Untersuchungen aus dem Laboratorium des Prof. v. Gorup-Besanez in Erlangen.

(Eingelaufen den 20. December 1875.)

I. Ueber einige Tellurverbindungen;

von Dr. Fr. Becker.

1) *Reindarstellung des Tellurs.* — Das Rohtellur bezog ich von Lenoir & Forster in Wien. Es enthielt 75 bis 80 pC. Tellur. Zur Darstellung von chemisch-reinem Tellur wurde das Rohmaterial im Wasserstoffstrome sublimirt. Die Sublimation gab die besten Resultate bei folgender Ausführung :

In eine 80 Centimeter lange Verbrennungsröhre schob ich einen Asbestpfropfen so ein, daß er noch 20 Centimeter vom Ende entfernt war, füllte dann das zerkleinerte Rohtellur darauf, setzte einen Asbestpfropfen vor, verband das hintere Ende der Röhre mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat, der völlig trockenes Wasserstoffgas lieferte, das vordere Ende aber mit einer abwärts gebogenen Röhre und erhitze im Verbrennungsofen zum Glühen. Die Röhre muß vom hinteren Ende bis etwas über den zweiten Asbestpfropfen glühen und zwar heftig, der Wasserstoffstrom muß ferner ein ununterbrochener sein, dann geht die Sublimation leicht und schnell von Statten.

Der zwischen den Asbestpfropfen befindliche Rückstand, die Tellurmetalle enthaltend, die durch Erhitzen kein Tellur mehr abgeben, wurde, um alles Tellur zu erhalten, im trockenen Chlorgase erhitzt. Unter Feuererscheinung bildete sich Tellurchlorid, welches sich im kälteren Theile des Apparates zu einem gelblich-weißen Pulver verdichtet, während die

nichtflüchtigen Chlormetalle zurückbleiben. Zu den bekannten Eigenschaften des reinen Tellurs möchte ich hinzufügen, daß dichte Schichten desselben geschmoizen gelblichbraun und durchscheinend sind.

2) *Bildung von Tellurwasserstoff bei der Sublimation des Tellurs im Wasserstoffstrome.* — A. Löwe *) fand, daß sich bei der Sublimation des Tellurs im Wasserstoffstrome geringe Mengen Tellurwasserstoff bilden, was jedoch Wöhler und Schönlein nicht beobachten konnten. In der mir zu Gebote stehenden Literatur konnte ich nichts darüber finden, ob diese Frage erledigt sei. Ich stellte daher zur Entscheidung derselben nachstehenden Versuch an.

Die Sublimation des Tellurs im Wasserstoffstrome wurde wie oben beschrieben vorgenommen, nur kam, um das Hinüberreißen von Tellur vollständig zu hindern, vorne in die Verbrennungsröhre noch ein dritter Asbestpfropfen. Die mit dem vorderen Ende der Verbrennungsröhre verbundene Gasableitungsröhre wurde mehrmals U-förmig gebogen und endete abermals in eine U-Röhre, in der sich als Sperrflüssigkeit Kalilauge befand. Als hierauf die Sublimation in Gang gesetzt wurde, nahm die Kalilauge sehr bald die charakteristische rothe Färbung des Hydrotellurkaliums an. Daß die Färbung wirklich von Tellur herrühre, wurde dann noch durch die gewöhnlichen Reactionen nachgewiesen.

Ich glaube hierdurch die Bildung von Tellurwasserstoff nachgewiesen zu haben. Die Menge des in der Kalilauge enthaltenen Tellurs war übrigens gering und konnte daher leicht übersehen werden, wenn man sich nur auf die Flammenfärbung des entweichenden Gases verließ.

3) *Darstellung der Tellursäure.* — Die Tellursäure wurde zuerst von Berzelius durch Einleiten von Chlor in

*) Journal für praktische Chemie **60**, 163.

die alkalische Lösung der tellurigen Säure dargestellt. Ich arbeitete genau nach der Vorschrift, mußte aber einen ganzen Tag Chlor einleiten, ehe alle tellurige Säure in Tellursäure übergeführt war. Ich kann daher A. Oppenheim's Angabe, daß auf diesem Wege sehr schwer Tellursäure darzustellen ist, nur bestätigen. Ich versuchte nun Oppenheim's Methode *), nämlich Schmelzen von tellurigsauerm Kalium mit Kaliumchlorat. Hierbei traten jedoch einige Mifsstände auf; erhitzt man nämlich das Gemisch zu stark, so wird ein Theil der gebildeten Tellursäure wieder zu telluriger Säure reducirt; erhitzt man aber zu schwach, so wird nicht alle tellurige Säure in Tellursäure übergeführt. Ein weiterer Uebelstand ist der, daß wegen der heftigen Einwirkung des Kaliumchlorats ein Spritzen der Masse nicht zu vermeiden ist. Auch durch Schmelzen von Tellur selbst mit Kalihydrat und Kaliumchlorat kann man Tellursäure erhalten; doch ist dann die Einwirkung des Kaliumchlorats eine noch viel heftigere. Durch die Methode, die im Folgenden beschrieben ist, gelang es mir, die Tellursäure ohne allen Verlust und in sehr bequemer Weise zu erhalten.

Ich liefs auf gelöste tellurige Säure verschiedene Oxydationsmittel einwirken und fand, daß die salpetersaure Lösung der tellurigen Säure, mit Bleisuperoxyd versetzt, sich leicht und schnell zu Tellursäure oxydirt. Man verfährt am Zweckmäfsigsten wie folgt.

Fein gepulvertes Tellur wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, wobei ein Ueberschufs von Tellur und jedes Erwärmen vermieden werden muß, damit sich keine wasserfreie tellurige Säure ausscheidet. Hierauf wird Bleisuperoxyd in einigem Ueberschusse zugefügt und so lange gekocht, bis einige Tropfen der filtrirten Flüssigkeit mit Zinnchlorür versetzt eine

*) Journal für praktische Chemie 71, 267.

braune Färbung nicht sofort hervorrufen. Sollte dies nach einstündiger Einwirkung nicht der Fall sein, so fehlt es entweder an Salpetersäure, oder an Bleisuperoxyd. Ist alle tellurige Säure in Tellursäure übergeführt, so wird filtrirt, im Filtrate das Blei durch Schwefelsäure ausgefällt, wobei jeder Ueberschuss zu vermeiden ist und das Filtrat hiervon zur Austreibung der Salpetersäure im Wasserbade eingedampft. Dampf man auf freiem Feuer ein und ist nicht sehr vorsichtig, so kann die Temperatur zuletzt so hoch steigen, dass die Tellursäure ihr Wasser verliert und in unlösliches Tellursäureanhydrid übergeht. Die eingedampfte Masse wird mit Alkohol und Aether einige Zeit digerirt, um alle Schwefelsäure zu entfernen. Ist dies geschehen, so wird der Rückstand in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, von etwa noch vorhandenem schwefelsaurem Blei abfiltrirt, und die Tellursäure dann durch zweimaliges Umkrystallisiren völlig rein erhalten. Die Krystallisation bewerkstelligt man im luftverdünnten Raume. Bei dieser bequemen Darstellungsweise, wobei man die Säure leicht vollkommen rein erhält, hat man so gut wie gar keinen Verlust. Aus der salpetersauren Lösung der tellurigen Säure mit Bleisuperoxyd krystallisirt nach dem Erkalten ein Salz heraus, das ich zuerst für die schon von A. Oppenheim dargestellte Doppelverbindung von tellursaurem und salpetersaurem Blei hielt. Die Analyse ergab jedoch, dass es nur salpetersaures Blei war.

4) *Tellur und Schwefel.* — Tellurige Säure wie Tellursäure werden nach Berzelius *) aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt und zwar erhält man im ersten Fall Tellursupersulfür TeS_4 , im letzteren Tellursupersulfid TeS_2 . Ich habe diese Niederschläge analysirt und dafür in der That die diesen Formeln entsprechenden Zahlen erhalten. Da jedoch

*) Pogg. Ann. 8, 413.

die Tellursäure so leicht zu telluriger Säure reducirt wird, weil das dritte Sauerstoffatom nur mit geringer Kraft vom Tellur festgehalten wird, so lag es nahe, zu vermuthen, daß die Tellursäure durch Schwefelwasserstoff in tellurige Säure unter Ausscheidung von Wasser und Schwefel und dann erst in Tellursupersulfür verwandelt werde :

Um darüber Aufschluß zu erhalten, wurde der durch Fällung der Tellursäure mit Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag (nach Berzelius TeS_3) fein zerrieben längere Zeit mit Schwefelkohlenstoff digerirt. Nach einigen Stunden hatte dieser viel Schwefel gelöst und gab der Rückstand bei der quantitativen Schwefelbestimmung 6,145 pC. Schwefel, während die Formel TeS_3 42,85 pC. und die Formel TeS_2 33,33 pC. Schwefel erfordert. Es kann mithin der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Rückstand keine der obigen Verbindungen sein. Der durch Fällung der tellurigen Säure mit Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag, in gleicher Weise mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, gab einen Rückstand, der bei einer quantitativen Schwefelbestimmung gar nur 3,69 pC. Schwefel lieferte. Berücksichtigt man, daß sich die Niederschläge sehr schwer fein pulvern lassen und sich stark zusammenballen, so liegt es nahe, den gefundenen geringen Schwefelgehalt auf unvollkommene Extraction desselben zurückzuführen. Jedenfalls aber wird man aus diesen Beobachtungen den Schluss ziehen dürfen, daß die durch Fällung mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschläge als chemische Verbindungen nicht angesehen werden können, sondern Gemenge von Tellur und Schwefel in annähernd constanten Verhältnissen sind :

Hiermit soll jedoch durchaus nicht gesagt sein, daß durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von telluriger Säure u. s. w. keine Schwefelverbindung des Tellurs entsteht, sondern ich glaube im Gegentheil, daß im Anfang allerdings sich Verbindungen bilden, die sich aber alsbald wieder zersetzen. Beobachtet man nämlich die Lösung der tellurigen Säure, in welche Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde, näher, so sieht man, wie jede Schwefelwasserstoffblase die Ausscheidung eines feinen rothen Niederschlags veranlaßt, welcher sich dann erst an der Oberfläche der Flüssigkeit schwarz färbt *).

5) *Saures weinsaures Telluroxyd.* — Wasserhaltige tellurige Säure wird von Weinsäure leicht und reichlich gelöst. Diese Lösung von der überschüssigen tellurigen Säure abfiltrirt und verdunstet hinterläßt nach Berzelius **) strahlig krystallisirtes weinsaures Telluroxyd. Ausser diesem Salze hat Berzelius noch eine Reihe ähnlicher Salze dargestellt, in denen allen die tellurige Säure entschieden als Basis auftritt. Keines dieser Salze ist jedoch jemals quantitativ analysirt. Meine Beobachtungen sind folgende: Dampft man die Lösung von telluriger Säure in Weinsäure ein und zwar auf dem Wasserbade, so erhält man beim Erkalten einen dicken Syrup, der mir aber niemals strahlig krystallisiren wollte. Erhitzt man den Syrup etwas stärker, so schwillt er zu einer blasigen Masse auf, die beim Erkalten an der Luft ungemein schnell Wasser anzieht und weich wird. Ueberläßt man jedoch eine concentrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung (ich arbeitete an heißen Sommertagen), so krystallisirt das weinsaure Salz in langen, radial

*) Nach einer mir vor Jahren gemachten brieflichen Mittheilung ist Hlasiwetz zu ähnlichen Resultaten gekommen. Gp.

**) Pogg. Ann. 9, 143.

gestellten, spiefsigen, wasserhellen Krystallen aus. Diese Krystalle sind sehr schwer von der dicken Mutterlauge zu Lefreien. Ich presste sie zu diesem Zwecke zwischen Fließpapier ab, löste sie in wenig Wasser und liefs wieder krystallisiren. An der Luft verwittern diese Krystalle und werden weifs und undurchsichtig. Das bei 100° getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen.

0,355 Grm. Substanz gaben 0,0608 Tellur.

0,366 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,389 Kohlen-
säure und 0,113 Wasser.

Diese Zahlen stimmen nur für ein Salz von der Formel

welches als saures weinsaures Telluroxyd bezeichnet werden könnte, wie nachstehende Zusammenstellung der berechneten und der gefundenen Werthe lehrt :

	Atome	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	16	26,52	26,26
Wasserstoff	20	2,76	3,41
Tellur	1	17,68	17,13
Sauerstoff	24	—	—

Jede andere denkbare Formel verlangt für die drei bestimmten Elemente wesentlich abweichende Werthe. Folgende Gleichung könnte die Bildung des sauren weinsauren Telluroxyds ausdrücken :

Es träte demnach in diesem Salze das Tellur vierwerthig auf und ich möchte bemerken, dafs ausser diesem Salze und dem noch nicht dargestellten neutralen weinsauren Telluroxyd kein Salz, in dem das Tellur zweiwerthig auftritt, möglich ist, ohne dafs Sauerstoff abgeschieden wird, was nicht wahrscheinlich ist. Ich gedenke die weinsauren Salze des Tellurs noch weiter zu untersuchen.

6) *Triäthyltellurjodid*. — Vor einem Jahrzehnt gelang es v. Oefele *), im Kolbe'schen Laboratorium durch Ver-

*) Diese Annalen **1882**, 32.

einigung gleicher Molecule von Einfach-Schwefeläthyl und Jodäthyl das *Triäthylsulfinjodid*, $S(C_2H_5)_3J$, somit eine Verbindung darzustellen, in welcher der Schwefel vierwerthig auftritt. Durch Behandlung des Jodids mit feuchtem Silberoxyd wurde das Jod in dieser Verbindung durch Hydroxyl ersetzt, und so eine starke Base das *Triäthylsulfhydroxyd*, $(C_2H_5)_3SOH$, erhalten. Es lag nahe, die aus diesen Beobachtungen sich ergebenden allgemeinen Betrachtungen auf das dem Schwefel so nahe stehende Tellur auszudehnen, von dem es seit Wöhler's Untersuchungen über das Telluräthyl bekannt ist, dafs es sich in der letzteren Verbindung insofern vierwerthig verhält, als dieselbe als zweiwerthiges Radical erscheint.

Cahours *) hat auch bereits ähnliche Betrachtungen angestellt und durch Einwirkung von Jodmethyl auf Tellurmethyl eine Verbindung dargestellt, welche er als *Trimethyltellurjodid* anspricht, und von welcher er einige Eigenschaften angiebt. Telluräthyl soll sich zu Jodäthyl ähnlich verhalten wie Tellurmethyl zu Jodmethyl. Da jedoch weder Eigenschaften noch Analysen der Aethylverbindung angegeben sind und auch von der Methylverbindung: dem Trimethyltellurjodid, Analysen nicht gemacht zu sein scheinen, so stellte ich mir die Aufgabe, die Aethylverbindung darzustellen und näher zu studiren.

Zu diesem Zwecke stellte ich zunächst Telluräthyl dar und verfuhr dabei genau nach den Angaben von Wöhler und Mallet.

Ein Theil Tellur wurde mit dem kohligen Rückstand von 10 Th. Weinstein in einer Porcellanretorte bis zur Rothgluth erhitzt und so lange auf dieser Temperatur erhalten, bis die Entwicklung von Kohlenoxyd aufgehört hatte. Nach dem

*) Compt. rend. 60, 620.

Erkalten in einer Kohlensäureatmosphäre wurde zu dem entstandenen Tellurkalium auch eine concentrirte, möglichst luftfreie Lösung von 4 Th. äthylschwefelsaurem Kalium gegossen und die sofort wieder gut verschlossene Retorte im Wasserbad so lange auf 60° erwärmt, bis sich die harten Stücke gelöst hatten. Diese Lösung wurde hierauf in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben gegeben und das Telluräthyl abdestillirt.

Das durch mehrere Destillationen gewonnene dunkelrothe Destillat (die Ausbeute ist nicht besonders ergiebig) wurde fractionirt und das bis 100° Uebergelende aufgefangen. So dargestellt war es eine rothe, durchsichtige, schwere Flüssigkeit, während im Fractionirungskölbchen eine geringe Menge einer fast schwarzen Flüssigkeit zurückblieb.

Bei der Darstellung des Trimethyltellurjodids soll nach der Angabe von Cahours, sobald man Tellurmethyl und Jodmethyl vermischt, sofort eine sehr heftige Einwirkung stattfinden. Telluräthyl und Jodäthyl dagegen erwärmten sich kaum merklich. Man braucht beide Substanzen nicht in molecularen Verhältnissen zu mischen und es ist ein kleiner Ueberschuss von Jodäthyl nicht schädlich, da sich beide Flüssigkeiten nur in einem bestimmten Verhältnisse zu vermischen scheinen, was man daraus schliessen kann, dass auf der unteren rothen Schicht eine zweite helle von überschüssigem Jodäthyl schwimmt. Bei ruhigem Stehen krystallisirt nichts heraus, erhitzt man jedoch am Rückflusskühler einige Zeit auf 50°, so erstarrt nach dem Erkalten der Inhalt des Kölbchens zu einem Kuchen von verfilzten gelben Nadeln; die Temperatur höher als 50° zu steigern scheint nicht förderlich zu sein. Nachdem das überschüssige Jodäthyl abgesaugt war, wurde die Krystallmasse mit Aether gewaschen und dann zweimal aus Wasser umkrystallisirt.

Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt das Triäthyltellurjodid beim Verdunsten im Vacuum in schönen grossen hellgelben Krystallen : schiefe rhombische Tafeln und Säulen, welche nach der mir gütigst mitgetheilten Bestimmung des Herrn Prof. Fr. Pfaff dem klinorhombischen Systeme angehören. Das Triäthyltellurjodid löst sich in kaltem Wasser leicht, in kochendem dagegen scheint es nicht ohne partielle Zersetzung löslich zu sein. In Alkohol ist es ebenfalls leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird es rasch zersetzt, wobei sich etwas Tellurwasserstoff entwickelt.

Den Schmelzpunkt des Triäthyltellurjodids fand ich bei $+ 92^{\circ}$ und den Erstarrungspunkt bei $+ 86^{\circ}$. Bei vorsichtigem Schmelzen scheint es nicht zersetzt zu werden. Bei einer zweiten etwas veränderten Darstellung erhielt ich ein fast weisses Salz vom Schmelzpunkt 90° .

Bei der Analyse des sorgfältig getrockneten Triäthyltellurjodids lieferten :

0,8715 Grm. Substanz 0,1376 Tellur.

0,8645 „ „ 0,2928 Jodsilber oder 0,1345 Jod.

Die Jodbestimmung wurde durch Verbrennen mit Natronkalk ausgeführt, die Tellurbestimmung in der Art, daß die Substanz in Wasser gelöst, dann zur Austreibung des Jods mit concentrirter Salpetersäure anhaltend gekocht wurde. Schliesslich wurde das Tellur mittelst schwefliger Säure gefällt.

Die Formel :

verlangt folgende Werthe :

	Atome	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	6	21,05	—
Wasserstoff	15	4,38	—
Tellur	1	37,48	37,06
Jod	1	37,14	36,79
	342	100,00.	

Wird das Triäthyltellurjodid in Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Silberoxyd digerirt, so erhält man eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche nach ihrem Verhalten und der unten folgenden Platinbestimmung des Platindoppelsalzes das zu erwartende *Triäthyltellurhydroxyd*

ist; beim Eindampfen der stark alkalischen Flüssigkeit auf dem Wasserbade trat ein deutlicher Geruch nach Telluräthyl auf, was auf eine Zersetzung schliessen liefs. Es wurde daher das Eindampfen unterbrochen und die Flüssigkeit unter dem Recipienten der Luftpumpe weiter verdunstet. Es blieb ein Rückstand, der keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Beim Uebergiessen des wieder in Wasser gelösten Rückstands mit verdünnter Salzsäure entstand heftiges Aufbrausen. Da mein Material jedoch zu geringfügig war, vermochte ich das entweichende Gas nicht weiter zu untersuchen; es war geruchlos. Wenn die Flüssigkeit nur Tellurhydroxyd enthalten hätte, so konnte eine Gasentwicklung nicht wohl stattfinden: es hätte sich dann Triäthyltellurchlorid und Wasser bilden müssen:

Das Gas war daher wahrscheinlich Kohlensäure, indem sich bei Einwirkung der Luft das kohlensaure Salz des Triäthyltellurhydroxyds gebildet hatte.

Beim Vermischen der Triäthyltellurchlorid enthaltenden Lösung mit *Platinchlorid* entstand sofort ein orangerother krystallisirender Niederschlag von *Triäthyltellurplatinchlorid* $2 [\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]\text{PtCl}_4$.

Die Platinbestimmung gab von 0,5395 Grm. Substanz 0,1368 Platin, entsprechend 25,39 pC. Platin, während die Formel 25,71 pC. Platin verlangt.

Das Platindoppelsalz ist in Alkohol und Aether unlöslich, in Wasser schwer löslich. Wird die wässerige Lösung eingedampft, so scheidet sich das Salz wieder in Krystallen ab.

Ich versuchte von diesem Doppelsalze auch die Chlor- und Tellurbestimmung zu machen, fand aber, dafs diese Bestimmungen mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft sind. Chlor soll sich vom Tellur auf die Art trennen lassen *), dafs man die salpetersaure Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und salpetersaurem Silber versetzt, wobei nur Chlorsilber niederfallen soll. Ich fand jedoch, dafs der Niederschlag auch Tellur enthielt. Zur Trennung von Tellur und Platin **) soll man die concentrirte salzsaure Lösung mit Chlorammonium versetzen und das Platin als Ammoniumplatinchlorid bestimmen; führt man das aus, so erhält man beim Auswaschen mit Wasser jedenfalls einen Verlust an Platin; setzt man hingegen Alkohol hinzu, so behält man im Niederschlage Tellur, da Tellurchlorid und tellurige Säure in Alkohol unlöslich sind. Die Platinbestimmung führte ich aus, indem ich die Substanz in einem gewogenen Porcellantiegel einige Zeit lang erwärmte, dann stark mittelst des Gebläses glühte, aus dem Rückstand die tellurige Säure mit Salzsäure auszog, nochmals heftig glühte und schliesslich den Tiegel sammt dem rückständigen Platin wog. Auf diese Weise habe ich das oben angeführte analytische Resultat erhalten.

Versuche, einen dem Schwefelkohlenstoff entsprechenden Tellurkohlenstoff, ein Cyantellur und Stickstofftellur zu erhalten, blieben, obgleich sie mehrfach variirt wurden, erfolglos. Ich hoffe, bald über weitere Verbindungen des Tellurs berichten zu können.

*) H. Rose, Handbuch der analytischen Chemie.

**) Fr. Sonnenschein, quantitative Analyse, S. 19.