Beiträge zur Kenntnis der Tellursäure.

Von

A. GUTBIER.

In einer vorläufigen Mitteilung¹ habe ich vor kurzem die Befunde mitgeteilt, welche ich bei meinen Untersuchungen über die Tellursäure erhielt, und beabsichtige im folgenden ausführlich die Resultate zu publizieren.

Bekanntlich besteht die einzige Möglichkeit, zu chemisch reinem Tellur zu gelangen, in der Reduktion der Tellursäure, nachdem es STAUDENMAIER² gelungen ist, durch die Entdeckung einer neuen Darstellungsmethode die Säure bequem und in jedem beliebigen Quantum zu erhalten. Die Tellursäure ist schon lange bekannt und zuerst von BERZELIUS,³ nach diesem von OPPENHEIM⁴ und schliesslich von F. BECKER⁵ dargestellt und beschrieben worden. Die Darstellungsmethoden genannter Forscher hatten aber den Nachteil, daß die entstehenden Tellurate (Baryum- oder Bleisalze) mit Schwefelsäure zersetzt werden mußten, welche letztere sich aber nur schwierig und fast nie vollkommen entfernen liefs, so daß sie der Tellursäure selbst nach häufigem Umkrystallisieren beigemengt blieb, und die Krystalle infolgedessen nicht den ihnen zukommenden Glanz zeigten. Um diesen Übelstand zu beseitigen, versuchte STAUDENMAIER nach der THOMSEN'schen Selensäuredarstellung mit gutem Erfolge die Gewinnung der Tellursäure durch die Einwirkung von Brom auf tellurigsames Silber bei Gegenwart von Wasser zu bewerkstelligen; er verlies aber diese umständliche Methode bald.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2114.

² *Z. anorg. Chem.* **10**, 189 ff.

³ *Lehrbuch*, 5. Aufl., II, 241.

⁴ *Journ. prakt. Chem.* **71**, 266.

⁵ *Ann. Chem.* **180**, 267.

nachdem es ihm gelungen war, eine direkte Überführung des Tellurs und seiner Mineralien in Tellursäure — durch Oxydation mittels Chromsäure in salpetersaurer Lösung —, nach der Gleichung:

zu erzielen.

Auf die Methode selbst, welche ich sehr empfehlen kann — man erhält aus 1 kg 36%igem ungarischen Rohtellur ca. $\frac{3}{4}$ kg reine Tellursäure — will ich hier nicht näher eingehen; sie ist so gut beschrieben, daß sie keiner weiteren Erläuterung bedarf; einige kritische Bemerkungen dürften aber wohl am Platze sein.

Die Ansicht STAUDENMAIER's, daß man jetzt wohl in der Lage sein könnte, das ungarische Rohtellur direkt auf Tellursäure zu verarbeiten, nachdem in Selmeczbánya das Tellur jetzt nicht mehr mit Zink, sondern mit schwefliger Säure gefällt werde, kann ich nicht teilen. Ich habe bei meinen ersten Versuchen die Erfahrung gemacht, daß die Nitrate und Oxyde der übrigen, im Rohtellur vorkommenden Metalle ziemlich störend auf den Darstellungsgang einwirken, und daß daher die kleine Mühe, das Tellur vor der Oxydation des Materiales mit Schwefeldioxyd zu fällen, eher auf sich zu nehmen ist, als nachher die große Schwierigkeit, die Tellursäure bei dem Eindampfen auf dem Wasserbade von diesen, in der salpeter-chromsauren Lösung meist schmierige Massen bildenden Verunreinigungen zu befreien.

Außerdem habe ich gefunden, daß man, um das ziemlich unangenehme Arbeiten mit den großen Mengen von konzentrierter Salpetersäure zu vermeiden, das Chromnitrat und die überschüssige Chromsäure ganz gut durch fraktionierte Fällung mit stark verdünntem Ammoniak entfernen kann. Operiert man recht vorsichtig, und läßt man aus einem Tropftrichter nur gerade soviel Ammoniak zufließen, bis eben noch ein gefärbter Niederschlag entsteht, so braucht man dann nur abzufiltrieren, den Niederschlag mit heißem Wasser ordentlich auszuwaschen und dann das Filtrat mitsamt dem Waschwasser auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation einzudampfen. Nach diesem Verfahren verarbeitete ich einzelne Rückstände, aus denen ich eine Säure erhielt, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren genau so rein war, als die auf die andere Weise erhaltene.

Die Methode, die Tellursäure in Gestalt ihres Baryumsalzes zu isolieren, ist meiner Ansicht nach — abgesehen von den oben ge-

schilderten unangenehmen Eigenschaften der zur Zersetzung notwendigen Schwefelsäure — schon deshalb durchaus zu verwerfen, weil das Baryumtellurat sowohl in Wasser als auch in Ammoniak viel zu leicht löslich ist, als daß eine quantitative Abscheidung erfolgen könnte.

Die Tellursäure, unter welchem Namen man bekanntlich die Säure von der Zusammensetzung $H_6TeO_6 = H_2TeO_4 + 2H_2O$ versteht, krystallisiert äußerst leicht und gut, so daß sie in großen, wasserklaren Krystallen erhalten werden kann. Eine Analyse, mit welcher ich mich von der Reinheit meines Produktes überzeugete, ergab folgendes:

1.4777 g exsikkatortrockener Substanz hinterließen beim Fällen mit Natriumbisulfatlösung: 0.8234 g Tellur.

Ber. für H_6TeO_6 : 55.56 % Te. Gef. 55.72 % Te.

Ein zweites Hydrat, dem die Formel $H_2TeO_4 + 6H_2O = H_6TeO_6 + 4H_2O$ zukommt, hat STAUDENMAIER¹ durch Abkühlung der wässerigen Lösung bis auf ca. 0° zuerst erhalten; es eignet sich recht gut zur Reinigung der Tellursäure, da es die Eigenschaft besitzt, durch geringe Erhöhung der Temperatur, wozu schon die Handwärme genügt, in ein außerordentlich feines Aggregat der Säure H_6TeO_6 überzugehen.

Die von BERZELIUS² beschriebene Säure H_2TeO_4 , die er als Tellursäure b bezeichnet, läßt sich unter keinen Umständen erhalten, bezw. isolieren. Ich habe verschiedentlich die Darstellung dieses Produktes versucht, aber stets ohne Erfolg. Die einzige und zugleich auch einfachste Methode, um zur Säure H_2TeO_4 zu gelangen, würde darin bestehen, daß man durch vorsichtiges Erhitzen der Säure H_6TeO_6 die beiden, ihr eigentümlichen Moleküle Wasser entzieht, und hierbei als Endprodukt die Säure H_2TeO_4 erhält.

Angestellte Versuche ergaben jedoch, daß es praktisch unmöglich ist, eine Wasserbestimmung der Tellursäure und somit eine Entwässerung durch einfaches Erhitzen der Substanz bis zu konstantem Gewichte auszuführen, da die Tellursäure sich hierbei zersetzt, d. h. Sauerstoff mit abgibt. Man muß also zur Bestimmung des Wassergehaltes einen umständlicheren Weg einschlagen, indem man die Säure in einem Strome trockener Luft erhitzt und

¹ l. c., S. 192.

² l. c. II, S. 238 ff.

das entweichende Wasser in einem Chlorcalciumrohre auffängt. Die Resultate dieser Bestimmungen werde ich in einer späteren Publikation angeben, da sie vor allen Dingen den Zweck hatten, zu prüfen, ob die Tellursäure für Zwecke der Atomgewichtsbestimmungen¹ anwendbar sei oder nicht, und hier nur Angaben über das Verhalten der Tellursäure beim Erhitzen im Platintiegel machen.

Nach BERZELIUS² soll die Säure H_6TeO_6 bei etwa 100° beide Moleküle Wasser verlieren und sich dabei unter Beibehaltung ihrer Krystallform in eine schwach gelbe, in Wasser nur bei anhaltendem Kochen lösliche Masse verwandeln, die der Formel H_2TeO_4 entsprechen soll.

Dafs dem nicht so sei, bemerkte ich schon, als ich bei der Darstellung der Tellursäure das noch mit Salpetersäure verunreinigte Präparat im Trockenschranke erhitze und hierbei die Temperatur versehentlich auf 100° gestiegen und längere Zeit geblieben war; die Säure hatte nicht nur ihre Krystallform, sondern auch ihre Farbe vollständig beibehalten und löste sich ganz leicht in heifsem Wasser, aus dem sie dann in der gewöhnlichen Form wieder auskrystallisierte; allerdings verliert die Säure bei dieser Temperatur schon einen Teil ihres Wassers, aber bei weitem nicht eine Menge, die der für die beiden Moleküle berechneten nur irgendwie nahe kommen dürfte.

Ich verfuhr nun zur Ausführung der Versuche folgendermaßen:

0.9880 g reinste, exsikkatortrockene Säure H_6TeO_6 , welche vor dem Trocknen zur Entfernung etwa noch anhaftender Mutterlauge mit reinem destilliertem Wasser gewaschen worden war, wurden in einem gewogenen Platintiegel nach und nach auf höhere Temperaturen erhitzt, wobei mit größter Vorsicht versucht wurde, bei den 100° nur wenig übersteigenden Temperaturen Gewichtskonstanz zu erhalten. Es stellte sich aber bald heraus, dafs dies so gut wie unmöglich ist, da die Säure beim Erhitzen über 100° langsam, aber stetig ihr Wasser verliert, bis der Rückstand bei 145° Gewichtskonstanz zeigt.

Bei ca. $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf $110\text{--}115^\circ$ hatte die angewandte Substanzmenge 0.0790 g an Gewicht abgenommen, was ungefähr dem für 1 Mol. berechneten Werte entspricht, da 8.00% H_2O gefunden und 7.84% H_2O berechnet wurden.

¹ Es sei hier andeutungsweise bemerkt, dafs ich für das Tellur ein Atomgewicht von 127.51 (O = 16, H = 1.008) gefunden habe.

² l. c., S. 238 ff.

Bei weiterem Erhitzen auf die gleiche Temperatur nahm das Gewicht noch um weitere $0.0113 \text{ g} = 1.14\%$ ab, so daß der Wasserverlust der Tellursäure bei $110\text{--}115^\circ$ 9.14% beträgt. Steigert man nun die Temperatur weiter, so findet eine erneute Wasserabgabe statt, bis bei 145° Gewichtskonstanz erfolgt. Der hierbei gefundene Gewichtsverlust entspricht aber keineswegs dem für $2\text{H}_2\text{O}$ berechneten, denn $0.9880 \text{ g H}_6\text{TeO}_6$ verloren nur $0.1213 \text{ g} = 12.30\%$, während die Theorie 15.68% H_2O verlangen würde.

Wird die Temperatur nun noch mehr erhöht, so findet die weitere Vertreibung des Wassers nur unter Zersetzung der Tellursäure statt, indem bei derjenigen Temperatur, die gerade genügen dürfte, um die letzten Anteile des Wassers zu entfernen, auch schon Sauerstoff mitentweicht, wobei sich die Säure in eine gelbliche Masse verwandelt, die ein Gemisch von Tellursäure mit Tellurtrioxyd und Tellurdioxyd bildet.

Die ausgeführte Bestimmung ergab nämlich, daß $0.9880 \text{ g H}_6\text{TeO}_6$ beim Erhitzen bis auf 170° einen Gewichtsverlust von $0.1679 \text{ g} = 17.01\%$ erlitten hatte, während letzterer, nach der Berechnung, beim Übergang von H_6TeO_6 in H_2TeO_4 nur 15.68% betragen sollte, und sich für den Übergang von H_6TeO_6 in TeO_3 23.52% Gewichtsverlust berechnen.

BRAUNER¹ teilt allerdings mit, daß er die gelbe Tellursäure erhalten habe, indessen glaube ich nach meinen Befunden, daß auch er nur ein Gemisch der Tellursäure mit Tellurtrioxyd unter den Händen gehabt haben dürfte; nebenbei sei noch erwähnt, daß auch das Anhydrid der Tellursäure praktisch nicht rein erhalten werden kann, da auch das Tellurtrioxyd mit beispielloser Leichtigkeit Sauerstoff abgibt und stets mit mehr oder weniger Tellurdioxyd verunreinigt ist.

Als Endprodukt beim Erhitzen der Tellursäure hinterbleibt rein weißes Tellurdioxyd, zu dessen Gewinnung die Hitze einer Bunsenflamme nötig ist; hierbei verloren $0.9880 \text{ g H}_6\text{TeO}_6$ beim Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz $0.3013 \text{ g} = 30.48\%$, während sich für den Übergang von H_6TeO_6 in TeO_2 30.51% berechnen.

Die Tellursäure ist dimorph und 1. in regulären Oktaëdern und 2. in einer Modifikation krystallinisch zu erhalten, welche von

¹ *Chem. Soc. Journ.* **67** (1895), 550.

den älteren Forschern zu dem monoklinen Systeme gerechnet wurden, während nach STAUDENMAIER's¹ Angaben W. MUTHMANN ihre Zugehörigkeit zum trigonalen Systeme bestimmt hatte.

Ich habe diese Angaben in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. L. FINCKH nachgeprüft und gefunden, daß hier ein Irrtum vorliegt. Es gelang uns nämlich, nachzuweisen, daß die neben der regulären bestehende zweite Modifikation weder dem monoklinen, noch dem trigonalen, sondern dem hexagonal-rhomboëdrischen Krystallsysteme angehören.

Wie Herr O. BRUNCK-Freiberg mir auf meine vorläufige Mitteilung hin brieflich mitteilte, hat er in Gemeinschaft mit WEISSBACH ebenfalls vor längerer Zeit eine krystallographische Untersuchung der Tellursäure ausgeführt und ist zu den gleichen Resultaten wie ich gelangt. Da Herr BRUNCK eine ausführliche Veröffentlichung seiner Resultate in Aussicht gestellt hat, kann ich darauf verzichten, und ich will nur bemerken, daß man der hexagonal-rhomboëdrischen Krystallform weit öfter als der regulären begegnet und sie namentlich aus verdünnten wässerigen Lösungen erhält; die Krystalle behalten ihren Glanz — auch bei längerem Aufbewahren an der Luft — dauernd, zeigen parallel der Prismenkanten auf allen $6\infty R$ -Flächen gerade Auslöschung, und als häufigste Form ∞R und R als Abstumpfung der Prismen, während seltener OR als Basis auftritt.

Die Tellursäure ist eine schwache Säure und besitzt einen metallischen, nicht sauren Geschmack; in kaltem, sowie heißem Wasser ist sie in allen Verhältnissen löslich, unlöslich dagegen in absolutem Alkohol, durch welchen letzteren sie aus der wässerigen Lösung als feines mikrokrySTALLINISCHES Pulver ausgefällt wird; aus stark konzentrierten Lösungen scheidet sich die Säure in kompakten, zusammenhängenden Krystallkuchen ab, während sie aus verdünnten Lösungen bei langsamer Verdunstung des Wassers in wohlausgebildeten, vollkommen farblosen und durchsichtigen Einzelkrystallen erhalten wird, die die angenehme Eigenschaft haben, durch Mutterlaugeneinschlüsse nicht so stark verunreinigt zu sein, als die kompakten, strahlenförmig zusammengewachsenen Krystallisationen der konzentrierten Lösungen. Auch beim raschen Eindampfen der Säure erhielt ich, entgegen den Angaben älterer Forscher, keine glasigen

¹ l. c. S. 191.

Massen, sondern ein krystallinisches Produkt, allerdings unter der Voraussetzung, daß die Lösung einige Male mit einem Glasstabe umgerührt wurde.

Wie eben erwähnt, ist die Tellursäure eine schwache Säure; sie rötet blaues Lackmuspapier erst nach längerer Einwirkung sehr wenig und läßt sich, wie ich zeigen werde, unter Anwendung eines Indikators nicht titrieren.

Da nun nach den neueren Anschauungen¹ die Stärke einer Säure, d. h. ihr Säurecharakter, durchaus nicht von der Beständigkeit der Verbindung selbst, sondern nur von dem Grade der Ionenbildung abhängt, unternahm ich es, zur experimentellen Prüfung des Säurecharakters der Tellursäure, Leitfähigkeitsbestimmungen der Säure H_6TeO_6 und ihres neutralen Kaliumsalzes $\text{K}_2\text{TeO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, welch letzteres am leichtesten rein zu erhalten ist und von allen Telluraten die bei weitem größte Löslichkeit in Wasser besitzt, anzustellen, indem ich für die Tellursäure selbst die molekulare, für das Kaliumtellurat die äquivalente Leitfähigkeit maß.

Bei diesen Messungen² fand ich, daß die Tellursäure in gelöstem Zustande — als Lösungsmittel wurde reinstes destilliertes Wasser angewandt — nur in ganz geringem Grade dissoziiert ist, da der bestimmbare Maximalwert bei einer 32fachen Verdünnung noch nicht einmal den Wert 0,5 für die molekulare Leitfähigkeit der Tellursäure ergab. Hieraus läßt sich schließen, daß die Tellursäure in Lösung, genau wie Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Borsäure, für welche bekanntlich auch sehr kleine Werte gefunden worden sind, nur zum kleinsten Teile in Ionen gespalten ist, während die Hauptmenge als nicht dissoziierte Säure in Lösung geblieben ist.

Das zu den Messungen verwendete Wasser wurde durch anhaltende Destillation von destilliertem und über Ätzkalk stehengelassenem Wasser, welches aus einem Destillationsgefäße durch eine Kühlschlange aus Zinn abdestilliert wurde, gewonnen und hierbei nur das zweite Drittel des Destillates aufgefangen, welches eine Leitfähigkeit von $0.5 \cdot 10^{-6}$ bis höchstens $1 \cdot 10^{-6}$ besaß.

¹ OSTWALD, Grundlinien d. anorg. Chem., S. 241.

² Ich hatte mich bei den physikalisch-chemischen Bestimmungen der ausgezeichneten Hilfe des Herrn Privatdozent Dr. HOFER zu erfreuen, dem ich auch an dieser Stelle für seine mir bewiesene Liebenswürdigkeit meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Die Bestimmungen selbst wurden in einem rauchfreien Zimmer bei einer Temperatur von 25° ausgeführt, welche letztere durch ein von Herrn HOFER konstruiertes elektrisches Rührwerk mit elektrischer Heizung konstant erhalten wurde.

Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit der Tellursäure.

1. Benutzt wurde ein Präparat der Tellursäure, welches nach der üblichen Reinigung noch 5 mal in einer Platinschale umkrystallisiert und vor dem Trocknen im Exsikkator noch durch Waschen mit reinstem destillierten Wasser von etwa anhängender Mutterlauge befreit worden war.

2. Zu den einzelnen Bestimmungen wurden je 20 ccm von $\frac{1}{4}$ -norm. Tellursäurelösung angewandt, d. h. einer Lösung, welche auf 50 ccm 2.8625 g Tellursäure gelöst enthält.

3. Die Kapazität des Widerstandsgefäßes wurde, wie üblich, mit $\frac{1}{50}$ -norm. Kaliumchloridlösung gemessen und zu $k = 118.17$ gefunden.

4. Gefunden wurden nach der KOHLRAUSCH'schen Methode folgende Werte:

$$t = 25^{\circ},^1$$

I.	v 16	a 642	w 10000	μ 0.3390
II.	4	270.3	1000	0.17482
	8	192.0	1000	0.22470
	16	634.5	10000	0.32820
	32	530.0	10000	0.42640
III.	4	270.0	1000	0.17480
	8	184.5	1000	0.21400
	16	615.0	10000	0.30200
	32	500.0	10000	0.37820
also im Mittel:				
	4	270.15	1000	0.17480
	8	188.25	1000	0.21930
	16	624.75	10000	0.32050
	32	515.00	10000	0.40230

¹ t = Temperatur; v = Verdünnung; a = Stellung des Kontakträdchens; w = Widerstand, ausgedrückt in Ohm; μ = molekulare Leitfähigkeit.

Größere Verdünnungen als $v = 32$ zu messen, war mir leider nicht möglich, da die hierzu nötigen Widerstandsgefäße nicht zur Verfügung standen.

Vergleicht man nun die von mir für μ gefundenen Zahlenwerte mit denen, die für die anderen Säuren der Schwefelgruppe angegeben sind, so bemerkt man einen ganz erheblichen Unterschied, denn für die Selensäure fand OSTWALD, bei 25° und $v = 32$, den Wert 539, und KOHLRAUSCH bestimmte die Leitfähigkeit einer 50%-igen Schwefelsäure bei 78° zu 370. Dagegen findet man bei Berücksichtigung der schwachen Säuren, daß die Tellursäure ihrem Säurecharakter nach ein völliges Analogon des Schwefelwasserstoffs und der Cyanwasserstoffsäure ist, deren Leitfähigkeiten, von OSTWALD bei 25° und einer 32fachen Verdünnung bestimmt, die mit meinen Resultaten gut übereinstimmenden Zahlen: H_2S zu 0.91 und HCN zu 0.46 ergaben.

Bestimmung der äquivalenten Leitfähigkeit des neutralen Kaliumtellurats.

1. Benutzt wurde ein Präparat, welches aus einem Gemisch von reiner Tellursäure und reiner, frisch bereiteter Kalilauge durch Alkohol gefällt und, zur Entfernung etwa anhaftender Kalilauge, öfters mit reinem Wasser ausgewaschen worden war. Die Krystalle wurden bis zur Gewichtskonstanz in einem mit Chlorcalcium angefüllten Exsikkator getrocknet.

2. Angewandt wurden je 20 ccm einer äquivalenten Kaliumtelluratlösung, d. h. einer solchen, die auf 100 ccm 0.5625 g $\text{K}_2\text{TeO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ enthielt.

3. Die Kapazität des Widerstandsgefäßes wurde wieder mit $1/50$ -norm. Kaliumchloridlösung bestimmt und zu 109.30 gefunden.

4. Erhalten wurde folgende Zahlenwerte, bei denen unter λ die äquivalente Leitfähigkeit zu verstehen ist:

(S. Tabelle, S. 10.)

Vergleicht man diese Werte mit den für andere neutrale Kalisalze zweibasischer Säuren gefundenen, so ergibt sich, daß sie sich einerseits von denen des neutralen Kaliumsulfats ziemlich weit entfernen, für die WALDEN bei 25° und 1024facher Verdünnung die Zahl 272.80 fand, während sie andererseits in ganz gute Übereinstimmung mit den für das neutrale Kaliumkarbonat experimentell gefundenen Werten zu bringen sind.

$t = 25^{\circ}$.

	v	a	w	λ
I.	32	781.50	100	125.10
	64	663.00	100	137.60
	128	511.00	100	146.20
	256	347.00	100	148.70
	512	213.00	100	151.50
	1024	587.50	1000	159.40
II.	32	780.50	100	124.60
	64	663.00	100	137.60
	128	515.00	100	148.60
	256	359.50	100	157.00
	512	227.00	100	164.30
	1024	600.50	1000	168.20
also im Mittel:				
	32	781.00	100	124.85
	64	663.00	100	137.60
	128	513.00	100	147.40
	256	353.75	100	152.85
	512	220.00	100	157.90
	1024	594.00	1000	163.80

In Übereinstimmung mit den soeben angegebenen Resultaten mußte nun auch der Fall eintreten, daß die Tellursäure sich nicht unter Anwendung eines Indikators titrieren lassen würde, und ich fand diese Vermutung vollkommen bestätigt, als ich mir zur Darstellung des neutralen Kaliumtellurats, welches ich zu den Leitfähigkeitsbestimmungen benötigte, durch Titration mit Normallauge eine genaue neutrale Lösung darstellen wollte.

Die Tellursäure verhält sich Lackmustinktur gegenüber ganz genau so, wie die wässrige Lösung des Schwefeldioxyds, denn noch bevor die äquivalente Menge Normallauge zugegeben ist, geht die Farbe des Indikators langsam und stetig durch Violett in Blau über, ohne daß man den Farbenumschlag genau erkennen könnte. Dementsprechend zeigt auch die Lösung des neutralen Kaliumtellurats alkalische Reaktion.

Bei einigen Titrationsversuchen, die ich anstellte, um die Einwirkung der verschiedenen gebräuchlichen Indikatoren zu studieren, erhielt ich die günstigsten Resultate noch mit Phenolphthaleïn, indem der Farbenumschlag bei Anwendung von 20 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. Tellur-

säurelösung nach Zugabe von 16 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlauge eintrat, während Lackmustinktur schon nach Zusatz von 9 ccm Lauge seine Farbe veränderte und Methylorange sowohl als auch Congo sich überhaupt als vollkommen ungeeignet erwiesen.

Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung für Tellursäure.

Obwohl schon durch die Leitfähigkeitsbestimmungen zur Evidenz bewiesen war, daß die Tellursäure nur zum Teil in ihrer wässerigen Lösung in Ionen gespalten sei, schien es mir doch noch ganz angebracht, auch die Gefrierpunktserniedrigung zu bestimmen, um genau feststellen zu können, daß die Tellursäure als Nichtelektrolyt auftritt.

Zur Ausführung dieser Bestimmungen mußte die Säure ebenfalls wieder in wässriger Säure angewandt werden, da sie sich in den sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln entweder gar nicht, oder nur teilweise und unter Zersetzung auflöst; es ergab sich nun hierbei, daß die Konstante T des Wassers, in dem die Tellursäure gelöst war, 19 wie für jeden anderen Nichtelektrolyten, z. B. Harnstoff, betrug.

Für die Bestimmungen nach dem BECKMANN'schen Verfahren wurde dasselbe Präparat der Säure und dasselbe reinste Wasser wie zu den Leitfähigkeitsbestimmungen benutzt, und ich erhielt dabei folgende Zahlen:

	S	L	D	M^1
1	0.3242 g	20.1388 g	0.140°	218.50
2	0.8715	20.1388	0.385	213.75
3	0.4575	20.0008	0.190	228.70
4	0.3405	20.1000	0.160	201.40

Wie ersichtlich, haben diese Bestimmungen unter Benutzung des Wertes $T = 19$ für die Konstante des Wassers ein Molekulargewicht der Tellursäure von 215 im Mittel ergeben; und dies ist ein Wert, der mit dem für H_6TeO_6 zu 229.6 berechneten vorzüglich übereinstimmt.

¹ S = angewandte Substanz in Grammen; L = Gewicht des als Lösungsmittel benutzten Wassers in Grammen; D = beobachtete Gefrierpunktserniedrigung; M = gefundenes Molekulargewicht.

Und somit hat denn auch diese Bestimmung erneut den Beweis dafür erbracht, daß die Tellursäure zu den schwächsten, uns bekannten Säuren zu zählen ist.

Aus dem merkwürdigen Verhalten der Tellursäure bei den oben beschriebenen Versuchen scheint mir hervorzugehen, daß sie nicht die Konstitutionsformel:

besitzt, sondern, daß ihr weit eher die Formel:

zukommt; denn meiner Ansicht nach läßt sich nur durch die zweite Formel die Eigenschaft der Säure, beim Austreiben des Wassers gleichzeitig mit Sauerstoff abzugeben, erklären.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die beiden Moleküle Wasser nicht als Krystall-, sondern als Konstitutionswasser zu betrachten sind, und es sprechen für diese Annahme folgende Gründe:

1. verliert die Säure gleichzeitig mit dem zweiten Moleküle des ihr zugehörigen Wassers Sauerstoff;

2. verhält sich die Substanz, welche von den älteren Forschern als H_2TeO_4 , von mir aber als ein Gemenge von H_6TeO_6 mit TeO_3 angesprochen wird, äußerst indifferent gegen chemische Agentien und scheidet sich, wenn sie in Reaktion gebracht ist, nur wieder als H_6TeO_6 bzw. in Gestalt deren Derivate ab;

3. verwandelt sich das Hydrat $\text{H}_2\text{TeO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ mit der größten Leichtigkeit in die Säure H_6TeO_6 ;

4. ist die Tellursäure nicht esterifizierbar,¹ da man hierbei stets — nach den uns zur Verfügung stehenden Methoden — zu Derivaten der Säure H_2TeO_4 gelangen müßte, welch' letztere aber sicher ebensowenig existieren werden, als die Säure selbst;

¹ Ich werde hierüber, sowie über die Eigenschaften der Tellurate in einer späteren Abhandlung berichten.

5. müßte bei den Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung doch auch ein Wert für das Molekulargewicht der Säure gefunden worden sein, der kleiner als der $H_2TeO_4 = 193.6$ berechnete hätte sein müssen, da man ja bekanntlich bei diesen Methoden stets Zahlen zu erhalten pflegt, welche zwischen $+20$ und -20 des berechneten Wertes liegen.

Ich stehe daher nicht an, der Tellursäure die Konstitutionsformel

zuzuerteilen.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es ist zu empfehlen, das ungarische Rohtellur nicht als solches nach der von STAUDENMAIER angegebenen Methode auf Tellursäure zu verarbeiten, sondern das Tellur erst aus dem rohen Produkte abzuscheiden.

2. Die Methode, die Tellursäure in Gestalt ihres Baryumsalzes abzuscheiden, ist zu verwerfen.

3. Die von BERZELIUS beschriebene Säure H_2TeO_4 existiert nicht; sie ist ein Gemenge von H_6TeO_6 mit TeO_3 , öfters mit TeO_2 verunreinigt.

4. Die Tellursäure giebt beim Erhitzen bis auf 145° Wasser ab; der hierbei erreichte Gewichtsverlust entspricht jedoch nicht dem für $2H_2O$ berechneten; über diese Temperatur erhitzt, giebt die Säure gleichzeitig mit dem letzten Anteile des Wassers schon Sauerstoff ab und verwandelt sich in das sub 3 beschriebene Gemenge

5. Die Tellursäure ist dimorph und krystallisiert sowohl nach dem regulären als auch nach dem hexagonal-rhomboëdrischen Systeme.

6. Aus den angeführten Leitfähigkeitsbestimmungen ist zu entnehmen, daß die Tellursäure eine sehr schwache Säure, d. h. in Lösung nur zum geringsten Teile dissoziiert ist; sie steht auf gleicher Stufe mit Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoffsäure; die für die Leitfähigkeit des neutralen Kaliumtellurats gefundenen Zahlenwerte zeigen ebenfalls einen erheblichen Unterschied von den anderen Säuren der Schwefelgruppe.

7. In ihrem Verhalten bei der Titration mittels Indikatoren ist die Tellursäure ein völliges Analogon der wässrigen Lösung des Schwefeldioxyds.

8. Durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung für Tellursäure ist bewiesen worden, daß die Säure ein Nichtelektrolyt ist.

9. Der Tellursäure kommt nicht die Konstitutionsformel $\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, sondern die Formel H_6TeO_6 zu, d. h. die beiden Moleküle Wasser sind als Konstitutionswasser zu betrachten.

München, Anorganisch-chem. Laboratorium der königl. techn. Hochschule, August 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. September 1901.