

Experimental-Untersuchungen über das periodische Gesetz. I. Theil*

von

Dr. Bohuslav Brauner.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1889.)

Über das Atomgewicht des Tellurs.

Ich erlaube mir der hohen kaiserlichen Akademie der Wissenschaften den ersten Theil meiner Untersuchungen mitzutheilen, denen ich in den letzten sechs Jahren den grössten Theil meiner freien Zeit gewidmet habe.

Zur Ausführung eines Theiles dieser Untersuchung wurde mir von der kaiserl. Akademie zu Ende des Jahres 1887 eine Subvention ertheilt. Es gereicht mir zum besonderen Vergnügen der hohen kaiserl. Akademie hiermit meinen innigsten Dank zu sagen, da ich ohne dieselbe kaum im Stande gewesen wäre, diese kostspielige Untersuchung weiter zu führen.

Historische Einleitung.

Das Atomgewicht des Tellurs¹ wurde von Berzelius im Jahre 1812 zu 128·9² im Jahre 1818 zu 128·8, im Jahre 1832

* Der wesentliche Inhalt dieser Abhandlung wurde der kaiserl. Akademie in einem versiegelten Schreiben am 14. Februar 1889, unter dem Titel: „Über eine Anomalie des periodischen Systems“ vorgelegt.

¹ Vergl. die Atomgewichts-Berechnungen von Clarke (Constants of Nature, Part V. Washington 1882), L. Meyer und Seubert (Leipzig 1883), Ostwald (Lehrbuch 1884) und Sebelien (1884).

² Die von mir in dieser Abhandlung benutzten Atomgewichte sind O = 16, S = 32·07, Cu = 63·3, Br = 79·963, Ag = 107·938. Die Gründe für die Annahme der Basis O = 16 habe ich vor kurzem ausführlich entwickelt in den Chemical News (58,307).

zu 128.3 bestimmt, und zwar wurde zu diesem Zwecke Tellur mittelst Salpetersäure oxydirt und in das Tellurdioxyd übergeführt. Im Jahre 1857 erhielt v. Hauer durch Analyse des Kaliumtellurbromids $Te = 127.9$.

Seit dieser Zeit wurde die Zahl $Te = 128$ allgemein als das wahre Atomgewicht des Tellurs angenommen.

Im periodischen System der Elemente liegt das Tellur in der VI. Gruppe 7. Reihe zwischen Antimon $= 122$ und Jod $= 127$ und Mendelejeff nahm an, dass das wahre Atomgewicht des Tellurs zwischen diesen Zahlen liege und etwa 125 betragen werde:

Sb	Te	J
122	125	127.

Da aber nach den genauen Bestimmungen von J. P. Cooke einerseits und von Stas andererseits dem Antimon und Jod die folgenden Atomgewichte zukommen: Sb $= 119.96$, J $= 126.86$, so sollte das Atomgewicht des Tellurs noch kleiner sein und etwa $123-124$ betragen.

Dieser Umstand veranlasste auch Wills¹ im Jahre 1879 das Atomgewicht des Tellurs von Neuem zu bestimmen. Durch Oxydation des Tellurs mittelst Salpetersäure (I) erhielt Wills $Te = 126.63-129.66$. Oxydation mit Königswasser (II) ergab $Te = 128.09-128.30$. Endlich führte die Analyse des Kaliumtellurbromids (III) zu den Zahlen $Te = 126.39-127.93$. Wills zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass das Tellur nicht zwischen dem Antimon und dem Jod liege, sondern dass es im periodischen System hinter das Jod gestellt werden müsse.

Es sei mir erlaubt, darauf hinzuweisen, dass die für das Atomgewicht des Tellurs nach Wills sich ergebenden Zahlen der Versuchsreihe I (s. oben) um 3.03 Einheiten, der Reihe II um 0.21 und der Reihe III um 1.54 variiren, während die Maximal- und Minimalwerthe aller drei Versuchsreihen eine Differenz von 3.27 Einheiten zeigen, und so dürfte es als etwas gewagt anzusehen sein, aus so wenig übereinstimmenden Versuchen den obigen theoretisch wichtigen Schluss zu ziehen.

¹ Wills, Chem. Soc. Journ. 1879. 704—713.

In Anbetracht des Umstandes, dass in derselben Weise, als die Elemente im periodischen System auf einander folgen, auch ihre Atomgewichte zunehmen, ein Umstand, der es vor Kurzem Basaroff¹ ermöglichte dieseregelmässige Zunahme mathematisch und besonders schön graphisch zur Anschauung zu bringen, habe ich das Atomgewicht des Tellurs einer eingehenden Revision unterzogen. Ich habe gehofft, für dasselbe eine kleinere Zahl als $J = 126.86$ zu erhalten, da in einer ganzen Reihe von Fällen, wenn ein Element zuerst ein in das periodische System nicht passendes Atomgewicht zeigte (oder gezeigt hätte, wäre das System bekannt gewesen) es sich später noch stets herausstellte, dass der Fehler nicht in dem periodischen System, sondern in der ungenauen Bestimmung des Atomgewichtes liegt. Dies gilt von Li, Be, Sc, Ti, V, Co, Ga, Y, Nb, Mo, Ru, In, Sb, Cs, La, Ce, Ta, Os, Ir, Pt, Au, Th und U, also nahezu einem Drittel aller Elemente.

Darstellung des Materials.

Das zu meinen Versuchen dienende Tellur wurde aus Material zweierlei Art dargestellt. Zuerst dienten dazu ungarische Tellurerze: Nagyagit, Sylvanit und Petzit. Die pulverisirten Erze wurden zunächst mit verdünnter und dann mit concentrirter Salzsäure ausgekocht (Berthier) um die meisten werthlosen Beimischungen zu entfernen. Nach Behandlung des Rückstandes mit Königswasser blieb, — neben Gangart — nur Blei- und Silberchlorid ungelöst zurück. Nun wurde nach dem Vorschlage von Stolba² die Lösung mit Wasser verdünnt, um den grössten Theil des Tellurs als tellurige Säure (?) abzuscheiden wobei aber gefunden wurde dass mit dem Tellurigsäurehydrat und Telluroxychlorid bedeutende Mengen fremder Metalle, besonders Kupfer, als basische Tellurite, niederfallen.

Nach Ausfällen des Goldes mittelst Eisenvitriol wurde das Tellur aus der Lösung nach Stolba durch Eisenblech unter Zusatz von Zinnchlorür, gefällt.

Derselbe Chemiker schreibt ferner vor, das durch Eisen gefällte rohe Tellur nach Oxydation mittelst Königswasser, sowie die rohe tellurige Säure durch Kochen mit Natriumcarbonat auf-

¹ Basaroff, Journ. der russ. chem. Gesellschaft 1887. 61—73.

² Stolba, Listy Chemické VI. 216.

zulösen. Dies gelingt aber nur theilweise, weil die anwesenden Schwermetalle, besonders das Kupfer, als basische Tellurite ungelöst bleiben und denselben durch anhaltendes Kochen mit Soda das Tellur nicht mehr entzogen werden kann. Ein Theil des Kupfers geht dagegen in Lösung über, und wenn man nun nach Stolba das Tellur mit Traubenzucker reducirt, so fällt das Kupfer als Oxydul mit dem Tellur nieder. Durch Schmelzen des so gefällten Tellurs mit Salpeter ist es mir nicht gelungen, die das Tellur verunreinigenden Metalle aus demselben zu entfernen.

Da sich also nach obiger Methode das Tellur nicht völlig reinigen lässt, und überdies das Auskochen der Erze mit Salzsäure eine sehr lästige Operation ist, so wurde die Darstellung des Tellurs aus Tellurerzen verlassen.

Das zweite Rohmaterial zur Darstellung des Tellurs bildete ungarisches Rohtellur. Die Schwermetalle der ersten Gruppe durch Schmelzen mit Soda und Schwefel zu entfernen, erwies sich als nicht zweckmässig, weil beim Behandeln der Schmelze mit Wasser beinahe alles Kupfer und der grösste Theil des Bleies als in dem Natriumsulfotellurat lösliche Sulfosalze in Lösung gehen und beim Behandeln der Lösung mit Säuren neben Tellurtrisulfid wieder gefällt werden, eine bisher wenig bekannte Thatsache. Es wurde desshalb zur Darstellung des reinen Tellurs aus käuflichen, sowie aus dem oben bei der Bearbeitung der Tellurerze nach Stolba erhaltenen Rohtellur das folgende Verfahren angewendet.

Das Rohtellur wurde in grossen Kolben mit Salzsäure übergossen und unter allmählichem Zusatz von Salpetersäure oxydirt, bis die ursprüngliche schwarze Farbe des Pulvers verschwunden war. Die erhaltene grünlichweisse Masse wurde nun mehrere Mal mit Salzsäure eingedampft, um die Salpetersäure zu entfernen. Nach Behandeln des Rückstandes mit heisser Salzsäure wird mit salzsäurehaltigem Wasser verdünnt, so dass sich zwar das anwesende Bleichlorid, nicht aber tellurige Säure abscheidet. Es wird vorgeschlagen, das noch in Lösung befindliche Blei durch verdünnte Schwefelsäure auszufällen, aber in dem vorliegenden Falle entstand in der Flüssigkeit, aus der sich das Bleichlorid nach einigen Tagen abgesetzt hatte, durch Schwefelsäure kein Niederschlag.

Nun wurde die salzsaure Lösung zuerst mit gesättigter schwefeliger Säure etwas verdünnt und dann bei 60—70° gasförmige schwefelige Säure eingeleitet. Dabei fällt das Tellur mit einem Theile des in Lösung befindlichen Kupfers und Bleies gemischt nieder, während die übrigen Verunreinigungen in dervon Kupfer dunkelgrüngefärbten Flüssigkeit gelöst bleiben. Nach dem Auswaschen, Filtriren und Trocknen beträgt das Gewicht des so erhaltenen Tellurs ungefähr 53 p. C. des ursprünglichen Rohtellurs.

Um nun das Tellur von den noch beigemengten Metallen und dem etwa darin vorhandenen Selen, (dessen Gegenwart in dem Material nachzuweisen mir übrigens trotz mehrerer Versuche nicht gelungen ist) zu befreien, wurde es in vielen Portionen mit dem fünffachen Gewichte Cyankalium in grossen Rose'schen Porcellantiegeln im Wasserstoffstrome geschmolzen, bis die Masse ruhig floss. Nach dem Erkalten wird die Masse aus dem Tiegel herausgenommen und in einem wohlverschlossenen Gefässe aufgehoben, und, wenn mehrere Kilogramme der Schmelze erhalten wurden, in einem mit Wasser gefüllten und wohlverschlossenen Gefässe unter möglichstem Luftabschlusse gelöst. Die erhaltene Lösung des Tellurkaliums besitzt eine schöne dunkel weinrothe Farbe. In dem übrigens unbedeutenden unlöslichen Rückstande befindet sich ein Gemisch von Telluriden verschiedener Schwermetalle neben etwas durch Einwirkung von Luft ausgeschiedenem Tellur, dessen Menge bei der unumgänglichen Filtration in freier Luft noch zunimmt. Durch die filtrirte Lösung wurde nun in einer geräumigen Flasche mit Hilfe der Wasserluftpumpe Luft hindurchgesogen, wobei sich bei Verwendung grösserer Mengen von Material erst nach tagelangem Durchleiten von Luft alles Tellur im krystallinischen Zustande ausscheidet. In der nun farblos gewordenen stark alkalischen Lösung ist neben etwas oxydirtem Tellur alles Kupfer als Kaliumkupfercyanür vorhanden. Selen konnte darin nicht nachgewiesen werden.

Das filtrirte und gewaschene Tellur wird nach dem Trocknen auf Porcellanschiffchen vertheilt und in einer weiten böhmischen Glasröhre im Wasserstoffstrome bei starker Rothgluth portionweise destillirt. Um das condensirte geschmolzene Tellur zu sammeln, wird das untere Ende der geneigten, mit Drathnetz umwickelten Glasröhre nach aufwärts gebogen. Sollte sich beim

Trocknen des Tellurs etwas davon zu Tellurdioxyd oxydirt haben, so wird das letztere, wie besondere mit reinem Tellurdioxyd angestellte Versuche gezeigt haben, vollständig reducirt. Nach beendeter Operation und Zerschlagen der Röhre findet man in den (an das Glas angeschmolzenen und meistens vernichteten) Porzellanschiffchen einen geringen aus etwas Kohle und den nicht flüchtigen Telluriden der Schwermetalle bestehenden schwarzen Rückstand.

Das destillirte Tellur bildet eine silberglänzende, krystalinische Masse, welche sich in reiner Luft nicht verändert. Der bei der Destillation zugleich gebildete Tellurwasserstoff zersetzt sich zum grössten Theile zu prachtvollen mitunter centimeterlangen Krystallnadeln; doch entweicht aus der Röhre während der Destillation mit dem Wasserstoff stets ein ungemein übelriechendes Gas von höchst giftigen Eigenschaften, welches sich dem Tellurwasserstoff ähnlich verhält.

Das auf diese sehr kostspielige Weise erhaltene Tellur entspricht den bei gegenwärtigem Zustande unseres Wissens an seine Reinheit gestellten Bedingungen, da es sich bei nochmaliger Destillation im Wasserstoffströme ohne Rückstand verflüchtigt und es auch auf andere Weise nicht gelingt, die Gegenwart fremder bekannter Elemente darin nachzuweisen.

Bestimmung des Atomgewichts.

Es war meine Absicht, das Atomgewicht des Tellurs nach möglichst vielen, von einander unabhängigen Methoden zu bestimmen, doch zeigte es sich später, dass die meisten dieser Methoden mit Fehlern behaftet sind. Das Tellur kommt in dieser, sowie auch in manch' anderer Beziehung, wie ich im Laufe dieser Untersuchung zeigen werde, seinem nächsten Atom-analogen, dem Antimon sehr nahe, von dem Berzelius¹ im Jahre 1812 sagte: „Ich habe niemals mit einer Materie, wo es so ausserordentlich schwer gewesen ist constante Resultate zu erhalten, gearbeitet.“

¹ Berzelius, Schweigger's Journal VI. 149.

Die bei dieser Untersuchung verwendeten Reagentien, wie Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure waren aus Platingefässen fractionirt rectificirt, das Wasser durch Destillation mit alkalischem Permanganat unter Kühlung mit einem Platin-kühler gereinigt.

A.) Überführung des Tellurs in das Dioxyd.

Zur Oxydation des Tellurs wurde *a)* Salpetersäure *b)*, Königswasser verwendet.

A. *a)* Oxydation mit Salpetersäure.

Das feingepulverte Tellur wurde im Versuch 1 und 2 im Platintiegel mit verdünnter Salpetersäure behandelt, worin es sich leicht löst. Dabei hielt man den Tiegel mit einem Uhrglas bedeckt, um Verlust durch Verspritzen zu vermeiden. Nach beendeter Reaction wurde der Tiegelinhalt auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, und dann allmählig bis 400° erhitzt, wobei man jedoch bemerkte, dass die letzte Spur von Salpetersäure bei einer Temperatur fortgeht, bei welcher sich ein Theil des festen Tiegelinhaltes auf das den Tiegel bedeckende Uhrglas verflüchtigt.

Versuch 3 wurde in einem vorher mit Königswasser behandelten Kolben aus böhmischem Glase, ausgeführt. Da es aber zuweilen geschieht, dass kleine Mengen von Tellur von Salpetersäure ungelöst bleiben, und die Methode keine constanten Resultate liefert, so wurde dieselbe verlassen.

Versuch Nr.	Tellur <i>g</i>	Tellurdioxyd <i>g</i>	Atomgewicht Te =
1.	1·9509	2·4437	126·7
2.	0·6212	1·1523	127·6
3.	1·2947	1·6267	124·8

A. *b)* Oxydation mit Königswasser.

Gewogene Mengen reinen pulverförmigen Tellurs wurden in einem vorher mit Königswasser anhaltend gekochten Kólbehen

Fig. 1 *a*, mit Salzsäure übergossen und durch allmählichen Zusatz von Salpetersäure oxydirt. Da aber durch die entweichenden Gase bedeutende Mengen von Tellurlösung fortgeführt werden, so wurde der Kolbenhals mit einem in denselben eingeschlifften Kugelapparat *b*, dessen ausgezogenes Ende in ein kleines Becherglas mit Wasser oder Säure tauchte, und in welchem die mitgerissenen Tröpfchen beim Passiren der darin enthaltenen Flüssigkeit sich condensirten, verschlossen. Die übrige Einrichtung dieses einfachen Apparates, welcher im Laufe dieser Untersuchung wiederholt angewendet wurde, wenn es sich darum handelte, gewogene Mengen von Substanzen, bei deren Lösung mit den entweichenden Gasen etwas fortgeführt werden könnte, ohne Verlust aufzulösen, ist aus der Zeichnung Fig. 1 verständlich.

Da beim Eindampfen der Lösung des Tellurs in Königswasser etwas Tellurtetrachlorid sich verflüchtigt, ein Umstand, der von Wills ausser Acht gelassen wurde, und ausserdem Spuren organischer Substanzen aus der Luft in das Tellurdioxyd gelangen, wodurch das letztere bei starkem Erhitzen reducirt werden könnte, so wurde das die Tellurlösung enthaltende Kölbchen Fig. 2 *a*, in ein Luftbad *b* über dessen Boden sich ein Schirm von Asbestpappe *c* befand, gestellt, mit einem luftdicht eingeschlifften Aufsatz einer Drechsel'schen Waschflasche *d* verschlossen, und in einem Strome darüber gesogener reiner Luft eingedampft. Die einströmende Luft passirte Kalilauge *e*, eine lange Schicht von Baumwolle *f*, ein Gefäss mit Schwefelsäurebimstein *g* und trat in das Kölbchen durch eine zum Glühen gebrachtes Platin enthaltende Röhre *h* warm und trocken ein. Die einzelnen Theile des ziemlich complicirten Apparates waren unter völliger Vermeidung von Kork oder Kautschuk durch luftdichte Schliffe oder durch Anschmelzen mit einander verbunden. Die ausströmenden Dämpfe wurden in einem gekühlten Will-Varentrapp'schen Kugelapparat *i* und einer, etwas Wasser enthaltenden Waschflasche *k* condensirt, und man fand darin immer mehrere Milligramme Tellur vor. Wurde nun dieser Theil der Tellurlösung unter Zusatz von Schwefelsäure eingedampft, so fand keine Verflüchtigung von Tellur statt und man konnte dieses Tellur in das sub *B* und *C* beschriebene basische Sulfat überführen und als solches wägen.

Der durch Vernachlässigung dieses verflüchtigten Antheiles verursachte Fehler ergibt das Atomgewicht um 1·2 Einheiten höher!

Nach Verjagen des Königswassers wurde der Inhalt des Kolbens ebenfalls in einem Strome reiner Luft bei etwa 110° wiederholt mit Salpetersäure eingedampft und schliesslich bis zu einer Temperatur erhitzt, bei welcher Tellursäure in Tellurdioxyd übergeht. Ich fand jedoch, dass bei etwa 450° etwas Tellur als weisser Dampf sich zu verflüchtigen beginnt, und dass das im Kolben hinterbleibende „Tellurdioxyd“ beim Auflösen in Salzsäure einen geringen, selbst beim Kochen darin unlöslichen Rückstand hinterlässt.

Versuch Nr.	Tellur <i>g</i>	Tellurdioxyd <i>g</i>	Atomgewicht Te =
4.	2·3092	2·9001	125·0
5.	2·8153	3·5332	125·5
6.	4·0176	5·0347	126·4
7.	3·1613	3·9685	125·3
8.	0·8399	1·0526	126·4

D. Überführung des Tellurs in das basische Sulfat.

Nachdem es Marignac¹ gelungen ist, durch Überführen des Wismuthoxyds in das Sulfat das Atomgewicht des Wismuths zu bestimmen, versuchte ich dieselbe Methode auf das Tellur anzuwenden.

Zu diesem Zwecke wurde Tellurdioxyd in Salzsäure gelöst und auf je zwei Moleküle mit etwas mehr als einem Molekül destillirter Schwefelsäure versetzt. Beim Eindampfen und Verjagen der überschüssigen Schwefelsäure (bei etwa 400°) bleiben glänzende Krystalle des Salzes Te_2O_4 , SO_3 oder Te_2SO_7 zurück. Es ist auffallend, dass man bei der Ausführung der Operation in Platintiegeln ziemlich constante Resultate erhält (vergl. Versuch 9, 10, 11) während man in Glas- und Porzellangefässen aus dem basischen Sulfat die im Überschuss zugesetzte Schwefelsäure nicht

¹ Marignac, Arch. Sc. Phys. Nat. (3) 10. Separatabdruck, S. 6.

verjagen kann, ohne dass sich dabei ein Theil des Sulfats zersetzt, wodurch die Resultate zu hoch werden (Versuch 12 und 13).

Versuch Nr.	Tellurdioxyd <i>g</i>	Tellursulfat <i>g</i>	Atomgewicht Te =
9.	2·4437	3·0570	127·5
10.	1·0526	1·3202	125·5
11.	1·1523	1·4461	125·0
12.	5·0239	6·2182	136·4
13.	2·9818	3·7197	129·4

C. Überführung des Tellurs in das basische Sulfat.

Das Tellur wurde zunächst in das Dioxyd und das letztere, wie oben, in das Sulfat umgewandelt. Die Versuche 14—19 wurden im Platintiegel, der Versuch 20 im Glaskölbchen ausgeführt. Die Methode wurde verlassen, weil es, trotz aller Vorsicht nicht gelungen ist constante Resultate zu erhalten.

Versuch Nr.	Tellur <i>g</i>	Tellursulfat <i>g</i>	Atomgewicht Te =
14.	1·9509	3·0570	127·1
15.	0·9212	1·4461	126·4
16.	0·8399	1·3202	125·9
17.	0·5836	0·9166	126·2
18.	0·5243	0·8261	125·1
19.	1·5464	2·4405	124·6
20.	5·1674	8·0271	130·0

Von den 20 bisher ausgeführten Versuchen hatten volle 14 für das Atomgewicht des Tellurs eine Zahl ergeben, welche kleiner ist als das Atomgewicht des Jods, indem annähernd $Te = 125$ gefunden wurde. Drei Zahlen (129—136) treten als offenbar zu hoch aus der Versuchsreihe heraus, und nur drei Versuche ergeben Zahlen $Te = 127·6$, $127·5$ und $127·1$, welche aber noch kleiner sind als die bisher giltige Zahl $Te = 128$. Ich versuchte noch andere Methoden anzuwenden, um die Frage zu entscheiden, ob das wahre Atomgewicht des Tellurs wirklich kleiner sei als das des Jods, wie man anzunehmen berechtigt wäre, ohne die auffallenden Unterschiede der sonst fehlerfrei scheinenden Methoden zu berücksichtigen.

D. Synthese des Tellursilbers.

Die Analogie zwischen Tellur und Schwefel, welche beide derselben natürlichen Gruppe angehören, lies erwarten, dass es gelingen würde, die Synthese des Tellursilbers in derselben Weise auszuführen, wie man durch Überleiten von Schwefeldampf über metallisches Silber Schwefelsilber erhält.

Zu diesem Zwecke wurde chemisch reines Silber (Darstellung s. unten) in ein gewogenes Schiffchen gebracht und in einer Porzellanröhre bei starker Rothgluth Tellurdampf darüber geleitet, welcher durch Erhitzen eines zweiten in demselben Rohr vor dem Silber befindlichen und Tellur enthaltenden Schiffchens generirt wurde. Über beide Schiffchen wurde Kohlensäure geleitet. Dieselbe wurde bereitet aus Marmor, welcher vorher durch längeres Evacuiren unter Wasser von mechanisch eingeschlossener Luft befreit wurde, und aus verdünnter Salzsäure. Das dem Kipp'schen Apparat entströmende Gas wurde zuerst durch eine lange, schief geneigte, mit einem dünnen Brei von Natriumcarbonat getränkte Glasperlen enthaltende Röhre, dann über eine Schicht von erhitztem Natriumcarbonat und endlich, um die letzte Spur von Salzsäure sowie den Sauerstoff zu entziehen, über erhitzten feinen Silberdraht (Tressensilber) und Kupferdrathnetz geleitet. Nach dem Trocknen strich die Kohlensäure über Tellur und mit dessen Dampf beladen über das Silber. Nach dem Erkalten der Röhre fand man das ursprüngliche Silber in eine glänzende geschmolzene, krystallinische Masse von Tellursilber Ag_2Te verwandelt.

Vers. 21. 1·1434 g Silber lieferten 1·8019 g Tellursilber (enthaltend 0·6585 Te). Daraus $\text{Te} = 124\cdot3$.

Da hier möglicherweise ein Theil des Silbers der Wirkung von Tellurdampf entzogen blieb, so wurde eine neue Portion Silber mit einer überschüssigen Menge von pulverförmigem Tellur gemischt und im Kohlensäurestrom zuerst geschmolzen, dann stark geglüht. Es wurde gefunden, dass bei der Hitze eines gewöhnlichen Verbrennungsofens das erhaltene Tellursilber desto weniger spröde und desto schwerer schmelzbar ist, je mehr seine Zusammensetzung der Formel Ag_2Te sich nähert und beim Erreichen dieser Zusammensetzung schmilzt die Masse nicht mehr.

Versuch 22. 0·5382 g Silber lieferten:

	Dauer des Glühens in Stunden	Tellursilber g	Atomgewicht Te =
a)	4	0·8607	129·5
b)	7	0·8589	128·6
c)	15	0·8560	127·5

Um das im Inneren der geschmolzenen Masse etwa noch eingeschlossene überschüssige Tellur zu entfernen, wurde das Tellursilber zerrieben und durch weitere fünf Stunden geglüht. Es kam nicht mehr zum Schmelzen und sein Gewicht betrug 0·8513 g, woraus $Te = 125·6$.

Versuch 23. 1·0796 g Silber wurde mit überschüssigem Tellur gemischt und in derselben Weise zur Rothgluth erhitzt. Nach drei Stunden erhielt man 1·8906 g Tellursilber, nach elf Stunden 1·7194 g. Beim Glühen im Wasserstoffströme geht keine Reduction vor sich, sondern es resultirte 1·7187 g Tellursilber, woraus $Te = 127·8$.

Versuch 24. Das Glühen wurde im Fletcher'schen mit oder ohne Gebläse betriebbaren Röhrenofen (Tube Furnace), in welchem man eine Porzellanröhre leicht und schnell zur starken Gelbgluth erhitzen kann, vorgenommen. So hoch darf jedoch die Temperatur nicht gesteigert werden, weil sonst das Porzellan-schiffchen mit der Porzellanröhre zu einer festen Masse zusammenschmilzt. Das Silber und Tellur enthaltende Schiffchen wurde eine halbe Stunde zur Rothgluth, dann nur zehn Minuten etwas unter volle Gelbgluth erhitzt.

0·4917 g Silber lieferten 0·7835 g Tellursilber, woraus $Te = 128·1$.

Aus diesen Versuchen sieht man, dass das Verjagen des überschüssigen Tellurs aus dem Silberpolytellurid bei einem Punkte beinahe aufhört, bei welchem die Verbindung auf zwei Atome Silber 127·5 bis 128·1 Tellur enthält. Vergrössert man jedoch die Oberfläche des Tellursilbers durch Zerreiben, so wird nach und nach das Tellursilber unter Verflüchtigung des Tellurs dissociirt.

Die partielle Synthese des Tellursilbers eignet sich aus diesem Grunde nicht zur genauen Atomgewichtsbestimmung des Tellurs.

E. Synthese des Tellurkupfers.

Das Kupfer verbindet sich mit Tellur noch viel begieriger als das Silber, so dass die, wie oben dargestellte, der Zusammensetzung Cu_2Te sich nähernde Verbindung beim Überleiten von frischem Tellurdampf bei Rothgluth an Gewicht zunimmt, und zwar geht diese Absorption viel besser im Wasserstoff, als im Kohlensäurestromen vor sich.

Das zu den Versuchen nöthige Kupfer wurde nach Hampe¹ durch Elektrolyse einer Kupferlösung, aus der die übrigen Verunreinigungen durch partielle Fällung mit Kalihydrat entfernt waren u. s. w. dargestellt. Vor dem Versuche wurde das Kupfer im Wasserstoff geglüht und im Kohlensäurestromen erkalten gelassen.

Da das Tellurkupfer überschüssiges Tellur, womit das Kupfer interessante höhere Telluride (Verbindungen und Legirungen) bildet viel schwieriger verliert als das Tellursilber, so musste das Glühen im Kohlensäurestromen bei voller Gelbgluth des Fletcher'schen Gebläse-Röhrenofens vorgenommen werden. Um aber ein Zusammenschmelzen des Porzellanschiffchens mit der Porcellanröhre zu verhindern, wurde zunächst der Boden der Porcellanröhre mit durch Säuren gereinigten Seesand (Calaisand) bedeckt, dann das Kupfer enthaltende kleinere Porzellanschiffchen in ein bis an den Rand mit Calaisand gefülltes grösseres Schiffchen gelegt und beide Schiffchen auf die Sandunterlage des Porcellanrohrs geschoben. Nun wurde das Kupfer im Kohlensäurestromen zur Rothgluth erhitzt, dann durch Erhitzen eines dahinter liegenden, Tellur enthaltenden Schiffchens Tellurdampf darüber geleitet, und endlich die Hitze auf bestimmte Zeit zur vollen Gelbgluth gesteigert. Das Schiffchen mit Tellurkupfer wurde gewogen und von neuem geglüht.

Von den zahlreichen, bei verschiedener Temperatur ausgeführten Versuchen führe ich nur einen als Beispiel an.

Versuch 25. Das Glühen wurde zur vollen Gelbgluth gesteigert. Man sieht aus der folgenden Zusammenstellung, dass die in einer Minute stattfindende Gewichtsabnahme desto geringer

¹ Hampe, Zeitschr. anal. Chem. 1874. 352.

ist, je mehr sich die Zusammensetzung der Formel $\text{Cu}_2 \text{Te}$ nähert. Aus 0·5033 *g* Kupfer wurde erhalten:

Dauer des Erhitzens zur Gelbgluth	Tellurkupfer <i>g</i>	Verlust an Te per Minute	Atomgewicht Te =
a) 5 Minuten	1·3136	—	—
b) 15 „	1·0533	0·0078	—
c) 25 „	1·0207	0·0033	130·2
d) 30 „	1·0108	0·0020	127·7
e) 35 „	1·0044	0·0013	126·1

Das im Kohlensäurestrome dargestellte und geschmolzene, Tellurkupfer stellt eine schön fahlblaue, krystallinische Masse dar, welche im Versuche *e* an der Oberfläche blässig erschien, ein Beweis, dass der Verbindung $\text{Cu}_2 \text{Te}$ bereits etwas freies Kupfer beigemischt war.

Wird das Tellurkupfer durch anhaltendes Erhitzen des Gemisches zur Rothgluth im Wasserstoffstrome dargestellt, so besteht es aus kleinen stahlglänzenden Rhomboëdern.

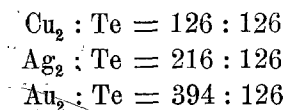
F. Synthese des Tellurgoldes.

Gold legirt sich ebenfalls von dem Verhältnisse $\text{Au}_2 : \text{Te}$ angefangen mit steigenden Mengen von Tellur in allen Proportionen. Beim Erhitzen der Legirungen zur Rothgluth im Kohlensäurestrome entweicht das Tellur rasch über jenes Verhältniss hinaus, ohne dass sich dann eine gleichförmige Legirung bildet, sondern man findet im Schiffchen ein Gemisch von silberglänzendem Tellurgold $\text{Au}_2 \text{Te}$ neben freiem Golde.

Die übrigen von mir erhaltenen Resultate haben für die vorliegende Arbeit keine Bedeutung; sie zeigen nur, dass aus den Synthesen des Tellurgoldes das Atomgewicht des Tellurs nicht abgeleitet werden kann.

Alle hier kurz erwähnten metallischen Telluride bilden interessante Übergänge von Legirungen zu Verbindungen nach festen Verhältnissen und ich möchte, wenn es möglich ist, dieselben später eingehender untersuchen.

Diese Synthesen bestätigen ferner den von Beketoff¹ in den Jahren 1859 und 1865 ausgesprochenen Grundsatz, dass die Affinität von zwei sonst heterogenen Elementen zueinander desto grösser ist, je mehr die in Verbindung tretenden Gewichtsmengen (Massen) einander gleich sind. Die Affinität zum Tellur nimmt in der folgenden Reihe mit steigenden Atomgewicht des Metalls ab:



und zugleich sehen wir, dass diejenige Verbindung auch in der Hitze am beständigsten ist, bei welcher die Gewichte der sich verbindenden Körper am annäherndsten gleich sind.

G. Analyse des Tellurdioxyds.

Pettersson und Ekman² bestimmten das Atomgewicht des Selen durch Reduction des Selendioxyds in chlorwasserstoffsaurer Lösung mit schwefliger Säure und Wägen des erhaltenen Selen. Ich versuchte auf dieselbe Weise das Atomgewicht des Tellurs zu bestimmen.

Zur Darstellung von reinem Tellurdioxyd wurde reines destillirtes Tellur in Königswasser gelöst, die Lösung mehrere Mal mit destillirter Salpetersäure eingedampft und die erhaltene tellurige Säure in kleinen Portionen im Platintiegel geschmolzen. Nach kurzem Schmelzen erhält man das Tellurdioxyd als milchweisse spröde, krystallinische Masse, welche aber durch Aufnahme von Spuren Platin gelb bis bräunlichgelb wird, wenn das Schmelzen etwas länger fortgesetzt wird.

Das Auflösen gewogener Mengen des gepulverten Dioxyds in Salzsäure geschah, um einen Verlust durch Verflüchtigung des gebildeten Chlortellurs zu verhindern, in dem in Figur 1 abgebildeten Glasapparate. Die erhaltene gelbe Lösung wurde in

¹ Beketoff. Untersuchungen über die Erscheinungen der Verdrängung, Charkoff 1865 (russisch).

² Pettersson und Ekman. Nova Acta. Reg. Soc. Upsal. III. Separatabdruck.

dem Kölbchen mit gesättigter schwefeliger Säure versetzt, wobei sich das Tellur oft in so feinvertheiltem Zustande ausscheidet, dass die Flüssigkeit im durchfallenden Lichte dunkel-grünlich-blau, blau oder violett erscheint.¹ In die auf 60—70° erhitzte Flüssigkeit wurde dann noch längere Zeit schwefelige Säure eingeleitet, wobei sich freies Tellur zu Klumpen zusammenballt ausscheidet.

Der Inhalt des Kölbchens wurde nun noch einige Zeit gelinde erwärmt, um die Reduction vollständig zu machen und nach dem Erkalten in demselben Kölbchen durch Decantation zuerst mit schwefeligsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser sechs- bis achtmal gewaschen und die decantirte Flüssigkeit in einem Becherglase aufgehoben und später filtrirt. Durch wiederholte Versuche fand ich, dass dieses feinvertheilte Tellur sich schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, so dass ein kleiner Theil durch Berührung mit der zuerst sauren Waschflüssigkeit aufgelöst wird. Die eingedampfte Waschflüssigkeit liefert beim Behandeln mit schwefeliger Säure immer einige Milligramme Tellur.

Diese Neigung des feinvertheilten Tellurs zur Oxydation ist so gross, dass beim Übergießen desselben mit Salzsäure schon nach kurzem Stehen an der Luft bedeutende Mengen als Tellurtetrachlorid in Lösung gehen, während das Tellur an und für sich in Salzsäure unlöslich ist. Noch begieriger wird der Sauerstoff bei 100° absorbirt, wie folgender Versuch zeigt.

Versuch 26. 3·8745 g Tellurdioxyd lieferten auf obige Weise reducirt und auf gewöhnlichem Filter durch zwei Stunden bei 110° getrocknet:

a) 3·1245 g = 80·63 % Tellur (die Theorie verlangt 79·95) vergl. H.

b) 3·1279 g = 80·71% Te nach weiteren sechs Stunden und

c) 3·1396 g = 81·01% Te nach weiteren sechs Stunden.

Die Gewichtszunahme des Tellurs beim Trocknen in luftverdünntem Raume ist ebenfalls bedeutend und der einmal gebundene Sauerstoff lässt sich erst beim Erhitzen des Tellurs

¹ Ich habe keine Angabe über die Farbe dünner Schichten von Tellur finden können. Das Selen ist unter gleichen Bedingungen prachtvoll blau durchscheinend.

im Wasserstoffstrome zum Schmelzen entfernen, das heisst bei einer Temperatur, bei welcher das Tellur zu verdampfen beginnt.

Auch das im Kohlensäurestrome getrocknete Tellur gab beim Schmelzen im Wasserstoffstrome deutliche Wassertropfen, zum Beweis, dass es sich beim Auswaschen oberflächlich oxydirt hatte. Aus diesem Grunde war es nothwendig, das Tellur möglichst schnell auszuwaschen und zu filtriren. Da aber das feinvertheilte Tellur durch Glaswolle, Asbest, ja selbst künstlichen Bimstein hindurchgeht, das Arbeiten mit gewogenen Papierfiltern aber keine genauen Resultate liefern kann und ausserdem dabei das Tellur mit der Luft in Berührung gelangt, so wendete ich die Methode der „verkehrten Filtration“ (reversed filtration) an.

Ich gebe hier eine kurze Beschreibung des von Munroe¹ herrührenden und von J. P. Cooke² und Thorpe³ ausgebildeten Verfahrens mit einigen Modificationen, um die Aufmerksamkeit meiner österreichischen Fachgenossen auf dieses praktische, bei uns unbekanntes Verfahren, welches einen willkommenen Ersatz für das Arbeiten mit gewogenen Filtern bildet, zu lenken.

Über die verkehrte Filtration.

Man braucht dazu eine „Rose“ aus Platin von der in Figur 3 abgebildeten Grösse,⁴ deren flacher, polirter Boden von $\frac{15}{16}$ englischer Zoll = 2.4 cm Durchmesser eine Anzahl runder 0.5 mm grosser Löcher besitzt. Man schneidet mit Hilfe einer Kupferschablone und einer sehr scharfen Scheere aus nicht zu dünnem mit Salzsäure ausgelaugtem schwedischem Filtrirpapier runde Scheiben, die ein wenig kleiner sind als der Boden der Rose. Nachdem man diese Filterchen im Porzellantiegel bei 100° getrocknet und gewogen,⁵ legt man sie auf die Rose und befeuchtet

¹ Munroe, Am. Journ. of Science, May 1872.

² Cooke, Proc. Amer. Academy. Vol. XII. Separatabdruck, S. 129.

³ Thorpe, Chem. Soc. Journ. 1885, p. 123.

⁴ Von der Firma Johnson, Matthey & Co. in London für 13 bis 15 Shillings zu beziehen.

⁵ Das Gewicht der Filterchen beträgt 0.017—0.020 g und ändert sich bei der Wägung praktisch nicht. Man kann eine grössere Menge der mit Bleistiftzahlen bezeichneten Filterchen auf einmal trocknen und nach der Wägung vorrätzig halten.

sie mit Wasser, so dass sie an der durchlöcherten Fläche festhaften und alle Öffnungen bedecken.

Die Rose Fig. 4 *a* wird mit Hilfe eines Stückchens engen Kautschukschlauches *b* an das ausgezogene bis auf ihren Boden reichende Glasrohr *c* befestigt, so dass das Papierfilter horizontal zu liegen kommt und die Rose leicht abgenommen werden kann. Das andere Ende des Glasrohres *c* mündet in das unter einer Glasglocke *d* befindliche Becherglas *e*, in welches durch Evacuiren der Glocke mittelst der Wasserluftpumpe die Flüssigkeit ohne Verlust filtrirt werden kann. Man giesst die zu filtrirende Flüssigkeit in einen etwa 50 *cm*³ fassenden Porzellantiegel *f*, der sich im oberen abnehmbaren Theile *g* des mit Zahn und Trieb versehenen Gestelles¹ *h* befindet. Man richtet die Dimensionen der Glasröhre *c* so ein, dass bei tiefstem Stande des Tiegels die Rose über demselben schwebt, während bei der Filtration durch Heben des Tiegels die Rose mit dem Filter bis an den Boden des Tiegels angedrückt werden kann.

Bei der Operation selbst bringt man die von einem Niederschlage decantirte Flüssigkeit, oder, wenn die Menge des Niederschlages gering ist, die ganze Flüssigkeit sammt dem Niederschlage in den Tiegel und hält durch Heben des Tiegels die Rose und das Filter mit der Oberfläche des Tiegelinhaltes in Berührung, wobei die filtrirte Flüssigkeit in das in der evacuirten Glocke befindliche Becherglas gelangt. Nach völligem Auswaschen des Niederschlages wird die Rose mit dem Filter an den Boden des Tiegels gedrückt und der so beinahe trockengesaugte Niederschlag sammt Rose, Filter und Tiegel nach dem Trocknen am besten gegen einen gleichen Tiegel als Tara gewogen. Auf diese Weise lassen sich z. B. bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen noch Milligramme Arsensulfid rasch und genau bestimmen.

Nun wurde die vom Tellur decantirte Waschflüssigkeit mit Hilfe der „Platinrose“ abgesogen, das Tellur im Tiegel mit Alkohol gewaschen, der Tiegel sofort in ein Luftbad gebracht und das Tellur im Wasserstoffstrome getrocknet.

¹ Mir wurde dieses Gestell in ausgezeichneter Ausführung von der Firma Jos. & Jan. Frič, Prag N, geliefert.

Die so ausgearbeitete Methode liess auf Erfolg hoffen, doch stellte sich wieder ein anderer Übelstand ein, der darin bestand, dass das Tellur beim Fällen etwas Schwefelsäure, ja selbst Salzsäure, wahrscheinlich als Tellurdichlorid, mit sich niederreisst, von denen es sich auch durch lange fortgesetztes Waschen nicht befreien lässt, und welche erst beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf etwa 300°, zum grössten Theile aber kaum vollständig, entweichen.

So modificirt, erlaubt die Methode eine ziemlich genaue Bestimmung des Tellurs auszuführen, wie folgender Versuch zeigt.

Versuch 27. 2·5489 *g* Tellurdioxyd lieferten nach der Reduction mit schwefeliger Säure und Trocknen im Wasserstoffstrome in dem zur Fällung dienenden Kolben bei 130°: *a*) 2·0389 *g* Tellur, während aus dem Filtrate noch *b*) 0·0047 *g* Tellur erhalten wurden. Das Tellur (*a*) wurde nun in dem mit eingeschlifienem Drechsel'schen Aufsatz versehenen Kölbchen im Wasserstoffstrome auf 300° erhitzt, wobei die entweichenden saueren Dämpfe eine Silberlösung weiss fällten, ein Beweis, dass Salzsäure aber kein Tellurwasserstoff entweicht. Die Gewichtsabnahme betrug 0·0062 *g*. Das Gesamtgewicht des Tellurs beträgt daher 2·0374 *g*.

Daraus ergibt sich das Atomgewicht des Tellurs zu $\text{Te} = 127\cdot5$ und die Zusammensetzung des Tellurdioxyds zu:

Tellur	79·93
Sauerstoff	20·07
	100·00

H. Analyse des Tellurtetrabromids.

Von den bisher angeführten Methoden eignet sich vielleicht nur die zuletzt beschriebene einigermaßen zur genauen Bestimmung des Atomgewichtes des Tellurs. Ich habe versucht, zu diesem Zwecke die Analyse des Tellurtetrabromids zu verwenden, weil die ponderale, besonders aber die volumetrische Bestimmung des gebundenen Broms nach Stas¹ bei richtiger Ausführung, die bei weitem genaueste aller quantitativen Methoden vorstellt,

¹ Stas, siehe besonders: Mémoires de l'Académie Royale de Belgique I. 43 (2), p. 1—105.

während die Bestimmung des Chlors als Chlorsilber, wegen der bedeutenden Löslichkeit des letzteren in Wasser, wie Stas¹ in seiner classischen Abhandlung: „Recherches de Statique Chimique“ zeigte, mit sehr schwer ausgleichenden Fehlern behaftet ist. Es geht ferner aus den mustergiltigen Untersuchungen von Cooke² über das Antimon und von Mallet³ über das Aluminium hervor, dass das Bromid, wegen der absoluten Unlöslichkeit des Bromsilbers in Wasser und in verdünnten Säuren die geeignetste Verbindung zur Bestimmung des Atomgewichtes ist, und in der That zeigen die im periodischen System benachbarten Elemente Antimon und Tellur auch in dieser Beziehung die grösste Analogie.

Über das Brom.

Reines Brom bereitete ich auf zweierlei Weise.

A. Käufliches Brom wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und dann in einer concentrirten Auflösung von Bromcalcium gelöst. Das letztere bereitete ich nach Stas aus Calciumhydroxyd, Ammoniak und Brom, Eindampfen des mit etwas überschüssigem Calciumhydroxyd versetzten Productes zur Trockne und Filtration des gelösten Rückstandes. Die concentrirte Lösung des Calciumpolybromids wurde mit viel Wasser verdünnt und das gefällte von Chlor befreite Brom nach Abscheiden mit Hilfe eines Scheidetrichters mit Calciumbromid und -Oxyd getrocknet. Die letzte Spur von Wasser wurde durch wiederholtes Schütteln mit in einem Luftströme sublimirtem Phosphorperoxyd entzogen und schliesslich das trockene Brom in einem mit luftdichten Schläffen versehenen Glasapparate im Kohlensäureströme (um die sonst unvermeidliche Condensation der Luftfeuchtigkeit an den eiskalten Theilen im Innern des Apparates zu verhindern) destillirt.

Beim Übersättigen eines Theiles von diesem Brom mit Kalilauge zeigte sich ein aromatischer Geruch, offenbar von einer

¹ Stas, Ann. chim. phys. (4) 25. 22—94. (5) 3. 145—188 und 289—327.

² Cooke, Proceedings of the American Academy XIII. 1—71, XV. 251—255, XVII. 13—22 (Separatabdrücke).

³ Mallet, Phil. Trans. 1880. Apr. 22. Chemical News. 45. 256, 268, 281. 46. 15, 27, 41.

Spur in dem Brom ursprünglich vorhandenen Kohlenstoffbromids (Bromoform?) herrührend. Dieser geringe Gehalt an organischem Bromid erwies sich für meine Zwecke als gleichgiltig.

Dieses Brom bezeichne ich weiter als „Brom A“.

B. Käufliches reinstes Bromkalium (von Gehe) wurde durch Chromsäure unvollständig zersetzt. Das folgende Verhältniss erwies sich als das günstigste: 150 *g* pulverisirtes Kaliumdichromat wurden in 600 *g* reiner concentrirter Schwefelsäure eingetragen und der heisse Brei mit 500 *g* Wasser versetzt. Dann werden 350 *g* Bromkalium in 500 *g* warmem Wasser gelöst und in eine geräumige Retorte gebracht. Der Hals der Retorte ist in den Kühler luftdicht eingeschliffen. Dann wird vorsichtig das etwas erkaltete Chromsäuregemisch in die Retorte eingetragen und die Gefässe werden mit noch etwa 500 *g* Wasser nachgespült. Die Destillation muss aus der ganz in Wasser von 65° getauchten Retorte vorgenommen werden, da bei jeder anderen Art des Erhitzens das Brom explosionsartig in Dampf verwandelt wird. Das überdestillirende Brom wurde in Wasser aufgefangen und mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute beträgt 210 *g* statt der theoretisch berechneten 235 · 1 *g*.

Das gewaschene Brom wurde, um es von den darin etwa noch vorhandenen letzten Spuren von Chlor und Jod zu befreien, nach einer von Stas¹ herrührenden, leider aber wenig bekannten (und nirgends citirten) Vorschrift über ein Gemisch von 300 *g* Wasser, 250 *g* Bromkalium und 25 *g* körniges Zinkoxyd (durch Erhitzen des reinsten basischen Nitrats zur Weissgluth dargestellt) rectificirt. Dasselbe Gemisch kann zur Rectification von zwei Portionen Brom von je 400 *g* Gewicht benutzt werden. Das von Wasser getrennte Brom wurde zuletzt durch wochenlanges Schütteln mit Bromcalcium und Calciumoxyd entwässert und die letzte Spur von Wasser durch Baryumoxyd entzogen. Schliesslich wurde es aus dem oben beschriebenen Glasapparat destillirt.

Leider enthält auch das auf diese Weise dargestellte Brom Spuren eines Kohlenwasserstoffbromids, welches sich aus den unvermeidlichen Theilchen von Staub oder Papierfasern gebildet hat. Wie muss man die peinliche Sorgfalt von Stas bewundern,

¹ Stas, l. c. S. 19.

dem es gelungen ist, ein von Bromoform ganz freies reines Brom darzustellen!

Dieses Brom siedete bei 63° und ich bezeichne es als „Brom *B*“.

Darstellung des Tellurtetrabromids.

Zur Darstellung des Tellurtetrabromids diente eine (Sublimations-)Röhre von bestem böhmischen Glas, welche an einem Ende zugeschmolzen, am anderen mit einem konisch erweiterten Schliff versehen war. In diesen Schliff passte ganz luftdicht einerseits ein Drechsel'scher Aufsatz, anderseits eine am anderen Ende etwas verengte Glasröhre von gleichem Kaliber.

Die Sublimationsröhre wurde in kaltes Wasser senkrecht getaucht, mit dem Vielfachen der theoretisch nöthigen Menge von Brom beschickt und nun das feingepulverte, über Phosphor-pentoxyd getrocknete reine Tellur in kleinen Portionen eingetragen, so lange sich noch energische Reaction durch Zischen kundgab. Dabei wurde die Röhre von Zeit zu Zeit geschüttelt. Endlich resultirte ein dünner, von überschüssigem Brom dunkelorange gefärbter Brei. Um nun den grossen Überschuss von Brom zu verjagen, wurde die Röhre in heisses Wasser getaucht und mittelst des erwähnten, luftdicht eingeschliffenen Aufsatzes absolut trockene Kohlensäure durch das Rohr geleitet. Nach Verjagen des Broms hinterbleibt das Tellurtetrabromid TeBr_4 als prachtvoll gelbe lockere Masse. Die letzte Spur von Brom wurde durch gelindes Erhitzen im Vacuum entfernt.

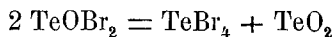
Beim Auflösen des Productes in Salzsäure oder Weinsäure zeigte es sich, dass etwas freies Tellur zurückbleibt, welches in Folge von Einhüllen in das gebildete Tetrabromid der Einwirkung von Brom entging. Beim Erhitzen des Tetrabromids auf höhere Temperatur entsteht aus diesem und dem eingehüllten Tellur das Tellurdibromid: $\text{TeBr}_4 + \text{Te} = 2 \text{TeBr}_2$.

Das Tetrabromid selbst kann unter gewöhnlichem Luftdruck nicht geschmolzen oder destillirt werden, ohne sich zum Theil in das Dibromid und in freies Brom zu zersetzen. Um das Dibromid zu entfernen und das Tetrabromid in reinem, zur Analyse geeigneten Zustande zu erhalten, verfuhr ich nach vielen vergeblichen Versuchen wie folgt.

Die das gelbe, voluminöse mit, etwas freiem Tellur gemengte Tetrabromid enthaltende Glasröhre, Fig 5 *a*, wurde mittelst der luftdicht eingeschlifften Glasröhre *b* mit einer guten Wasserluftpumpe verbunden. Zwischen der Pumpe und der Röhre befand sich, um die Feuchtigkeit auszuschliessen, eine an *b* angeschmolzene mit Schwefelsäure und Bimstein gefüllte U-Röhre *c*. Die Glasröhre mit dem Bromid wurde zu etwa drei Viertel (des unteren Theiles) in ein aus Asbestpappe und Platindrath hergestelltes, oben mit einer Glimmerplatte *dd* verschliessbares Luftbad *ee*, nebst einem Thermometer *f* horizontal eingesenkt. Nun wurde die Röhre evacuirt und das Luftbad auf 200° erhitzt. Bei dieser Temperatur lässt sich das Tetrabromid von dem Dibromid durch fractionirte Sublimation trennen, da sich das letztere vollständig verflüchtigt, das erstere aber im Rohr zurückbleibt.

Durch vorsichtiges Erhitzen des ausserhalb des Luftbades liegenden Theiles der Röhre lässt sich nun das Dibromid bis über den Schliff des Versuchsrohres hinaus in das mit der Pumpe verbundene kürzere Rohr *b* sublimiren, so dass nun das Versuchsrohr bloss das Tetrabromid enthält.

Um mich zu überzeugen, dass das Tetrabromid rein ist, erhitze ich das Luftbad nun bis über 300°, wobei das Tetrabromid in den kälteren Theil der Röhre sublimirt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Wäre es mit einer Spur von Oxybromid TeOBr_2 verunreinigt, so würde sich dasselbe nach der Gleichung:



zersetzen und unter Zurücklassen von feinen Klümpchen von Tellurdioxyd das Tetrabromid verflüchtigen. Besondere, mit theilweise oxydirtem Tellur angestellte Versuche zeigten, dass sich auf diese Weise noch 0·09% Sauerstoff im Tetrabromid erkennen lassen.

Das Tetrabromid sublimirt in feuerrothen krystallinischen Krusten von ungewöhnlicher Pracht, welche beim Erkalten schön orange werden. Die Krusten sind sehr compact und lassen sich von der Glasröhre leicht ablösen. Bei sehr langsamer Sublimation bilden sich schöne dunkelgelbe deutlich ausgebildete Säulen von unbekannter Krystallform.

Das Einwägen zur Analyse geschah in kleinen Bunsen'schen Wägegläschen (wobei ein leeres Glas als Tara diente) und das Tellurtetrabromid erwies sich während des Wägens weder als flüchtig, noch als hygroskopisch, so dass sein Gewicht unter Benützung der Methode der Schwingungen bis auf wenige Hundertstel Milligramm genau bestimmt werden konnte.

Um das gewogene Bromid in Lösung zu bringen, übergoss ich dasselbe in dem Wägegläschen mit einer Lösung von 1 Theil reinsten Weinsäure und 1 Theil Wasser, wobei die Lösung in kurzer Zeit erfolgte. Wird aber mehr Wasser genommen, so scheidet sich etwas tellurige Säure (neben etwas Oxybromid) aus, welche später nur sehr schwer in Lösung zu bringen ist, während bei dem obigen Verhältniss die einmal entstandene schön orangegelbe Lösung mit viel Wasser zu einer absolut farblosen und klaren Lösung (d. h. einer bromwasserstoffsäuren Lösung von Tellurtartrat) verdünnt werden kann.

Auch hier würde etwas ungelöstes Tellurdioxyd zurückbleiben, wenn das Tetrabromid nur eine Spur von Oxybromid enthielte.

Eine vorläufige Bestimmung des Broms durch Fälln als Bromsilber ergab folgendes Resultat:

Versuch 32. $3 \cdot 1591 \text{ g TeBr}_4$ lieferten $5 \cdot 3612 \text{ g}$ Bromsilber, woraus $\text{Br} = 72 \cdot 22\%$ und $\text{Te} = 123 \cdot 0$.

Spätere genaue Versuche ergaben den Procentgehalt an Brom zu $71 \cdot 48\%$. Daraus folgt, dass das Bromsilber um $0 \cdot 0552 \text{ g}$ zu schwer war. Eingehende Untersuchung zeigte, dass diese Gewichtszunahme durch zwei Ursachen bedingt ist.

Erstens bilden sich in concentrirten Lösungen, welche Tellur, Weinsäure und Brom enthalten, nach Zusatz von überschüssigem Silbernitrat — neben dem Bromsilber — feine Krystalle einer schwer in Wasser löslichen Verbindung, welche aus Weinsäure, Tellur und Silber besteht und wahrscheinlich nach der Formel $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \text{Ag}_2 \cdot \text{TeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt ist (Tellursilberbrechweinstein), wie folgende Analyse¹ zeigt:

¹ Ausgeführt durch Herrn Assistenten A. Polan, dem ich hiermit meinen Dank sage.

0·4660 g Substanz lieferten 0·1913 g AgCl.

Berechnet	Gefunden
31·2	30·9

Das analoge Citrat scheint der Formel $(C_6H_5O_7) Ag_3H \cdot TeO \cdot 2H_2O$ zu entsprechen.

0·6491 g Substanz lieferten 0·3205 g AgCl.

Berechnet	Gefunden
36·7	37·1

Bei dem Tartrat tritt wieder die volle Analogie mit dem Antimon auf, da Cooke bei dem gleichen mit Antimontribromid ausgeführten Versuch die Bildung der Verbindung $(C_4H_4O_6) Ag \cdot SbO \cdot H_2O$ beobachtete.

Um das Mitreissen des Silbertellurtartrats mit dem Bromsilber zu verhindern, wurde bei der Fällung des Bromsilbers von nun an *a*) ein Überschuss von Silbernitrat vermieden, und *b*) die Lösung mit Wasser auf 300—500 cm^3 verdünnt, weil ich fand, dass der Tellursilberbrechweinstein, der sich übrigens erst bei Gegenwart von viel überschüssigem Silbernitrat bilden kann, bei Gegenwart von Weinsäure schon in Wasser bedeutend löslich ist, noch mehr aber bei Gegenwart von Salpetersäure, welche bei dem Versuch stets im freien Zustande vorhanden ist.

Diese Löslichkeit in Salpetersäure ist so bedeutend, dass weder aus einer verdünnten, noch aus einer concentrirten salpetersauren Lösung eine Ausscheidung des oben analysirten Salzes stattfindet.

Die zweite Ursache der Gewichtszunahme des Bromsilbers liegt darin, dass selbst aus verdünnten weinsauren Tellurbromidlösungen durch Silbernitrat ein durch Tellur verunreinigtes Silberbromid niedergeschlagen wird, wie man daraus erkennt, dass sich das Silberbromid (z. B. vom Versuch 32 u. a.) bei der Berührung mit Zink unter Ausscheidung von flockigem Tellur schwarz färbt.

Dieser Tellurgehalt des Bromsilbers ist der besonders beim Bromsilber sehr hervortretenden Eigenschaft der Silberhaloide zuzuschreiben: beim Fällen fremde in der Lösung befindliche

Stoffe mit niederzureissen. Dies lässt sich nur dadurch vermeiden, dass man — nach dem Vorschlage von Stas — das Bromsilber mit der gefällten Lösung, sowie mit dem zum Auswaschen dienenden Salpetersäure enthaltenden Wasser bei völligem Lichtabschluss wiederholt und kräftig schüttelt. Nach Beendigung des Versuches findet man das Bromsilber vollkommen frei von Tellur.

Mehrere nach dieser Methode ausgeführte vorläufige Versuche ergaben der Wahrheit bereits sehr nahe kommende Resultate; doch will ich die, wie man sieht, mit beinahe unüberwindlichen Schwierigkeiten verbundenen Vorversuche übergehen, um alles Überflüssige zu vermeiden. Es sei hier nur ein mit besonderer Sorgfalt ausgeführter Versuch angeführt.

Versuch 33. $3 \cdot 82048$ g Tellurtetrabromid wurden in Weinsäure gelöst, mit der nöthigen Menge Silbernitrat versetzt und unter Anwendung der Methode der verkehrten Filtration (siehe oben unter G) bei gelbem Lichte im Finstern filtrirt und gewaschen. Ich erhielt $6 \cdot 41734$ g Bromsilber = $71 \cdot 482\%$ Brom. Das Atomgewicht des Tellurs ergibt sich daraus zu $127 \cdot 61$.

Die weiteren Analysen des Tellurtetrabromids wurden nun durch Titration des Broms mit Silber nach Stas ausgeführt.

Über das Silber.

Reines Silber stellte sich nach zwei von Stas angegebenen Methoden dar.

A) Reinstes Silber der Münze wurde in destillirter Salpetersäure gelöst und das Nitrat geschmolzen. Das durch destillirte Salzsäure gefällte und durch Schütteln gewaschene Chlorsilber wurde mit Königswasser ausgekocht, gewaschen und mit reiner Natronlauge und Milchzucker reducirt. Das mit Wasser gewaschene Metall wurde nacheinander mit verdünnter destillirter Schwefelsäure und mit Ammoniak digerirt und mit 5% seines Gewichtes eines Gemisches von 9 Theilen Borax mit 1 Theil Natronsalpeter im Pariser Tiegel geschmolzen. Das Metall wurde in eine aus Kaolin gefertigte Stangenform gegossen, mit Seesand und Ammoniak gereinigt und unter Anwendung von viel Öl zwischen glatten harten Stahlwalzen zu Bändern gewalzt. Die Bänder wurden mit Seesand, Ammoniak und Spiritus abgerieben,

getrocknet, mit einer harten Scheere zerschnitten und zuerst mit starker Salzsäure ausgekocht, dann mit Ammoniak digerirt, endlich getrocknet und im Porzellantiegel nahezu zum Schmelzen erhitzt. Das Silber war von prachtvoll weisser Farbe, sowie sehr weich und biegsam. Es löste sich schon in der 4·5fachen Menge von Salpetersäure ($d = 1·24$) in der Kälte auf, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen.

Dieses Silber bezeichne ich als „Silber A“.

B) Geprägtes Silber von 0·900 Feingehalt wurde in Salpetersäure gelöst und die eingedampfte Lösung längere Zeit geschmolzen. Die Schmelze wurde mit ammoniakalischem Wasser aufgenommen und die Lösung erst nach mehreren Tagen filtrirt. Die Lösung wurde dann mit dem Doppelten der theoretisch nöthigen Menge einer selbstbereiteten ammoniakalischen Lösung von Ammoniumsulfid zuerst in der Kälte in verschlossenen Gefässen reducirt, wobei der grösste Theil des Silbers in prachtvoll glänzenden, scheinbar hexagonale Pyramiden darstellenden mikroskopischen Krystallen niederfällt. Der Rest des Silbers wurde in der Wärme gefällt. Das Silber wird dabei so vollständig niedergeschlagen, dass der Verlust bei 300 g nur 1·7 g betrug. Das gewaschene Silber wurde mehrere Wochen mit Ammoniak stehen gelassen. Beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung erhielt ich einen schwarzen, merkwürdigerweise selbst durch Stoss nicht explodirenden Rückstand, der nach Behandeln mit Salzsäure nur 2·25 Silber (als Chlorid gewogen) enthielt. Das Filtrat von diesem Chlorsilber enthielt nur eine Spur von Kupfer, deren Menge, einer colorimetrischen Bestimmung zufolge, nur einige Zehntel Miligramm betrug.

Das Silber war absolut frei von Kupfer; was ich im Gegensatz zu der von Pettersson und Ekman¹ gemachten Bemerkung ausdrücklich hervorhebe. Es wurde mit Borax und Salpeter geschmolzen, in eine Kaolinform gegossen und mit Kaliumnatriumcarbonat geschmolzen, wobei es aber selbst nicht zum Schmelzen kam. Nach dem Auswaschen mit Salzsäure, Ammoniak und Wasser, hob ich etwa 150 g in Stangenform auf. Der Rest wurde in einem Kalktiegel umgeschmolzen und in Wasser gegossen.

¹ Pettersson und Ekman, l. c. S. 15. Separatabdruck, S. 6.

Ein Theil des Silbers wurde in einem ganz aus Kalk hergestellten Apparat destillirt, doch konnte auf diese Weise — in Ermanglung eines Platingeläses — nur ein kleiner Theil destillirtes Silber gewonnen werden. Das wie beschrieben, bereitete Silber besass eine blendend weisse Farbe und sein Titre beträgt — nach Stas — $99\cdot997$. Ich bezeichne es als „Silber B“.

Über die Occlusion des Sauerstoffs im Silber von Stas.

Dumas¹ fand bekanntlich, dass das für rein gehaltene Silber beim Erhitzen im Vacuum Sauerstoff abgibt, und zwar soll ein Kilogramm Silber, je nach seiner Bereitungsweise 57 bis 174 cm^3 occludirten Sauerstoff enthalten, wodurch dessen Titre von 100 zu $99\cdot992$ bis $99\cdot975$ herabgemindert werden würde.

Dieser Umstand ist theoretisch von grosser Wichtigkeit, denn das Silber bildet eigentlich die Basis der Atomgewichtsbestimmungen von Stas und demnach noch von vielen anderen. War aber das von Stas benutzte Silber nicht rein, so würde sein Atomgewicht nicht $107\cdot938$, sondern nur $107\cdot929$ oder sogar nur $107\cdot911$, also um $0\cdot027$ weniger betragen.

In derselben Weise würden alle übrigen von Stas bestimmten Atomgewichte beeinflusst werden, und in der That versuchten Mallet² und Clarke³ die Stas'schen Zahlen unter Berücksichtigung dieser „Correction Dumas“ umzurechnen. Mit Recht bemerkt aber Sebelien:⁴ „Eine Correction der Stas'schen Zahlen einführen zu wollen, hiesse nur das classische Werk desselben verderben, ohne Garantie dafür erhalten zu haben, der Wahrheit näher gekommen zu sein.“

Mallet (l. c.) bereitete sein reines Silber nach einem von Stas etwas abweichenden Verfahren und erhielt beim Erhitzen im Sprengelvacuum auf 1000 g Silber $34\cdot63$ bis $30\cdot12\text{ cm}^3$ Gas. Das Gas wurde, wie es scheint, nicht analysirt, wird aber von Mallet stillschweigend für Sauerstoff gehalten.

¹ Dumas, Ann. chim. phys. (5) XV. 289—304.

² Mallet, l. c. S. 20.

³ Clarke, l. c. S. 1.

⁴ Sebelien, l. c. S. 1.

Der einzige Chemiker, der das nach Stas bereitete Silber in dieser Beziehung untersuchte, war J. D. van der Plaats.¹ In der citirten Abhandlung findet sich die ganze Geschichte und Literatur dieses Gegenstandes zusammengestellt. V. d. Plaats findet, dass reines Silber beim Erhitzen in der Luft, im Wasserstoff und im Kohlenoxyd sein Gewicht nicht verändert. Auch beim Erhitzen im Sprengelvacuum verlor es nicht merklich an Gewicht und dabei lieferten 10 *g* Silber nur 2 *cm*³ Gas, wovon 0.5 *cm*³ durch Phosphor absorhirt wurde, so dass v. d. Plaats das Gas für Luft erklärt. Es ist zu bedauern, dass die schöne Untersuchung von v. d. Plaats nur mit einer so geringen Menge wie 10 *g* Silber ausgeführt wurde, denn die obige Menge Gas auf 1000 *g* Silber umgerechnet, ergibt 200 *cm*³ Gas, also noch eine grössere Menge als das Maximum von Dumas. Interessant ist die Schlussbemerkung der genannten Abhandlung von v. d. Plaats: „Enkele weken geleden vernam ik echter, hoe Dumas voor zijn dood de overtuiging heeft verkregen, dat door zijne proeven de aanwezigheid van zuurstof in zilver niet bewezen is.“

Um diese wichtige Frage einer endgiltigen Entscheidung näher zu bringen, untersuchte ich das reinste, streng nach Stas bereitete „Silber B“ auf sein Verhalten beim Glühen im Vacuum. Ich construirte mir eine den modernsten Anforderungen entsprechende Quecksilberluftpumpe nach Sprengel-Gimingham,² welche mit einem System der zum Auffangen von mit Quecksilber mitgerissenen Luftblasen dienenden „Luftfallen (air traps)“ versehen war. Das zu prüfende Silber wurde in eine einerseits zugeschmolzene Röhre aus sehr strengflüssigem Kavalier'schen Glase gebracht und das andere ausgezogene Ende in der unten erwähnten Weise mit der Pumpe verbunden. Die einzelnen Theile des Apparates waren entweder aneinandergeschmolzen, oder wo es nicht anging, durch mit Quecksilber geschützte Schiffe verbunden. Das ganze System wurde nun so lange evancuirt, bis das an die Pumpe angeschmolzene Probearometer mit dem daneben befindlichen Normalbarometer auf

¹ Van der Plaats, Maandblad voor Natuurwetenschappen 1886. N. 2. blz. 25—32 (Separatabdruck).

² Vergl. Silvanus Thompson, Journal of the Society of Arts 1887. 19—49 (Separatabdruck). Auch bei E. & F. N. Spon. London 1888.

genau gleichem Niveau stand, das Ganze dann 24 Stunden stehen gelassen, und dann noch die nicht unbedeutende Menge der von der Oberflächenverdichtung herrührenden Luft evacuirt. Nun wurde die Röhre mit Silber bis zur dunklen Rothgluth erhitzt und das entweichende Gas in eigens angefertigten und äusserst sorgfältig calibrirten Mikroeudiometern aufgefangen, in denen das Volum bis auf $\pm 0.003 \text{ cm}^3$ genau abgelesen werden konnte.

Ein vorläufiger Versuch 34 ergab, dass die Gasentwicklung mit steigender Temperatur regelmässig fortschreitet, ohne dass bei dunkler Rothgluth eine verhältnissmässig grössere Menge Gas entwickelt wird. Die Gasentwicklung hört aber vollständig auf, sobald die Temperatur constant wird. Wenn nach zwei Stunden keine Gasblasen mehr entweichen, wurde der Versuch für beendet angesehen. Das Volum des bei Anwendung von 100 g Silber gesammelten Gases betrug 2.93 cm^3 (bei 0° und 760 mm), wovon aber nur ein Fünftel durch Kaliumpyrogallol absorbirt wurde. Es war demnach reine Luft, und es zeigte sich auch, dass diese Luftmenge durch die an der Oberfläche des Silbers und der Gefässe condensirte Feuchtigkeit aus dem Apparate verdrängt wurde.

Nach diesen Erfahrungen stellte ich den folgenden entscheidenden Versuch 35 mit möglichster Sorgfalt an.

153.2133 g vorher bis zum beginnenden Schmelzen erhitztes reinstes „Silber B“ wurden in eine beiderseits ausgezogene Verbrennungsröhre von 19 mm Lumen und 2.2 mm Wandstärke gebracht. Zwischen der Röhre und der Pumpe war in der erwähnten Weise eine mit „Schwefelsäurebimstein“ beschickte U-Röhre angebracht. Das von der Pumpe abgewendete Ende der Versuchsröhre war in eine feine Spitze ausgezogen. Nun wurde die Röhre mit dem Silber auf 150° erhitzt, und ein langsamer Strom von durch Schwefelsäure und über festes Kalihydrat geleiteter Luft durchgesogen. Ich liess dann das Silber in demselben Luftstromen erkalten und schmolz das ausgezogene Ende der Röhre zu. Nach vollständigem Evacuiren liess ich den Apparat zum anderen Tage stehen und evacuirt ihn dann noch einmal.

Nun erhitzte ich das Silber allmählig bis zu 450° unter beständigem Evacuiren und sammelte das sich nur spärlich entwickelnde Gas im Eudiometer Nr. 1 auf, bis sich nach längerer

Zeit bei constant bleibender Temperatur keine Gasblasen zeigten. Das Volum des Gases betrug 0.219 cm^3 bei 0° und 760 mm .¹ Dann wurde das Endiometer Nr. 2 vorgelegt und das Silber bis zur dunklen Rothgluth erhitzt. Auch hier trat nur wenig Gas auf. Als keine Gasblasen mehr entwichen und vollkommenes Vacuum wieder hergestellt war, erhöhte ich die Temperatur bis zur deutlichen Rothgluth und erhielt das Silber durch volle sechs Stunden (Dauer des Versuches von Dumas) bei einer Rothgluth, wie sie die schwerschmelzbarste eigens gefertigte Röhre von Kavaliere aushalten konnte ohne zusammenzuplatzen.

Das Volum des zwischen 450° und Rothgluth entwickelten Gases betrug 0.844 cm^3 , aber ein sechsständiges Erhitzen war durchaus nicht nöthig.

Es war mir möglich, unter Anwendung der Mikroendiometer, wovon 1 mm der Scala 0.076 cm^3 entsprach, das Gas einer genauen Analyse nach Bunsen zu unterwerfen. Das Sauerstoffgas wurde nach dem von Bunsen benutzten (leider aber nicht beschriebenen) Verfahren mittelst Kaliumpyrogallat absorbirt und das Gas dann durch eine Kalikugel getrocknet. Die Analyse lieferte das folgende Resultat. Die 0.844 cm^3 Gas enthielten 0.586 cm^3 Sauerstoff und 0.298 cm^3 Stickstoff; entsprechend 0.312 cm^3 Luft, so dass der bei Rothgluth aus dem Silber entwickelte Sauerstoff 0.542 cm^3 beträgt.

Versuch 36. Da es sich um ganz minimale Mengen handelte, so führte ich einen Biancoversuch aus, um zu sehen, wie sich das „Sprengelvacuum“ beim Erhitzen von 100° bis zur deutlichen Rothgluth ausdehnt. Der Versuch wurde genau in der beschriebenen Weise mit einer leeren Glasröhre von genau denselben Dimensionen, wie die vorher mit Silber beschickte, angeführt. Auch die Dauer des Versuches und die Temperatur, sowie alle übrigen Bedingungen waren ganz gleich wie beim Versuch 35. Das Volum des hierbei gesammelten Gases betrug 0.249 cm^3 .

Versuch 37. Endlich wurde noch die Silber enthaltende und bereits einmal (Versuch 35) im Vacuum erhitzte Röhre mit der Pumpe verbunden, bei 150° wie oben getrocknet und dann evacuirte, indem ich ihre Temperatur bis zur Rothgluth steigerte-

¹ Alle folgenden Angaben sind auf 0° und 760 mm reducirt.

Ich erhielt dabei 0.215 cm^3 Gas (Luft). Diese Gasmenge ist identisch mit der im Biancoversuch 36 gefundenen von 0.249 cm^3 und mit der im Hauptversuch 35 zwischen gewöhnlicher Temperatur und Rothgluth enthaltenen Gasmenge von 0.219 cm^3 , so dass diese nicht in Rechnung zu ziehen ist.

Die bei sechsstündigem Erhitzen von 153.2133 g Silber zur Rothgluth im Vacuum erhaltene Gasmenge beträgt also 0.844 cm^3 und besteht aus 0.312 cm^3 Luft und 0.532 cm^3 Sauerstoff.

Das Gewicht dieses Sauerstoffgases beträgt $0.0007609 \text{ g} = 0.00049956\%$.

Hieraus ergibt sich, dass mein nach Stas bereitetes Silber die folgende Zusammensetzung besitzt:

Silber	99.9995
Sauerstoff	0.0005
	100.0000

Dasselbe Silber enthält aber nach Stas,¹ wenn der Titre des destillirten = 100 gesetzt wird, 99.997% Silber, das am wenigsten reine Silber von Stas 99.994% . Diese Abweichungen vom reinsten Silber sind also 6—12mal so gross, als die durch einen Sauerstoffgehalt bedingten. Die letztere sehr unbedeutende Verunreinigung lässt sich aber weder durch Titration, noch durch Ermittlung des Gewichtsverlustes im Vacuum erkennen, da, wie ich mich überzeugete, im Vacuum bei Rothgluth Spuren von Silber in den kälteren Theil der Röhre sublimiren.²

Das reine, streng nach Stas bereitete Silber verliert, im Vacuum zur Rothgluth erhitzt, eine ganz unbedeutende Menge von Sauerstoff, welche 6—12mal kleiner ist, als die unvermeidliche, übrigens sehr geringe Verunreinigung des reinen, nicht destillirten Silbers von Stas.

Da aber Stas die geringe $0.003—0.006\%$ betragende Verunreinigung seines Silbers bei seinen fundamentalen Versuchen

¹ Stas-Aronstein, 48—49.

² Das zu dem Versuche benutzte Silber muss übrigens zum weiteren Gebrauche im Knallgasgebläse im Kalkiegel umgeschmolzen werden, da es beim Glühen und Erkalten in einer Quecksilberdampf-atmosphäre etwas Quecksilber absorhirt haben kann.

anscheinend nicht in Rechnung gezogen hat, sondern das nach seinen Methoden bereitete Silber für „absolut rein“ erklärte, so sieht man, dass die classischen Arbeiten von Stas, die ewig als ein Muster exacter Forschung dastehen werden, der von Dumas vorgeschlagenen, auf einer Occlusion von Sauerstoff im Silber beruhenden Correction nicht bedürfen, da dessen Menge praktisch Null beträgt.

Bestimmung des Broms im Tellurtetrabromid.

Zur Analyse wurde das wie oben beschriebene sublimirte Tellurtetrabromid auf das genaueste gewogen und in der zwei- bis vierfachen Menge einer Lösung von 1 Theil Weinsäure in 1 Theil Wasser gelöst. Nun wurde auf Grundlage des Versuches 33 die zur Fällung des im Bromid enthaltenen Broms nöthige Menge Silber auf das genaueste eingewogen und in der fünffachen Menge destillirter, absolut chlorfreier Salpetersäure von 1·24 specifischen Gewicht entweder in dem Figur 1 abgebildeten Apparate, oder auch in dem zur Fällung bestimmten Gefässe unter Vermeidung jedes Verlustes gelöst.

Die Fällung wurde in Gefässen vorgenommen, die je nach der Menge des eingewogenen Bromids entweder 200 cm^3 oder 500 cm^3 fassten. Die kleineren Gefässe waren Gay-Lussac'sche Schüttelgläser, die grösseren waren ebenso weit, aber von doppelter Länge. Die tadellos polirt eingeschliffenen Stöpsel laufen am unteren Ende in einen spitzen Konus aus, wodurch beim Schütteln eine viel schnellere Vertheilung der Flocken von Bromsilber und Klärung der Flüssigkeit erreicht wird, und dieselbe tropft auch beim Öffnen des Gefässes leichter ab.¹

In dem Schüttelglase wurde nun die Bromidlösung mit der Silberlösung gemischt und die Gefässe mit — über alkalisches Permanganat destillirtem — Wasser nachgespült, so dass das Schüttelgefäss etwa zur Hälfte gefüllt war. Diese Operation geschah selbstverständlich bei völligem Lichtabschluss. Das in eine doppelte Lage von schwarzem Tuch eingehüllte Gefäss

¹ Diese, sowie andere bei der vorliegenden Arbeit erforderlichen Glasgefässe wurden nach meinen Angaben in der k. k. priv. Glashütte Sázava von Herrn Kavalier mit grosser Bereitwilligkeit angefertigt.

brachte ich in ein aus Carton gefertigtes Kistchen, das an einem Schüttelapparat befestigt war.

Der Schüttelapparat, der im Princip in Fig. 6 abgebildet ist, wurde durch einen kleinen Wassermotor *a* (von Moeller & Blum) in Betrieb gesetzt. An der Welle des Schwungrades *b* war eine Kurbel mit verstellbarem Stift *c* befestigt. Von der Kurbel ging ein Riemen *d* zu dem Kistchen *e* mit dem Schüttelgefäß *f* und das Kistchen hing an einem oben befestigten, sehr elastischen Kautschukrohrschlauch *g*. Die Elasticität und Spannung desselben wurde durch den erwähnten Riemen regulirt. In diesem Apparate wurde die erwähnte Probe mehrere Stunden lang geschüttelt, denn, obwohl die Lösung schon nach fünf Minuten klar wird, so geht doch das flockige Bromsilber erst nach längerem Schütteln in das körnige (grénu) über, wobei aber erst die ursprünglich mitgerissenen Verunreinigungen, hier speciell das Tellur, wieder ganz in Lösung gehen.

Nachdem sich nur das Bromsilber abgesetzt hatte, wurde die Lösung auf die geringe Menge des darin vorhandenen überschüssigen Silbers oder Broms probirt.

Die Silberlösung wurde durch Auflösen von 1 *g* Silber in Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser auf 1 *l* dargestellt.

Die Bromidlösung wurde durch Auflösen von 1·10340 *g* reinen Bromkaliums zu 1 *l* dargestellt.

Das reine Bromkalium bereitete ich wie folgt: Reinstes medicinales Bromkalium wurde durch Eindampfen mit reinem „Brom A“ von der letzten Spur Jod befreit und fractionirt durch Wasser erschöpft. Die eingedampfte Lösung wurde nach dem von Krüss¹ angegebenen Verfahren in derselben Weise noch mehrere Male behandelt. Das letzte Product wurde noch aus Wasser umkrystallisirt. Vor dem Einwägen wurde das getrocknete Bromid im doppelten Platintiegel zur dunklen Rothgluth erhitzt.

Die Silber- und Bromkaliumlösungen wurden in nur einige *cm*³ fassende graduirte Pipetten gefüllt, die unten in eine offene Spitze ausliefen, und in die von oben durch einen Quetschhahn Luft hineingelassen werden konnte. Die Pipetten waren sorg-

¹ Krüss, Lieb. Ann. 238. 241—275.

fältig graduirt und calibriert und sie gestatteten noch 0.01 cm^3 genau abzulesen.

Die Titration geschah in einem vollkommen verfinsterten Raume. Die Oberfläche der Flüssigkeit wurde nur auf kurze Zeit mit dem von Stas¹ beschriebenen Apparate durch gelbes Licht beleuchtet. Da die über dem Bromsilber befindliche Lösung nur ganz geringe Mengen von Silber oder Brom enthielt, so wurde der Grenzzustand nach ziemlich kurzer Zeit erreicht. Die Reaction wurde als beendet angenommen, wenn durch die Silber- oder Bromidlösung nach 15 Minuten langem Stehen keine Trübung der Flüssigkeit entstand. Es gelingt, nach längerer Übung, die durch einen Tropfen der Probeflüssigkeit, entsprechend 0.00005 g Silber oder 0.00004 g Brom hervorgebrachte Fällung zu constatiren. Ich würde nicht anempfehlen, eine nur etwas grössere Menge Brom oder Silber in Lösung zu lassen, und dann durch Titration zu bestimmen, wie dies oft geschieht, weil, wie ich mich wiederholt überzeugte, nach etwas längerem Verweilen selbst in zerstreutem gelben Lichte etwas Bromsilber zersetzt wird, wonach dann die durch Silber genau ausgefällte Lösung durch neuen Zusatz von Silberlösung wieder gefällt wird, d. h. die Neutralitätsgrenze auf die Silberseite verschoben wird. Dies ist übrigens auch die einzige mögliche Fehlerquelle dieser an mathematische Genauigkeit grenzenden Bestimmungsmethode. Im rothen Licht, überhaupt in Licht von mehr als 550 Wellenlänge, lässt sich die Endreaction nicht beobachten.

Auf die beschriebene Weise wurden die folgenden Resultate erhalten:

Versuch Nr.	Tellurtetrabromid <i>g</i>	Silber <i>g</i>	Brom %	Atomgewicht des Te
38	2.14365	2.06844	71.483	127.60
39	1.76744	1.70531	71.478	127.63
40	1.47655	1.42477	71.484	127.59
41	1.23354	1.19019	71.479	127.63
Mittel:			71.481	127.61

Das aus diesen mit peinlicher Sorgfalt ausgeführten Versuchen sich ergebende Atomgewicht des Tellurs beträgt

¹ Stas-Aronstein, S. 45—46.

Te = 127·61 und ist um 0·75 grösser als das Atomgewicht des Jods, J = 126·86.

Von rein experimentellem Standpunkte aus könnte man die Arbeit auch als abgeschlossen ansehen. Nicht so aber vom Standpunkte der chemischen Philosophie,¹ da das so gefundene Atomgewicht des Tellurs eine auffallende Ausnahme vom periodischen Gesetz bildet. Denn im Gegensatz zu diesem Gesetze wäre das Tellur das erste Element, dessen Eigenschaften eine periodische Function des Atomgewichtes nicht sind.

Diese Anomalie könnte aber auch nur scheinbar sein und dafür gibt es folgende mögliche Erklärungsweisen:

a) Die Bestimmung des Atomgewichtes könnte fehlerhaft sein. Aus der vollständigen Übereinstimmung des auf gravimetrischem (Versuch 33) und auf volumetrischem Wege (Versuch 38—41) ermittelten Atomgewichtes 127·61, lässt sich durchaus nicht annehmen, dass die benutzte, äusserst genaue Methode einen Fehler von drei bis vier Einheiten im Atomgewicht bedingen könnte, da ein solcher Fehler 200mal grösser wäre, als die grösste Abweichung vom Mittelwerth (= ±0·02).

b) Das Bromid könnte ein Oxybromid enthalten. Dies war ebenfalls sehr unwahrscheinlich, da das Bromid ohne Rückstand sublimirte und sich leicht und vollständig in Weinsäure löste, während das Oxybromid dabei einen Rückstand von telluriger Säure hinterlässt. Um aber die Abwesenheit des Oxybromids und des Sauerstoffs direct nachzuweisen, führte ich eine vollständige Analyse des Tellurtetrabromids aus.

Versuch 42. 4·4392 g im Vacuum sublimirtes Tetrabromid wurden in Salzsäure gelöst und durch schwefelige Säure gefällt. Das Filtrat sammt Waschwasser wurde eingedampft und die letzte Spur Tellur ebenfalls durch schwefelige Säure ausgefällt. Das durch verkehrte Filtration gesammelte Tellur wurde im Kohlensäurestrome getrocknet. Sein Gewicht betrug 1·2764 g = 28·75%.

Bei der näheren Untersuchung dieses Tellurs fand sich, dass es aus der Lösung etwas Brom — wahrscheinlich als Dibromid

¹ Welche unter dem weniger tadellosen Namen „Conjecturen“ oder „Speculation“ gangbar ist.

— mitgerissen hatte. Dieser Umstand sollte bei dem folgenden Versuch in Rechnung gezogen werden.

Versuch 43. 3·6247 g Tellurtetrabromid wurden wie oben mit schwefeliger Säure gefällt, das Tellur aber im Wasserstoffstrome getrocknet und schliesslich bis 200° erhitzt. Es entweichen hierbei saure, Silbernitrat trübende Dämpfe, aber das in ganz geringem Grade sich verflüchtigende Tellur condensirte sich vollständig in dem kälteren Theile des Apparates. Das Gewicht des Tellurs betrug $1·0350\text{ g} = 28·55\%$.

Aus diesem, mit keinen Fehlern behafteten Versuche combinirt mit den Versuchen 38 bis 41 ergibt sich die Zusammensetzung des Tellurtetrabromids wie folgt:

Tellur	28·55
Brom	71·48
Summe.	<u>100·03</u>

Daraus folgt, dass das Tellurtetrabromid keinen Sauerstoff und demnach kein Oxybromid beigemischt enthält.

c) Die dritte Annahme ist folgende:

Das Tellur ist kein einheitlicher Körper, sondern enthält fremde Elemente beigemischt, die ein höheres Äquivalent besitzen als das Bromäquivalent des Tellurs. Das letztere beträgt $127·6 : 4 = 31·9$, sollte aber nur etwa 31 betragen. Es könnten dies zum Theile bekannte Elemente sein, wie Selen (Äquivalent aus dem $\text{SeBr}_2 = 39·5$), Antimon (Äquivalent = 40), Wismuth (Äquivalent = 69·5), zum Theil aber noch unbekannte Elemente derselben natürlichen Gruppe, wie z. B. das Mendelejeff'sche Ekatehellur mit dem Atomgewicht 166 oder Dwitellur mit dem Atomgewicht 214. Ihre Eigenschaften würden sich ergeben aus der Stellung dieser Elemente im natürlichen System.

Bevor ich mich zu der Annahme entschliessen konnte, dass das Tellur eine auffallende Ausnahme von dem periodischen Gesetz bildet, welche das letztere zum grossen Theil illusorisch machen würde, nahm ich mir vor, die zusammengesetzte Natur des Tellurs eingehend zu prüfen. Denn, ist das periodische Gesetz richtig, so lässt sich auf dem Wege der Deduction, wie ich schon

vor acht Jahren gezeigt habe,¹ schliessen, dass dem Tellur irgend ein Körper beigemischt ist, der sein Atomgewicht scheinbar höher erscheinen lässt.

Versuche zur Zerlegung des Tellurs.

Erste Methode.

Das Tellurtetrabromid wurde im Vacuum fractionirt sublimirt. Der flüchtigere Antheil gab das Atomgewicht $Te = 127 \cdot 60$ bis $127 \cdot 63$ (siehe Versuche 38 und 39), der weniger flüchtige Antheil gab $Te = 127 \cdot 59$ — $127 \cdot 63$ (Versuche 40 und 41).

Zweite Methode.

Ein Kilogramm Rohtellur wurde mit Königswasser oxydirt und die mit Salzsäure mehrmals eingedampfte Lösung mit Schwefeldioxyd gefällt. Das Gewicht des erhaltenen reineren Tellurs betrug 528 g. Dasselbe wurde im Wasserstoffstrome mit Cyankali geschmolzen, die zerschlagene Schmelze mit luftfreiem Wasser ausgelaugt und nach erfolgter Lösung liess man den unlöslichen Rückstand absitzen. Dann wurde die weinrothe wässrige Lösung decantirt. Der unlösliche Rückstand wurde filtrirt und schnell mit Wasser gewaschen. Ich bezeichne denselben als Fraction I. Die weinrothe Lösung des Kaliumtellurids wurde in einer halbgelüllten Flasche mit oft erneuerter Luft geschüttelt. Das so ausgeschiedene Tellur stellt Fraction II vor. Das Filtrat wurde durch einen Luftstrom beinahe vollständig gefällt: Fraction III. Aus dem nur schwach gefärbten Filtrat wurde durch überschüssige Luft der Rest des Tellurs gefällt: Fraction IV.

¹ Brauner, Sitzungsber. d. kais. Akademie der Wiss., LXXXIV. 1221. Ebenso wie es mir vor Jahren auf dem Wege reiner Deduction gelungen ist, zu zeigen, dass das Atomgewicht des Berylliums nicht, wie die Herren Nilson und Pettersson annahmen, $Be''' = 13 \cdot 6$ ist, sondern $Be'' = 9 \cdot 1$. Aber die genannten Herren sind nicht nur anfangs über meine Argumente mit Stillschweigen hinweggegangen, sondern merkwürdigerweise auch dann, nachdem sie selbst die volle Richtigkeit meiner Ansicht experimentell bewiesen haben. Ebenso verhielten sie sich meiner ausführlichen Argumentation gegenüber (l. c.), in der ich die Existenz der Moleküle $AlCl_3$, $FeCl_3$ vorhersagte.

Das nun tellurfreie Filtrat enthielt alles Kupfer als Kalium kupfercyanür und lieferte nach theilweiser Sättigung mit Salzsäure unter Einwirkung von Luft eine geringe Menge eines schwarzen Pulvers, dessen Natur zu ergründen mir nicht gelungen war. Selen war darin nicht enthalten.

Das Gewicht der einzelnen Fractionen war, wie folgt, vertheilt.

Fraction I =	25 g
„ II =	56 g
„ III =	382 g
„ IV =	11 g
Summe . .	<u>474 g</u> = 47·4%.

Die fehlenden 54 g gingen der Hauptsache nach als Kupfer in die letzte Mutterlauge über.

Aus den einzelnen Fractionen wurde reines Tellur durch Sublimation (Destillation) im Wasserstoffstrome dargestellt. Dabei hinterliess Fraction I einen Rückstand, der aus einem Gemisch von Telluriden verschiedener Schwermetalle bestand, ein Umstand, der mit Rücksicht auf die wenig studirten Reactionen der Elemente dieser Gruppe seine eingehende Untersuchung bisher sehr erschwerte.

Das aus den verschiedenen Fractionen dargestellte reine Tellur wurde in der oben beschriebenen Weise in das Tetrabromid übergeführt. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

Fraction I.

Versuch Nr.	TeBr ₄ g	Ag ₄ g	Brom %	Atomgewicht des Te
42	3·07912	2·97064	71·472	127·67
43	5·47446	5·28157	71·472	127·67

Fraction II.

44	3·30927	3·19313	71·482	127·60
----	---------	---------	--------	--------

Fraction V.

45	7·26981	7·01414	71·477	127·64
46	3·52077	3·39667	71·471	127·67.

Die Übereinstimmung der einzelnen Resultate ist so auffallend, dass sie bei der absolut homogenen Natur des Tellurs

nicht grösser sein könnte; denn die grösste Abweichung vom Mittel fällt innerhalb der übrigens sehr geringen Versuchsfehler.¹ Wollte man diese Zahlen auf das Vacuum reduciren, so müsste man das specifische Gewicht des Tellurtetrabromids kennen.

Versuch 47. Ich bestimmte das specifische Gewicht in durch Natrium vollkommen entwässertem und darüber rectificirtem Benzol. Dasselbe besass bei 15° C. (Wasser von 4° = 1) das specifische Gewicht = 0·88456. Das Gewicht im Vacuum betrug:

Tellurtetrabromid	3·40584 g
Verdrängtes Benzol	0·69904 g

Das specifische Gewicht des Tellurtetrabromids beträgt 4·310 im Vacuum bei 15° C. (Wasser von 4° = 1).

Beim Wägen in der Luft verliert

1 g Tellurtetrabromid . . .	0·274 mg
1 g Silber	0·112 mg

Man erhält das Atomgewicht des Tellurs im Vacuum, wenn man der in der Luft gefundenen Zahl 0·07 hinzuaddirt.

Dritte Methode.

Ich nahm mein reinstes im Wasserstoffstrome destillirtes Tellur und verwandelte es in der sub *G* beschriebenen Weise in das Tellurdioxyd. Die fein pulverisirte Masse wurde mit destillirter Salzsäure gekocht. Dabei geht das Tellurdioxyd leicht in Lösung, unter Zurücklassen einer geringen Menge eines unlöslichen weissen Pulvers. Das letztere geht beim Kochen mit viel überschüssiger Salzsäure in Lösung, scheidet sich aber beim Erkalten oder theilweisen Verdampfen der Säure wieder ab. Die von diesem Pulver — das wegen seiner geringen Menge keine eingehende Prüfung gestattete — getrennte Lösung wurde mit Wasser so weit verdünnt, als dies möglich war, ohne dass sich unlösliches Oxychlorid bildete, und ein aliquoter Theil wurde mit titrirtem Ammoniak gefällt. Aus der verbrauchten Menge wurde die zur vollständigen Fällung der Hauptmasse der Lösung nöthige Menge

¹ Ein Fehler von $\pm 0\cdot 1$ mg Silber verändert bei 1 g Substanz das Atomgewicht des Tellurs um $\pm 0\cdot 05$, bei 5 g Substanz um $\pm 0\cdot 01$.

desselben Ammoniaks berechnet und die Tellurlösung damit fractionirt gefällt. Das gefällte Tellurigsäurehydrat wurde filtrirt und mit wenig Wasser ausgewaschen. Es war auffallend zu beobachten, dass, um das gleiche Volum von telluriger Säure zu fällen, ganz ungleiche Mengen von Ammoniak nöthig waren:

Fraction 1 erforderte 30 cm^3			
"	2	"	30 "
"	3	"	30 "
"	4	"	50 "
"	5	"	50 "
"	6	"	150 "
"	7	"	150 "
"	8	"	60 "

Durch weiteren Zusatz von Ammoniak trat keine Fällung mehr ein.

Fraction 9 wurde nach Ansäuern mit Salzsäure durch schwefelige Säure in metallischem Zustande gefällt.

Fraction 10. Nach Verjagen der schwefeligen Säure wurde die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Es entstand ein hellrothbraunes Sulfid, dessen geringe Menge seine Natur zu ergründen nicht gestattete.

Fraction 1. Die gefällte tellurige Säure wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit schwefeliger Säure gefällt und das gut gewaschene Tellur im Kohlensäurestrom bei 100° getrocknet. Das Tellur wurde in der oben beschriebenen Weise in das Tetrabromid übergeführt und dieses nach Stas (combinirt gewichts- und mass-analytisch) analysirt. ¹

Versuch 48.

$TeBr_4$ <i>g</i>	Ag_4 <i>g</i>	Brom %	Atomgewicht des Te
1.85162	1.77858	71.160	129.63

Versuch 49. Das im Kohlensäurestrom geschmolzene Tellur wurde im Wasserstoffstrome sublimirt und in das Bromid übergeführt.

¹ Die Ausführung jeder dieser Bestimmungen erfordert eine Arbeit von mehreren Tagen.

TeBr ₄ g	Ag ₄ g	Brom %	Tellur- Atomgewicht
2·35650	2·27363	71·494	127·63

Fraction 2. Das aus der tellurigen Säure durch schwefelige Säure gefällte Tellur wurde im Vacuum getrocknet und im Wasserstoffstrome nur geschmolzen. Aus dem Tetrabromid wurde das leichter flüchtige Dibromid durch fractionirte Sublimation entfernt, aber das Tetrabromid selbst wurde nicht sublimirt, da es sich hiebei unter Entwicklung von violetten Dämpfen sehr leicht zersetzte. Seine Lösung in Weinsäure war nicht rein gelb, sondern grünlich-braun.

Versuch 50.

TeBr ₄ g	Ag ₄ g	Brom %	Tellur- Atomgewicht
1·46740	1·38428	69·886	137·72

Fraction 4. Das Tellur wurde im Wasserstoffstrome, das Bromid im Vacuum sublimirt.

Versuch 51.

TeBr ₄ g	Ag ₄ g	Brom %	Tellur- Atomgewicht
1·51931	1·46564	71·465	127·71

Fraction 9. Das Tellur bildet glänzende Kugeln von krystallinischer Structur. Sein Pulver ist nicht grauschwarz, sondern braun. Das Bromid ist hellgelb, nach dem Erhitzen im Vacuum dunkel gelbgrün. Im Vacuum lässt es sich absolut nicht ohne Zersetzung sublimiren. In Weinsäure oder Citronensäure wird es mit grünlichbrauner Farbe gelöst und aus der Lösung scheidet sich nach einiger Zeit etwas freies Tellur ab.

Versuch 52.

TeBr ₄ g	Ag ₄ g	Brom %	Tellur- Atomgewicht
1·48180	1·42573	71·279	128·88

Versuch 53. Das Bromid wurde nun im Vacuum so lange sublimirt, bis es ein unzersetzt sublimirendes Product lieferte.

TeBr ₄ <i>g</i>	Ag ₄ <i>g</i>	Brom %	Tellur- Atomgewicht
1·43985	1·38942	71·488	127·57

Die erhaltenen Resultate führen zu dem folgenden merkwürdigen Schlusse.

Sublimirt man das auf wech immer für eine Weise dargestellte Tellur im Wasserstoffstrome, so erhält man durch Analyse des sublimirten Bromids stets das im Mittel 127·64 betragende Atomgewicht. Denn die Summe der in den Versuchen 38—46, 49, 51 und 53 eingewogenen Tetrabromidquantitäten und der entsprechenden Silbermengen ergibt das folgende Resultat:

TeBr ₄ <i>g</i>	Ag ₄ <i>g</i>	Tellur Atomgewicht
34·59027	33·57355	127·64

Versuch 51, Max. 127·71

Versuch 53, Min. 127·57

Differenz.. 0·14

Grösste Abweichung vom Mittel. . . ±0·07

Wahrscheinlicher Fehler¹ ±0·008

Wird aber das Tellur nur im Strome eines indifferenten Gases geschmolzen und das Bromid nicht sublimirt, so erhält man (bei der Fractionirung des Tellurs) höhere Zahlen. So folgen aus den Versuchen 48, 50 und 52 die Zahlen

$$\text{Te} = 129·63, 137·72 \text{ und } 128·88.$$

Die Differenzen sind zu gross, um blossen Versuchsfehlern zugeschrieben zu werden, denn die Differenz zwischen 137·72 und 127·64 = 10·18 ist 144mal grösser als die grösste Abweichung vom Mittel und 1272mal grösser als der wahrscheinliche Fehler. Aber selbst bei der kleinsten Zahl 128·88 beträgt die Differenz 17, respective 155mal so viel, als die grösste Differenz, respective der wahrscheinliche Fehler des Endresultats.

¹ Berechnet nach der Formel $\pm 0·6745 \sqrt{\frac{S}{n(n-1)}}$ wobei *S* = Summe der Fehlerquadrate, *n* = Zahl der Versuche.

Es folgt also daraus mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass bei der Sublimation des Tellurs im Wasserstoffstrome ein Bestandtheil des Tellurs zum Theil verloren geht, dessen Gegenwart in den letzten drei Fällen das Atomgewicht erhöht.

Merkwürdig bleibt aber die Thatsache, die ohne die Existenz des periodischen Systems absolut nichts Auffälliges haben würde, dass in den meisten Fällen das „Verbindungsgewicht“ des Tellurs constant ist, so dass diejenige Menge Materie, die als „Tellur“ bei den Reactionen auftritt, 127·6 beträgt, wenn Sauerstoff = 16 ist.

Das Tellur ist ein wahres „Gadolinium“¹ der Schwefelwasserstoffgruppe!

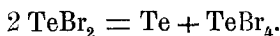
Bevor ich die vorhergehenden, nach einer einzigen brauchbaren, aber durch *G*, Versuch 27, bestätigten Methode gewonnenen Resultate zu deuten im Stande war, versuchte ich das Atomgewicht des Tellurs nach einer anderen genauen Methode zu bestimmen. Es sollte das Tellurbromid TeBr_2 analysirt werden. Sind beide Methoden fehlerfrei und das Material homogen, so muss die mit 100 Theilen Tellur verbundene Menge Brom im Dibromid zu der mit 100 Theilen Tellur im Tetrabromid verbundenen Menge sich genau wie 2 : 4 oder 1 : 2 verhalten.

I. Analyse des Tellurdibromids.

Das Dibromid entsteht aus dem Tetrabromid nach der Gleichung: $\text{TeBr}_4 + \text{Te} = 2\text{TeBr}_2$. Das Dibromid bereitete ich indem ich eine gewogene Menge reines Tetrabromid mit etwas mehr als der theoretisch nöthigen Menge Tellurpulver im Kohlensäurestrome zusammenschmolz und dann im Vacuum sublimirte. Es bildet eine dunkel schwargrüne krystallinische Masse von gelblich-olivengrünem Pulver und bei vorsichtiger Sublimation schöne matt-

¹ „Gadolinium“-Oxyd nannte bekanntlich Nordenskiöld (Compt. rend. 103.795) das angeblich ein constantes Moleculargewicht besitzende in verschiedenen Mineralien vorkommende Gemisch der Oxyde von Yttrium, Erbium und Ytterbium. Rammelsberg (Berl. Akad. Ber. 30. 549) zeigte jedoch später, dass diese Annahme mit dem Resultat seiner Analysen in Widerspruch steht.

glänzende Nadeln. Es schmilzt bei circa 210° und siedet im Vacuum bei etwa 280° , sublimirt aber schon bei 200° . Sein Dampf ist schön dunkelviolet. Es ist ungemein hygroskopisch, so dass jedes Stäubchen an der Luft schnell in schwarzes festes Tellur, welches von einem gelben Tröpfchen der wässerigen Tetrabromidlösung umgeben ist, verwandelt wird. In concentrirter Weinsäurelösung löst sich das Tellurdibromid zum Theil als solches mit grünlichbrauner Farbe auf. Beim Verdünnen mit Wasser wird das Tellur als feines Pulver abgeschieden und die Lösung wird gelb oder orange von gelöstem Tetrabromid.



Durch überschüssiges Wasser wird die Lösung entfärbt unter Bildung von Bromwasserstoffsäure und Telluratartrat. In der filtrirten Lösung wurde das Brom unter Benützung der verkehrten Filtration als Bromsilber gewichtsanalytisch bestimmt. Die Operation wurde stets im verfinsterten Raume bei gelbem Licht vorgenommen.

Versuch 54. Das Dibromid wurde in dem oben beschriebenen aus Asbestpappe gefertigten Trockenschanke in einer beiderseits offenen Glasröhre im Kohlensäurestrom bei 210° sublimirt. Das überschüssige im Dibromid gelöste Tellur hinterbleibt nach Wegsublimiren des Dibromids in Gruppen von prachtvoll silberglänzenden Krystallnadeln.

0·5526 g Dibromid lieferten 0·7160 g Bromsilber. Daraus Brom = $55\cdot14\%$.

Versuch 55. Im Vacuum sublimirte Krystalle des Dibromids. 0·8322 g lieferten 1·0726 g Bromsilber, = $54\cdot85\%$ Brom.

Versuch 56. 2·3741 g im Kohlensäurestrom sublimirtes Dibromid lieferten 3·1693 g Bromsilber, = $55\cdot02\%$ Brom.

Versuch 57. 1·00872 g im Kohlensäurestrom sublimirtes Dibromid von anderer Darstellung lieferten 1·29556 g Bromsilber, = $54\cdot658\%$ Brom.

In allen Versuchen wurde das ausgeschiedene Tellur nach Decantation der ersten weinsäuren Lösung mit Hilfe des in Fig. 4 abgebildeten Apparates, unter frischer Weinsäurelösung auf das feinste zerrieben, weil sonst geringe Mengen Bromid, durch Ein-

hüllen in das Tellur, der Lösung entgehen könnten, wie folgender Versuch zeigt.

Versuch 58. $1 \cdot 3856 \text{ TeBr}_2$, bloss mit Weinsäure extrahirt, aber nicht zerrieben, lieferten $1 \cdot 6730 \text{ AgBr}$, = $51 \cdot 38\%$ Brom.

Es wurde desshalb in allen obigen Versuchen das gut ausgewaschene Tellur noch in dem Fig. 1 abgebildeten Apparat in verdünnter Salpetersäure gelöst und nach Zusatz von Weinsäure mit Silbernitrat versetzt. Es bildete sich dabei ein geringer flockiger, grau violett gefärbter Niederschlag, der aber kein Bromsilber enthielt, aber auch nicht dem Tellurbrechweinstein entsprach.

Der Bromgehalt des Tellurdibromids, wie er sich aus den obigen mit grosser Vorsicht ausgeführten Analysen ergibt: $\text{Br} = 55 \cdot 14, 54 \cdot 85, 55 \cdot 02$ und $54 \cdot 66\%$ bleibt hinter der auf Grund des Atomgewichtes $\text{Te} = 127 \cdot 64$ berechneten Zahl $\text{Br} = 56 \cdot 62\%$ bedeutend zurück. Das aus der höchsten Procentzahl $55 \cdot 14$ berechnete Atomgewicht beträgt $\text{Te} = 130$, das aus der kleinsten $\text{Te} = 133$.

Aus den Analysen des Tellurtetrabromids und des Tellurdibromids, sowie den dabei gemachten Beobachtungen folgt:

Das „Tellur“ ist kein einfacher Körper.

Für die zusammengesetzte Natur des Tellurs spricht ferner der folgende Umstand. Fällt man eine salzsaure Lösung von Tellurdioxyd successive mit Schwefelwasserstoffwasser, so entsteht ein brauner flockiger Niederschlag, der gewöhnlich für das Tellurdisulfid gehalten wird. Gleichzeitig wird die überstehende Flüssigkeit gelbbraun opalisirend oder besser fluorescirend von der Gegenwart einer colloidalen Modification des Disulfids. Der braune Niederschlag nimmt zu, so lange der Schwefelwasserstoff nicht im Überschusse vorhanden ist. Wird dies aber der Fall, so wird der braune flockige Niederschlag sofort schwarz und dicht (krystallinisch) und besteht nun aus einem Gemisch von Tellur und Schwefel.

Wenn man diesen Niederschlag lange mit Schwefelwasserstoff behandelt, dann mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff wiederholt auswäscht, so bleiben, trotz tagelanger Digestion

mit Schwefelkohlenstoff, einige Procent Schwefel hartnäckig zurück, wie besondere im hiesigen Laboratorium angestellte Versuche gezeigt haben.¹ Dies ist höchst wahrscheinlich der Gegenwart von unter diesen Umständen beständige Sulfide bildenden Beimischungen zuzuschreiben.

Ich bemerke ferner, dass aus dem Verlaufe der Fractionirung mit Ammoniak folgt, dass dem Tellur mindestens zwei Körper beigemischt sind, da sich sonst an einem Ende der Reihe kleinere Zahlen hätten ergeben müssen.

Sind die in den Versuchen 1—19 von mir durch Synthese des Tellurdioxyds und des Tellursulfats erhaltenen, $Te = 125-126$ ergebenden Zahlen etwa für unrichtig zu erklären?

Ich muss dies auf das Entschiedenste verneinen!

Im Gegentheil betrachte ich diese Versuche als eine weitere Bestätigung der Ansicht, dass das von mir verwendete reinste „Tellur“ ein zusammengesetzter Körper ist. Denn ein Gemisch mehrerer Elemente wird voraussichtlich dem Sauerstoff gegenüber ein ganz anderes Affinitätsverhältniss besitzen, als gegenüber dem Brom, und in der That ist die Beständigkeit der aus den verschiedenen Fractionen dargestellten Bromide verschieden.

Die nächste Aufgabe besteht in Folgendem: Die Natur der fremden Bestandtheile des Tellurs zu ergründen, und das reine davon freie wahre Tellur zu bereiten, um zu sehen, ob sein Atomgewicht geringer ist als das des Jods, also etwa 124 beträgt.

Ich bitte meine Herren Fachgenossen, mir dieses schwierige und zeitraubende Thema, dass ich nach sechs Jahren endlich zu bewältigen beginne, noch auf einige Zeit zur freien Bearbeitung zu überlassen, und bemerke noch, dass sich ein Theil der von mir erhaltenen weiteren Resultate bereits in den Händen der kaiserlichen Akademie befindet.

¹ Vergl. auch Becker, Lieb. Ann. 180. 257.

Fig. 1.

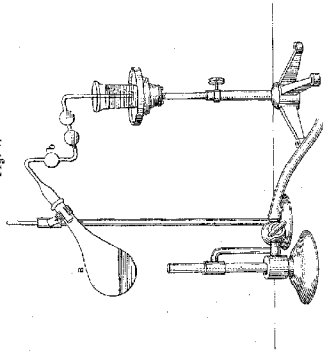


Fig. 4.

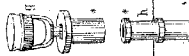


Fig. 3.

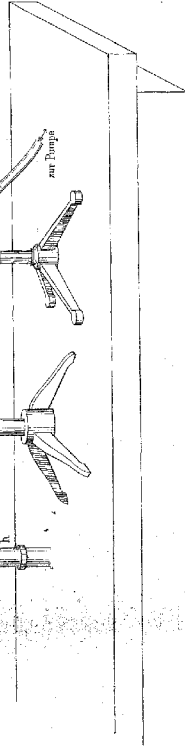
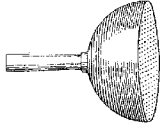


Fig. 5.

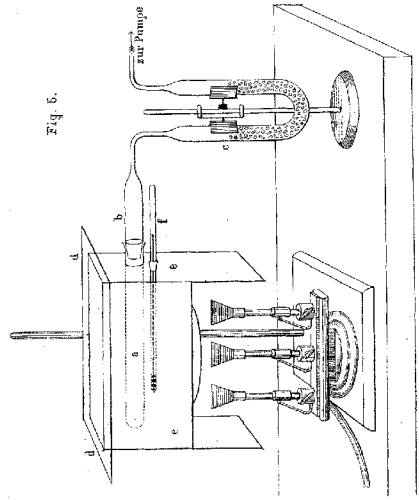


Fig. 2.

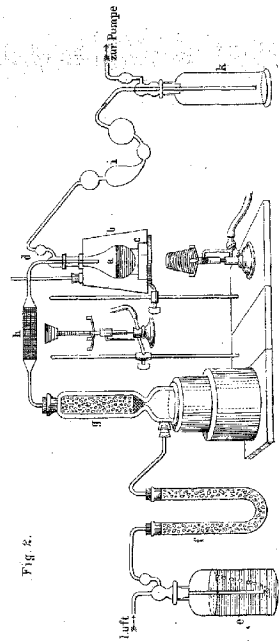
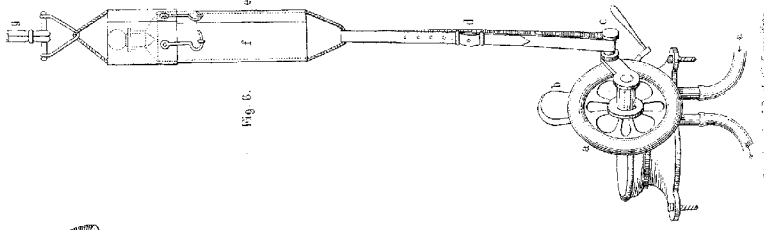


Fig. 6.



Lab. Anst. v. J. B. Stöber, 624.