

schaften zu besitzen und neue Arten von Verbindungen einzugehen, die im Lebensprozess einen Ausdruck finden.

Es muss also, in anderen Worten gesagt, ein Kohlenstoffderivat, bevor es die Funktionen eines organisirten Körpers annehmen kann, eine Umwandlung seiner Atome erfahren, ebenso wie der amorphe Kohlenstoff, um in die Zusammensetzung der organischen Körper einzutreten. Dieser Gedankenfolge nach wäre die organische Chemie der erste Schwächungszustand der biologischen Chemie, wie der gewöhnliche Kohlenstoff nur der kraftlose Ueberrest der organischen Chemie ist.

Diese Anschauungsweise, welche eine direkte Schlussfolgerung der oben erwähnten Experimente ist, hat doch nur eine speculative Bedeutung: auch will ich nicht unterlassen, zu erwähnen, dass mein Freund und College Prof. Delboeuf, als er mir eines Tages seine Theorie über die »Fixation de la farce« auseinandersetzte, dieselbe Anschauungsweise über den Zusammenhang der lebenden und der todtten Natur, zu welcher ich heute durch meine Versuche zurückgekommen bin, ausgesprochen hat.

198. Edward Divers und M. Shimose: Ueber ein neues Telluroxyd.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des Kaiserl. Japanesischen Polytechnikums.]
(Verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als wir die Verbindung von Schwefelsäureanhydrid und Tellur im Vacuum erhitzten, bis sie sich zersetzte, erhielten wir Schwefelsäureanhydrid und ein neues Telluroxyd. Dieses Oxyd ist fest und erleidet bei genügender Erhitzung Zersetzung in Tellurdioxyd und Tellur, wobei sich das letztere vor dem ersteren verflüchtigt. Die Zersetzung des Sulfoxydes beginnt nach unseren Beobachtungen, die von denen R. Weber's abweichen, bei ungefähr 180° C., ist aber sogar bei etwa 230° noch nicht vollendet. Letztere Temperatur wagten wir nicht zu überschreiten, um nicht das neue Oxyd selbst zu zerstören.

Der Versuch wurde in einer an einem Ende zugeschmolzenen, am anderen Ende ausgezogenen Verbrennungsröhre angestellt, die sich in einem Paraffinbade befand und mit einer Sprengel-Pumpe verbunden war. In der Retorte war das Sulfoxyd selbst dargestellt und gereinigt worden, ohne mit der Luft in Berührung zu sein.

Das feste Sulfoxyd erweicht durch die Hitze zu einer zähen Masse, ehe die Zersetzung eintritt, und während derselben schwillt es

stark durch das entweichende Schwefligsäureanhydrid auf. Gleichzeitig geht seine glänzende braune Farbe in die schwarze, ebenfalls glänzende des neuen Oxydes über. Das Oxyd sieht dann täuschend ähnlich aus wie verkohlter Kork.

Es ist dann noch nicht ganz rein. Auch durch länger fortgesetztes Erhitzen im Vacuum waren wir nicht im Stande, es ganz frei von einer Schwefelverbindung zu erhalten, die kaum etwas anderes als unverändertes Tellursulfoxyd sein konnte. Behufs der Reinigung pulverisirten wir die poröse Masse und wuschen sie mit Wasser, die etwas kohlensaures Natron gelöst enthielt. Diese Behandlung entfernt das vorhandene Oxyd (Di- oder Trioxyd) von Schwefel vollständig und ebenso alle tellurige Säure, die durch die Zersetzung des Sulfoxydes entstanden sein mag, da sie in kohlensaurem Natron leicht löslich ist. Schliesslich wurde der neue Körper mit heissem Wasser zur Entfernung der Soda und mit Alkohol zur Entfernung des Wassers gewaschen und im Luftbade getrocknet.

Doch wird es, so dargestellt, freies Tellur enthalten, wenn solches durch die Einwirkung des Wassers auf das Sulfoxyd entstanden ist. Die Menge desselben wird aber nur unbedeutend sein, wenn das Erhitzen im Vacuum stark und andauernd gewesen ist, ja es ist nicht unwahrscheinlich, dass freies Tellur ganz abwesend sein mag. Denn, wie wir weiter unten noch beschreiben werden, scheint das neue Oxyd eins der Zersetzungsprodukte des Sulfoxydes durch Wasser zu sein und kann sogar nicht gut etwas anderes, als das zuerst gebildete Tellurium-Produkt der Reaktion sein, während freies Tellur erst ein secundäres Produkt ist. Da das Sulfoxyd hier nur in geringer Menge vorhanden und durch die ganze Masse des neuen Oxydes vertheilt ist, so sind die Bedingungen für das Erhaltenbleiben der primären Reaktionsprodukte sehr günstige.

Wie dies auch sein mag, Thatsache ist, dass wir nach einigen Darstellungen genug Uebung erlangten, um ein so reines Oxyd zu bereiten, dass die Gegenwart von freiem Tellur durch die Analyse nicht mehr nachgewiesen werden konnte, während anfangs ein Mehrgehalt an Tellur nachgewiesen werden konnte, der sich aber bei den auf einander folgenden Darstellungen immer mehr verringerte.

Das neue Oxyd scheint auch in geringer Menge bei der Einwirkung von Wasser auf das Sulfoxyd erhalten zu werden. Wie Weber angegeben hat¹⁾, entstehen bei dieser Reaktion Tellur, tellurige Säure und schweflige Säure. Aber ausser diesen Substanzen wird auch Schwefelsäure und, wie es scheint, das hier beschriebene Telluroxyd

¹⁾ Auszug aus diesen Berichten XV, 1336 von der Abhandlung im Journ. pr. Chem. 24, 218.

gebildet. Denn nicht nur fanden wir die bei dieser Reaktion gefällte schwarze Masse im Aussehen von dem durch schweflige Säure gefällten Tellur verschieden, indem es mehr braunschwarz als blauschwarz war, sondern erhielten auch bei der Behandlung derselben mit gasförmigem Chlorwasserstoff etwas Tellurdichlorid. Der grössere Theil des Niederschlags ist ohne Zweifel freies Tellur und dieser wird durch Salzsäure nicht verändert. Wenn das beigemengte Oxyd das Dioxyd wäre, so würde es in Berührung mit freiem Tellur ebenfalls mit Salzsäure das Dichlorid geben, indem das Tetrachlorid nur ein Zwischenprodukt sein würde. Da wir aber die schwarze Masse vorher mit Natriumcarbonat gewaschen hatten, so ist diese Vermuthung überhaupt ausgeschlossen.

Die wohlbekanntere, purpurrothe Lösung von Tellur mit Schwefelsäure, wenn sie in ein sehr grosses Volum Wasser gegossen wird, giebt ebenfalls dem Anscheine nach das neue Oxyd, neben den anderen Zersetzungsprodukten des Sulfoxydes. Tellurdichlorid giebt aber bei der Zersetzung durch Wasser kein Monoxyd, auch nicht, wenn das Wasser Alkali enthält. Die einzigen Zersetzungsprodukte sind Salzsäure, tellurige Säure und freies Tellur.

Das neue Oxyd ist in trockener Luft von gewöhnlicher Temperatur ganz beständig. Es ist schwarz, mit einem Stich in's Braune, und nimmt beim Pressen mit einem harten Körper graphitischen Glanz an, der von dem des ebenso behandelten Tellurs verschieden ist. Letzteres ist nämlich dann hellgrau und viel glänzender.

Seine Zusammensetzung kann durch den Namen Tellurmonoxyd und die Formel TeO ausgedrückt werden, doch ist seine Constitution wahrscheinlich complexer, als dadurch angedeutet wird. Die Zusammensetzung wurde durch Oxydation mit Brom in salzsäurehaltigem Wasser, Fällen des Tellurs mit schwefliger Säure, Waschen des Niederschlags auf einem tarirten Filter und Wiegen desselben ermittelt. Wir erhielten so einmal 90.0 pCt. und ein anderes Mal 88.8 pCt. Tellur, während bei dem Atomgewicht des Tellurs = 128, sich 88,9 pCt. Tellur berechnen.

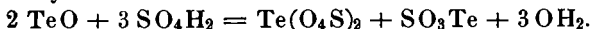
Im Vacuum stark erhitzt zersetzt sich das Tellurmonoxyd, wie schon erwähnt, in Tellurdioxyd und Tellur. In der Luft erhitzt oxydirt es sich langsam zu Tellurdioxyd. In feuchtem Zustande backt es langsam zusammen und es scheint sich Tellurdioxyd zu bilden, ob aber durch Oxydation oder durch Zersetzung mit Wasser, unter Freiwerden von Tellur, oder auf beide Arten, ist von uns nicht ermittelt worden.

Kalte Kalilauge wirkt nur langsam auf dasselbe ein, beim Kochen zersetzt es sich aber langsam unter Zurücklassung von freiem Tellur. Viel unbeständiger aber ist es in Gegenwart von Säuren. Selbst kalte, verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wirken deutlich darauf ein,

während heisse, rauchende Salzsäure es sofort in Tellur und Tellur-dioxyd zersetzt, wobei das letztere sich in der Säure natürlich auflöst.

Von Salpetersäure und sauren, oxydirenden Lösungen wird es leicht oxydirt, weniger leicht von neutralen oder alkalischen Lösungen. Kaliumpermanganat wird davon zu Manganat reducirt. Eine Lösung von schwefliger Säure wirkt in Abwesenheit anderer Säuren nur langsam ein, unter Abscheidung von freiem Tellur.

Flüssiges Schwefelsäureanhydrid, auch kochendes, scheint ohne Wirkung auf Tellurmonoxyd zu sein. Das Monoxyd wird allerdings leicht geröthet, bleibt aber sonst unverändert und schäumt beim Erhitzen nicht auf, was es thun würde, wenn es in Sulfoxyd verwandelt worden wäre. Die geringe Veränderung der Farbe mag der Wirkung einer Spur von Schwefelsäure zuzuschreiben sein, welche theils im Anhydrid vorhanden, theils durch im Monoxyd enthaltene Feuchtigkeit gebildet ist. Schwefelsäure wird durch das Monoxyd sofort und stark roth gefärbt. Dasselbe löst sich vollständig auf, bald setzt sich aber rasch viel krystallinisches Tellursulfat ab:



Es absorbirt Salzsäuregas, ohne dass eine Veränderung sichtbar würde, wird es aber mässig erwärmt, so schmilzt es theilweise zu einer braunschwarzen Flüssigkeit und sublimirt als ein dunkelgrünes Pulver, welches von Wasser in Salzsäure, tellurige Säure und Tellur zersetzt wird und daher das schon bekannte Dichlorid ist.

Wir waren nicht im Stande, Verbindungen des Monoxyds zu erhalten, und können ihm daher weder saure noch basische Eigenschaften zuschreiben. Analogie würde es basisch machen, denn das Dioxyd ist eine schwache Base. Jedoch ist das Monoxyd sehr wahrscheinlich von complexer Constitution, complexer, als das Dioxyd sein kann.

Der Umstand, dass die neue Substanz nur im festen Zustande und dann nur amorph existirt und dass sie keine Verbindungen eingeht, wenn man nicht das Sulfoxyd als solche ansieht, mag vielleicht bei anderen, wie zuerst bei uns selbst, Zweifel an der Individualität derselben erwecken. Wir studirten daher zum Vergleich die Eigenschaften eines Gemenges von freiem Tellur mit dem gleichen Gewichte Tellur, das in Dioxyd umgewandelt worden war. Wir brauchten dazu regulinisches, zu feinem Pulver zerriebenes Tellur. Gefälltes Tellur, das nur schwer von derselben Reinheit erhalten werden kann, war gegen Reagentien kaum empfindlicher.

Dieses Gemenge ist weissgrau und bleibt so, nachdem es wie das Monoxyd bis auf 230° im Vacuum erhitzt worden war. Es wird von Kalilauge sofort in seine Bestandtheile zerlegt. In kaltem Salzsäuregase wird es nass und weich durch die Bildung des flüssigen Tetrachlorides aus dem Dioxyd. Beim Erhitzen verhält sich das Gemenge

von Tetrachlorid und freiem Tellur natürlich wie das Monoxyd, indem sie das Dichlorid geben.

In flüssigem Schwefelsäureanhydrid verhält sich das Gemisch auffallend verschieden von dem Monoxyd. Es wird hell rosa durch Umwandlung in ein Gemisch von unverändertem Tellurdioxyd und von Tellursulfoxyd, und dieses schwillt beim Erhitzen ganz ungemein auf. Es ist vielleicht nöthig, hier zu bemerken, dass Tellurdioxyd und Schwefelsäureanhydrid sich nicht mit einander verbinden. In Schwefelsäure sondert sich das Gemisch mechanisch von einander. Das Dioxyd macht die Säure milchig und das Tellur setzt sich ab und löst sich nur sehr langsam und in geringen Mengen mit einer rosa Farbe auf.

199. Edward Divers und M. Shimose: Ueber Tellursulfoxyd.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des Kais. Japanischen Polytechnikums.]
(Verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit des Studiums der Einwirkung von Schwefelsäure auf Tellurverbindungen machten wir vor einiger Zeit auch Versuche über die Reaktion zwischen Schwefelsäureanhydrid und Tellur. Das Resultat derselben war für uns die Entdeckung des Tellursulfoxyds, über dessen Darstellung zu jener Zeit noch keine Berichte von anderen Forschern zu uns nach Japan gelangt waren. Doch gelangte bald nachher die Juni-Nummer der Berichte in unsere Hände, die Angaben über Rudolph Weber's frühere Entdeckung desselben Körpers enthält. Wir bemerkten aber, dass unsere bis dahin erhaltenen Resultate nicht ganz mit den seinen übereinstimmten und setzten daher unsere Untersuchung fort.

Wir erhielten unser Tellur aus dem Schlamm der Bleikammern der Schwefelsäurefabrik in Osaka. Der grössere Theil des Tellurs befand sich in der schwach sauren Flüssigkeit, die über dem Schlamm stand. Der letztere war lange Zeit der Luft ausgesetzt gewesen und das Tellur war in Folge dessen oxydirt und in Lösung gegangen. Aus dieser Flüssigkeit wurde das Tellur, gemischt mit wenig Selen, durch Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag wurde gewaschen, in Königswasser gelöst und mit schwefliger Säure gefällt, wieder gewaschen und mit Cyankalium geschmolzen. Das Schmelzprodukt wurde mit Wasser behandelt und durch die vom Unlöslichen decantirte klare Lösung ein Luftstrom geleitet. Der Niederschlag wurde gewaschen, getrocknet und in einem Strome sorgfältig gereinigten Wasserstoffes in einer Röhre aus hartem Glase destillirt.

Das Schwefelsäureanhydrid wurde in demselben Apparate dargestellt und rektificirt, in welchem es darauf mit dem Tellur verbunden