versetzten Jodkaliumlösung nach Zusatz von überschüssigem essigsaurem Natrium noch vorhanden sind, zwar bei Zimmertemperatur noch merkbar auf Tellursäure einwirken, daß aber eine Lösung, die unter Eiskühlung eine halbe Stunde stehen

gelassen wurde, nicht mehr freies Jod abschied, als eine von Tellursäure freie Lösung. Beide verbrauchten nur 0.02 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat.

Zur Titration des Tellurdioxydes wurde also folgendermaßen verfahren: Zur alkalischen Lösung der tellurigen Säure wurde $\frac{1}{5}$ -n. Permanganatlösung im Überschuß gefügt, 3 g Jodkalium zugegeben, mit Schwefelsäure angesäuert (10 ccm 20-prozentige Säure), sofort 50 ccm 10-prozentige Natriumacetatlösung hinzugefügt, mit eiskaltem Wasser auf 400 ccm verdünnt und das Jod mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung titriert. Die Ergebnisse sind in Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII.

	Angewandtes TeO ₂ in g	Verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO ₄	Verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -n. Na ₂ S ₂ O ₃	Differenz	TeO ₂ gefunden für Te = 127.6 g	Atomgewicht Te	Bemerkungen
A. Ohne Kühlung	0.2451	78.65	48.05	30.60	0.2442	128.19	
	0.2452	78.65	47.96	30.69	0.2449	127.79	
B. Mit Eis- kühlung	0.2446	78.65	47.94	30.71	0.2451	127.27	min.
	0.2452	78.65	47.92	30.73	0.2452	127.58	
	0.2452	80.84	50.12	30.72	0.2451	127.71	max.
	0.2449	80.84	50.14	30.70	0.2450	127.55	
	0.2444	80.84	50.18	30.66	0.2447	127.43	Mittel 127.56
	0.3689	98.36	52.15	46.21	0.3688	127.66	
	0.3688	98.36	52.15	46.21	0.3688	127.61	
	0.3688	98.57	52.39	46.18	0.3685	127.69	

Gooch und Peters¹⁾ haben Tellurdioxyd in der Weise maßanalytisch bestimmt, daß sie die alkalische Lösung mit Jodkalium und Permanganat versetzten, bis die grüne Farbe des Manganats auftrat, dann wurde mit Schwefelsäure angesäuert und das entstandene Jod auf Zusatz von Bicarbonat mit arseniger Säure titriert. Die Autoren fanden, wenn sie ihren Berechnungen das Atomgewicht 127.5 für Tellur zugrunde legten, regelmäßig etwas zu wenig Tellurdioxyd. Rechnet man die von ihnen gefundenen Werte auf das Atomgewicht des Tellurs um, so gelangt man zu folgender Tabelle:

Tabelle VIII.

TeO ₂ verwandt	TeO ₂ gefunden Te = 127.5	Te berechnet
0.1000	0.1005	126.70
0.1000	0.1001	127.34
0.1000	0.1007	126.40 min.
0.2000	0.1997	127.74 max.
0.2000	0.2009	126.79

¹⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. **21**, 407 [1899].

Das Mittel aus diesen Zahlen ergibt $Te = 126.99$.

Wir haben uns davon überzeugt, daß diese Methode eine Fehlerquelle besitzt, auf die übrigens schon wiederholt hingewiesen worden ist. Sie beruht auf der Einwirkung des Jods auf das Bicarbonat. Washburn¹⁾ hat zwar gezeigt, wie diese Fehlerquelle bei der jodometrischen Bestimmung der arsenigen Säure vermieden werden kann. Im vorliegenden Fall aber liegen die Verhältnisse durch die vorausgehende Oxydation mit Permanganat so kompliziert, daß es uns nicht gelungen ist, die Methode zu einer einwandfreien auszugestalten. Wir nehmen daher davon Abstand, über diese Versuche hier eingehender zu berichten.

Wenn wir aus denjenigen Versuchsergebnissen, die mit Hilfe von Methoden gewonnen wurden, welche wir für möglichst fehlerfrei ansehen dürfen, also aus den in Tabelle IV A und C und in Tabelle VII B verzeichneten Werten das Mittel nehmen, so gelangen wir für das Atomgewicht des Tellurs zu dem Wert

$$Te = 127.61.$$

Dieser Wert steht in bester Übereinstimmung mit den meisten Atomgewichtsbestimmungen des Tellurs, die in den letzten Jahrzehnten ausgeführt worden sind. Es entsteht nun die Frage, aus welchem Grunde die Überführung der Tellursäure in Tellurdioxyd einen so beträchtlich abweichenden Wert ergeben hatte. Eine Verunreinigung der Tellursäure, etwa durch Einschlüsse von Mutterlauge, anzunehmen, erscheint völlig ausgeschlossen gegenüber der ausgezeichneten Konstanz der Werte, die aus verschiedenen Krystallisationen gewonnen wurden. Dazu kommt, daß die Säure teils als feinstes Pulver, teils als grobes Krystallmehl zu den Versuchen gedient hatte, daß ein Teil der Säure nur wenige Tage im Vakuum getrocknet war, ein anderer Teil monatelang im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid gestanden hatte, ohne übrigens einen wägbaren Gewichtsverlust zu erleiden.

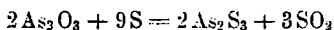
Wir glauben in den interessanten Beobachtungen, die Guye und Tsakalotos²⁾ kürzlich bei ihren Versuchen, das Atomgewicht des Bariums aus dem Krystallwassergehalt seines Chlorids zu bestimmen, gemacht haben, die Aufklärung zu finden. Guye und Tsakalotos finden das Bariumchlorid nicht genau nach dem stöchiometrischen Verhältnis, das die Formel $BaCl_2 + 2H_2O$ erfordert, zusammengesetzt, vielmehr wasserärmer. Sie sprechen die Vermutung aus, daß dem wasserhaltigen Salz in fester Lösung eine kleine Menge wasserfreies Salz beigemischt sei. Nun liegt bei der Tellursäure der Fall vor, daß neben der bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Verbindung $H_2TeO_4 + 2H_2O$ bzw. H_6TeO_6 bei niedrigerer Temperatur noch ein um drei

¹⁾ Amer. Chem. Journ. **30**, 31 [1908].

²⁾ Journ. chim. phys. **7**, 215 [1909].

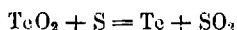
Moleküle Wasser reicheres Hydrat existiert. Wenn man die Annahme macht, daß dieses Hydrat befähigt ist, in sehr geringer Menge mit dem stabilen Hydrat zusammen zu krystallisieren, so wäre es erklärt, weshalb einerseits der Gewichtsverlust bei der Umwandlung der Tellursäure in Tellurdioxyd größer ist, als er theoretisch sein sollte, und weshalb doch andererseits eine durchaus konstant zusammengesetzte Tellursäure zur Untersuchung gelangte.

Im Anschluß an die im Vorstehenden beschriebenen Versuche nahmen wir auch Veranlassung, uns mit einer Reaktion zu beschäftigen, die kürzlich H. B. Baker und A. H. Bennet¹⁾ benutzt haben, um ausgehend vom Tellurdioxyd das Atomgewicht des Tellurs zu bestimmen. Das Verfahren ist demjenigen nachgebildet, das Berzelius²⁾ zur Bestimmung des Atomgewichts des Arsens diente. Dieser erhitzte Arsentrioxyd mit Schwefel in geeigneter Weise und ermittelte aus dem Gewicht des nach der Gleichung



gebildeten Schwefeldioxyds das Atomgewicht des Arsens. Die Ergebnisse zweier Versuche stimmten recht schlecht unter einander überein, denn es wurde As = 75.01 und 76.7 gefunden.

Baker und Bennet erhielten überraschend übereinstimmende Resultate, als sie den Gewichtsverlust bestimmten, den ein Gemenge von Tellurdioxyd und Schwefel beim Erhitzen im Stickstoffstrom erfährt. Aus der Reaktionsgleichung



ermittelten sie in 20 Einzelversuchen das Atomgewicht des Tellurs. Obwohl für jeden Versuch nur etwa ein Gramm Tellurdioxyd verwandt wurde, schwanken die gefundenen Werte nur zwischen 127.53 und 124.74. Der Mittelwert ist 127.61. Die größten Abweichungen der Beobachtungsergebnisse von den theoretisch aus diesem Wert berechneten betragen nur + 0.34 mg bzw. - 0.57 mg.

Die Autoren beschreiben die Ausführung ihrer Methode etwa folgendermaßen: In einem am unteren Ende des einen Schenkels mit einer Kugel versehenen U-Rohr wird das Tellurdioxyd abgewogen und reiner Schwefel hinzugefügt. Nachdem die Schenkel des Rohres mit Silberfolie gefüllt sind, wägt man das Rohr, leitet dann trocknen Stickstoff hindurch und erhitzt das Gefäß über einem Argand-Brenner. Bei 130° beginnt die Reaktion und wird sehr langsam in einer Stunde zu Ende geführt. Das Silber hält allen Schwefeldampf sehr sicher zurück, so daß der Gewichtsverlust allein dem entwichenen Schwefeldioxyd gleich zu setzen ist.

Obwohl wir bei unseren Versuchen, das Atomgewicht des Tellurs in analoger Weise zu bestimmen, mit der größten Exaktheit voringingen, gelang es uns nicht, befriedigende Resultate zu erzielen. Wir erhielten nicht nur recht mangelhaft unter einander übereinstimmende Werte, sondern unsere Beobach-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **91**, 1849 [1907].

²⁾ Schweigg. Journ. **23**, 173 [1818].

tungen wichen auch in anderer Hinsicht von denen der genannten Autoren erheblich ab, ohne daß es uns gelang, diese Differenzen durch private Anfragen bei Hrn. Prof. Baker aufzuklären. Wir verzichteten darauf, an dieser Stelle unsere Versuche im einzelnen zu beschreiben, müssen aber auf einige Punkte näher eingehen.

Wir hielten es für angebracht, das Erhitzen der Reaktionsgefäße nicht nach dem Vorgang von Baker und Bennet durch direkte Flammenheizung zu bewirken, sondern in einem Bade vorzunehmen. Als solches diente ein ausgehöhlter Kupferblock, in den das eigentliche Reaktionsgefäß bequem einpaßte, während die Schenkel aus dem durchbohrten Deckel herausragten. Die Temperatur im Innern des Gefäßes wich bei dieser Anordnung von derjenigen des Blockes nur um wenige Grade ab. Als wir nun die Tellurdioxyd-Schwefelmischung 1 Stunde lang im Stickstoffstrom auf 130° erhitzen, fand nicht die mindeste Reaktion statt. Weitere Versuche lehrten, daß erst bei 200° die Reaktion bemerkbar wird, aber noch sehr langsam verläuft. Soll sie in einer Stunde zu Ende gehen, wie Baker und Bennet vorschreiben, so muß die Temperatur über 300° gesteigert werden.

Nun schien es uns nicht sehr wahrscheinlich, daß bei höheren Temperaturen nicht neben dem Schwefeldioxyd auch Trioxyd als untergeordnetes Reaktionsprodukt auftreten sollte. In der Tat konnten wir, als wir 6 g Tellurdioxyd mit 9 g sorgfältigst gereinigtem Schwefel in einem Strom reinen Stickstoffs im Luftbade allmählich auf 280° erhitzen und die Gase durch Wasser leiteten, in diesem Schwefelsäure deutlich nachweisen. Selbstverständlich war durch die Versuchsanordnung jeder Zutritt von Luft völlig ausgeschlossen.

Hiernach war es nicht zu verwundern, daß wir regelmäßig zu hohe Werte für das Atomgewicht des Tellurs fanden. Wir vermuten, daß auch die unsicheren Resultate, die Berzelius bei der Atomgewichtsbestimmung des Arsens erhielt, auf die Bildung von Schwefeltrioxyd zurückzuführen sind, und daß der sehr genaue Wert, den einer seiner Versuche ergab, auf zufälligen Umständen beruht. Wenigstens konnten wir uns leicht überzeugen, daß auch beim Erhitzen von Arsenioxyd mit Schwefel im Stickstoffstrom neben Schwefeldioxyd geringe Mengen von Trioxyd entstehen.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, daß wir uns durch einen Leerversuch überzeugten, daß unser Schwefel, für sich im Stickstoffstrom bei gleicher Versuchsanordnung erhitzt, weder einen Gewichtsverlust zeigte, noch etwa qualitativ nachweisbar Schwefeltrioxyd abgab.
