

87. O. Steiner: Ueber Diphenyltellurid und das Atomgewicht des Tellurs.

(Eingeg. am 13. Februar 1901; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Alle bisher ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Tellurs gründen sich auf Analysen anorganischer Präparate, deren Reinigungsmethoden (Krystallisation, Sublimation, Destillation des Tellurs im Wasserstoffstrom) keine völlige Gewähr für die Trennung von Beimengungen ähnlicher Substanzen bieten und nicht geeignet sind, das Tellur von dem beigemengten, und wie man annimmt, ihm vielleicht sehr ähnlichen und verwandten, fremden Element, das die Erhöhung seines Atomgewichtes bedingt, zu trennen.

Neuerdings ist bestätigt worden, durch Arbeiten von Krafft und Lyons¹⁾, dass das Tellur in seinen flüchtigen aromatischen Verbindungen als vollkommenes Analogon des Schwefels und Selens auftritt. Das Tellur gehört seinem chemischen Verhalten nach unstreitig zur Schwefelgruppe. Trotzdem stehen bekanntlich die bisherigen, zum Theil mit grosser Sorgfalt ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen mit dem periodischen System nicht im Einklang²⁾. Durch den von den genannten Autoren angegebenen und von mir im Folgenden eingeschlagenen Weg, auf dem die Lösung der Aufgabe mit Hilfe einer im Vacuum leicht flüchtigen, organischen Tellurverbindung versucht wird, kann man aber das Tellur ebenso leicht wie jede andere Substanz von Beimengungen befreien und somit das Atomgewicht mit grösserer Sicherheit als bisher ermitteln.

Eine leicht flüchtige und genau charakterisirte Tellurverbindung ist das Diphenyltellurid, $(C_6H_5)_2Te$, welches sich nach der Methode von Krafft und Lyons³⁾ durch Umsetzung von Quecksilberdiphenyl mit Tellur aus reinen Ausgangsmaterialien gewinnen lässt: $(C_6H_5)_2Hg + 2Te = (C_6H_5)_2Te + HgTe$. Das zur Verwendung gelangte Tellur bezog ich in bereits gereinigtem Zustande; es stammte nach gefälliger Angabe der Firma C. A. Kahlbaum aus Ungarn und »war so rein, dass sich in 8–10 g keine Verunreinigungen finden. Dasselbe war aus vorher ganz rein dargestellter telluriger Säure nach einem besonderen Verfahren durch Reduction hergestellt«. Ich erhitze 36.5 g von diesem sehr fein gepulverten Tellur mit 50 g reinem Quecksilberdiphenyl, $(C_6H_5)_2Hg$, in einer mit Kohlendioxyd gefüllten Einschmelzröhre während 15 Stunden auf 220–230°. Der

¹⁾ Diese Berichte 27, 1772 [1894].

²⁾ Berzelius 128.9–128.3. Staudenmayer 127.5. v. Hauer 127.9. Masumi Chikashigé 127.6. Wills 128. Metzner 127.9. Brauner 127.5. Atomgewicht des Jods: Stass 126.86.

³⁾ Diese Berichte 27, 1769 [1894].

Röhreninhalt wurde mit Aether extrahirt, vom HgTe abfiltrirt und das zurückbleibende gelbbraune Oel einer ersten Rectification unter 10 mm Druck unterworfen. Das hierbei erhaltene Product, ein schwach gelb gefärbtes Oel, wurde nochmals mit 5 g fein gepulvertem Tellur während 3 Stunden auf 220° erbitzt, damit die letzten Antheile von Quecksilberdiphenyl, nach Vorschrift von Krafft und Lyons, zersetzt würden, und das Ganze sodann einer zweiten Destillation unter 10 mm Druck unterworfen. Schliesslich destillirte ich das Diphenyltellurid über metallische Kupferspähe und dann noch zweimal für sich, wobei das Destillationsproduct in drei Fractionen getheilt und immer nur die mittlere Fraction zur folgenden Rectification verwendet wurde. Das so erhaltene Diphenyltellurid ging auch im Vacuum der Quecksilberluftpumpe constant über. Dieses Destillat wurde nun in drei Fractionen aufgefangen und der mittlere Antheil zur Analyse verwendet. Alle Destillationen wurden unter Benutzung eines regulirten Bades einer Wood'schen Legirung ausgeführt, sodass das Diphenyltellurid sehr langsam und bei vollkommen constanter Temperatur (bei 10 mm Druck bei 174° , im Vacuum je nach wechselnder Steighöhe bei 110 – 112°) überdestillirte.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes des Tellurs unterwarf ich das so erhaltene Diphenyltellurid, ein Oel von starkem Lichtbrechungsvermögen, der Elementaranalyse, um den Kohlenstoffgehalt möglichst genau zu ermitteln und daraus das Atomgewicht des Tellurs zu berechnen. Beim Diphenyltellurid ändert ein Fehler in der Kohlenstoffbestimmung von 0.1 pCt. das Atomgewicht des Tellurs um 0.5. Die Schwankungen der procentischen Zusammensetzung ergeben sich aus folgender Tabelle:

Te = 125	126	127	128	129
C = 51.60 pCt.	51.41 pCt.	51.22 pCt.	51.04 pCt.	50.86 pCt.
H = 3.61 »	3.61 »	3.59 »	3.58 »	3.57 »
Te = 44.79 •	44.99 »	45.18 »	45.37 »	45.57 »

Man kann also mit Hülfe dieses Verfahrens durch die gewöhnlichen Hilfsmittel des Laboratoriums das Atomgewicht des Tellurs auf 0.5 mit Sicherheit feststellen. Es wurden im Ganzen fünf Kohlenstoff-Bestimmungen durch vorsichtige Verbrennung des Diphenyltellurids im Sauerstoffstrom mit feinkörnigem Bleichromat ausgeführt.

0.2925 g Sbst.: 0.5512 g CO_2 = 51.39 pCt. C. Atomgew. des Tellurs = 126.1 — 0.2559 g Sbst.: 0.4811 g CO_2 = 51.28 pCt. C. Atomgew. des Tellurs = 126.7. — 0.23065 g Sbst.: 0.4341 g CO_2 = 51.34 pCt. C. Atomgew. des Tellurs = 126.4

Die Berechnung des Atomgewichts für Tellur geschah unter der Voraussetzung, dass $C = 12.003$ und $H = 1.008$ sei. — Behufs Prüfung des Diphenyltellurids auf seine Reinheit wurde es nochmals unter 12 mm Druck fractionirt destillirt und das Destillationsproduct in drei verschiedenen Fractionen aufgefangen, von denen die erste Fraction etwa $\frac{3}{5}$ und die beiden anderen je $\frac{1}{5}$ der Gesamtmenge betrug.

I. Fraction. 0.2140 g Sbst.: 0.4031 g $CO_2 = 51.88$ pCt. C. Atomgew. des Tellurs = 126.2 — III. Fraction. 0.2578 g Sbst.: 0.4849 g $CO_2 = 51.31$ pCt. C. Atomgew. des Tellurs = 126.6.

Alle fünf Bestimmungen ergeben also im Mittel für das Atomgewicht des Tellurs 126.4. Das Atomgewicht des Jods beträgt nach Stass $J = 126.85$, $O = 16.00$. Es mag noch kurz erwähnt werden, dass die Methode vor ihrer Anwendung durch analoge Untersuchung des Diphenylselenids¹⁾ geprüft worden ist. Reines Diphenylselenid gab bei zwei sorgfältigen Analysen Zahlen, die für $Se = 78.8$ und 79.3 als Atomgewicht ergeben, während die jetzt adoptirte Zahl = 79.1 ist.

0.2812 g Sbst.: 0.6375 g $CO_2 = 61.85$ pCt C. Atomgew. des Selen = 78.8. — 0.5371 g Sbst.: 1.2158 g $CO_2 = 61.71$ pCt C. Atomgew. des Selen = 79.3.

Eine Wiederholung der Darstellung und Analyse des Diphenyltellurids ergaben wieder: $Te = 126.7$ und $Te = 126.5$.

Bei der Analyse ihres ersten, jedenfalls sehr reinen Präparats von Diphenyltellurid fanden Krafft und Lyons den Kohlenstoffgehalt zu 51.52 pCt., woraus sich das Atomgewicht des Tellurs noch etwas kleiner berechnen würde (s. die Tabelle).

Ich kann nun für meine Atomgewichtsbestimmungen nicht den Anspruch absoluter Genauigkeit machen. Zu diesem Zweck müsste noch eine Tellurbestimmung, etwa nach Brauner, mit dem Diphenyltellurid ausgeführt werden, und erst, wenn beide Analysen übereinstimmen, dürfte man mit Sicherheit das Telluratomgewicht (126.4) als das richtige betrachten können. Auf jeden Fall ist aber durch die vorliegende Atomgewichtsbestimmungsmethode ein neuer Weg angegeben, der es ermöglicht, das wirkliche Atomgewicht des Tellurs zu bestimmen. Wenn man will, kann man auch die Ditolyltelluride, welche nicht nur im luftverdünnten Raum unzerstört flüchtig sind, sondern auch durch Krystallisation gereinigt werden können und dadurch noch mehr Garantien für ihre Reinheit bieten, in den Bereich der Untersuchungen ziehen.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

¹⁾ Krafft und Lyons, diese Berichte 27, 1771 [1894].