

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.

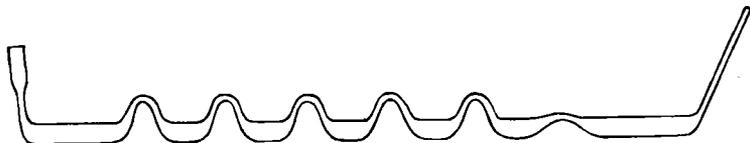
[Mittheilung aus dem Laboratorium des Kais. Japanischen Polytechnikums.]
(Verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

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

wurde. Der Apparat bestand aus einer Verbrennungsröhre, die in der aus der Figur ersichtlichen Weise ausgezogen war.



Das Tellur, fein gepulvert und im Luftbade getrocknet, wurde in abgewogener Menge in die letzte Abtheilung durch das ausgezogene Ende der Glasröhre eingeführt. Es haftete nicht im geringsten an den Glaswänden. Trockene Luft wurde sowohl vor als nach der Einführung des Tellurs in den Apparat eine beträchtliche Zeit durchgeleitet und das ausgezogene Ende des Apparates darauf zugeschmolzen. Durch das andere Ende wurde eine beträchtliche Menge Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd in die erste Abtheilung gebracht und der Apparat dann auch an dieser Seite zugeschmolzen. Hierauf wurde die zweite Abtheilung mit Eis gekühlt und die Mischung in der ersten so lange gelinde erwärmt, bis genug Schwefelsäureanhydrid in die zweite Abtheilung überdestillirt war. Dann wurde die erste Abtheilung abgeschmolzen und das Schwefelsäureanhydrid der Reihe nach in die dritte, vierte, fünfte und sechste Abtheilung hinüberdestillirt. Nur in der zweiten Abtheilung blieb nach sehr gelindem Erwärmen ein bemerkbarer Rückstand. Die Abtheilungen wurden abgeschmolzen, sobald aus ihnen das Schwefelsäureanhydrid abdestillirt war und es blieben also nur noch zwei in Verbindung, wovon die eine mit Tellur, die andere mit Schwefelsäureanhydrid gefüllt war. Letzteres bildete, so dargestellt, eine bewegliche Flüssigkeit, die in durchsichtigen Prismen krystallisirte und, wenigstens eine Zeit lang, einen Schmelzpunkt von 15° C. hatte.

Behufs Darstellung des Tellursulfoxyds destillirten wir einige Male das Anhydrid hinüber zum Tellur, wir fanden es aber schliesslich besser, dasselbe zum Metall hinüberfliessen zu lassen, weil so Contact aller Theile beider Substanzen sicherer herbeigeführt wurde. Die Reaction tritt erst nach einiger Zeit ein, um so später, je kälter die Mischung ist, und unter Entwicklung von Wärme. Man erkennt den Eintritt derselben an der Umwandlung des pulverigen, grauen Tellurs in das voluminöse, tiefrothe, zusammengeballte Sulfoxyd. Das überschüssige Anhydrid bleibt farblos, wie schon Weber bemerkt hat. Die Reaction scheint einige Augenblicke nach ihrem Eintritte beendigt zu sein. Nachdem wir die neue Verbindung einige Zeit lang in dem flüssigen Anhydrid bei einer Temperatur von 30 — 40° C. digerirt hatten, gossen wir letzteres in die andere Abtheilung ab und schmolzen dieselbe ab. Das ausgezogene Ende wurde mit einer Sprengel-Pumpe verbunden und unter dem Kautschukschlauche abge-

brochen. Das der Tellurverbindung anhängende Schwefelsäureanhydrid wurde dann durch einstündiges Pumpen so viel als möglich entfernt, wobei das Gefäß mit dem Sulfoxyde sich in 35° warmen Wasser befand. Eine lange Röhre mit Borax gefüllt und zwischen Pumpe und Apparat eingeschaltet, diente zur Absorption des Schwefelsäureanhydrids. Auf Kalihydrat, das wir zuerst anwandten, reagierte das Anhydrid bis zum Schmelzen desselben, wodurch mitunter die Röhre verstopft wurde.

Das so dargestellte Sulfoxyd ist amorph und erweicht ohne zu schmelzen bei 30°. Es hat eine schön rothe Farbe und ist in dünnen Schichten durchsichtig. Das stimmt mit der Weber'schen Beschreibung überein. Es ist fein porös in Folge der Verdampfung des überschüssigen Schwefelsäureanhydrids. Die poröse Beschaffenheit der Substanz macht ihre Farbe heller und die Wände der Poren sind so dünn, dass die Oberfläche der Masse die Regenbogenfarben zeigt.

Weber giebt an, dass das Sulfoxyd sehr unbeständig sei. Es zersetze sich sogar in zugeschmolzenen Röhren bei gewöhnlicher Temperatur und gebe schweflige Säure aus¹⁾. Nach unserer Erfahrung aber ist es bei gewöhnlicher Temperatur in der verschlossenen Röhre ganz beständig und ändert weder die Farbe, noch entwickelt es schweflige Säure. Auch während seiner Bereitung und Reinigung gab es keine schweflige Säure, wenn das Schwefelsäureanhydrid ganz wasserfrei war. Lässt man das Sulfoxyd ungereinigt, so zersetzt es sich allerdings mitunter, seine rothe Farbe ändert sich in braun und dann wird auch schweflige Säure entwickelt. Es gelang uns nicht, die Umstände zu ermitteln, unter denen diese Veränderung vor sich geht. Vielleicht geschieht es, wenn das Schwefelsäureanhydrid nicht ganz wasserfrei ist. Einmal glaubten wir, dass das Licht diese Wirkung ausübe. Versuche bestätigten aber diese Annahme nicht.

Wir haben das rothe Sulfoxyd verschiedene Male analysirt, fanden aber nur einmal nicht mehr Schwefelsäuretrioxyd, als der Formel SO_3Te entspricht. Angenommen, dass bei dieser Analyse kein Fehler begangen wurde, so ist dies zur Ableitung der Formel genügend. Der Ueberschuss von Schwefelsäureanhydrid in den anderen Fällen rührte höchst wahrscheinlich davon her, dass etwas von dieser Substanz in den Höhlungen der zähen Masse zurückgehalten wurde. Weber giebt dem Sulfoxyde dieselbe Zusammensetzung wie wir. In einem Falle erhielt er die berechnete Menge Tellur, in einem anderen etwas weniger. Er reinigte seine Substanz von Schwefelsäureanhydrid, indem er die warme, zähe Masse mit einem Glasstabe

¹⁾ Und auch Tellur nach dem Auszuge im Journ. Chem. Soc., aber wenn beides der Fall ist, so müsste es ebenfalls Tellurdioxyd und Sulfurtrioxyd geben.

drückte. Wir konnten in dieser Weise jedoch zu einer Reinigung nicht gelangen.

Die Analysen führten wir in folgender Weise aus: Das Gewicht des Tellurs wurde bestimmt, ehe es in Sulfoxyd verwandelt wurde. Die Spitze der zugeschmolzenen Röhre mit der gereinigten Substanz wurde angefeilt, die Röhre gewogen, die Spitze abgebrochen und das offene Ende in eine verdünnte Lösung von Brom und Salzsäure getaucht. Diese Lösung wurde auf das Sulfoxyd ganz allmählich einwirken gelassen, um Verlust durch heftige Reaktion zu vermeiden. Die gewaschene und getrocknete Röhre wurde gewogen und die Differenz dieser mit der ersten Wägung gab das Gewicht des Sulfoxyds, von diesem das Gewicht des Tellurs abgezogen gab das des Schwefelsäureanhydrids. Um aber die Abwesenheit von Wasser oder anderen fremden Substanzen sicher zu machen, wurde die in Lösung befindliche Tellursäure durch Kochen mit Salzsäure in tellurige Säure verwandelt und die Schwefelsäure als Barytsalz gefällt und gewogen.

	I.	II.
Tellur	0.6510	0.4882 g
Schwefelsäureanhydrid .	0.4608	0.3020 »
	<u>1.1118</u>	<u>0.7882 g</u>
Tellursulphoxyd . . .	1.1113	0.7885 »
Differenz .	- 0.0005	+ 0.0003 g

In Procenten:

	I.	II.	SO ₃ Te
Tellur	58.58	61.66	61.54
Schwefelsäureanhydrid	41.46	38.30	<u>38.46</u>
			100.00

β -Tellursulfoxyd.

Wenn rothes Tellursulfoxyd genügend erhitzt wird, so verändert es seine Farbe in ein helles rothbraun. Langes Erhitzen im Vacuum sogar bei 35° bewirkt dieselbe Veränderung, aber so langsam, dass nach einer Stunde noch nichts zu bemerken ist. In höherer Temperatur ist die Umwandlung schneller und bei 90° ist sie fast augenblicklich. Kein Gas wird entwickelt und ausser der Veränderung der Farbe ist nichts bemerkbar. Die Masse bleibt so porös als sie war, sogar die Regenbogenfarben der Bläschen an der Oberfläche bleiben dieselben. Erhitzt man die Masse bis 130°, so erweicht sie und schrumpft zusammen, indem die Bläschen sich öffnen und die braune Farbe wird in Folge dessen dunkler. Bis 180° erhitzt verändert es seine Farbe wieder und wird wieder porös, diesmal durch Entwicklung von schwefeliger Säure. Bei weiterem Erhitzen wird die Masse schliesslich schwarz und fest und besteht nun aus Tellurmonoxyd, das wir in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben haben. Die Zersetzung ist

bei 230° beinahe vollständig. Die Erhitzung des rothen Sulfoxyds bei gewöhnlichem Druck scheint, wenigstens für die niederen Temperaturen, dieselbe Wirkung zu haben wie die im Vacuum.

Wir analysirten die braune Substanz in derselben Weise wie die rothe und fanden dieselbe Zusammensetzung.

	I.	II.	III.
Tellur	0.5829	0.1709	
Schwefelsäureanhydrid	0.3715	0.1070	0.3178
	<u>0.9544</u>	<u>0.2779</u>	
Tellursulfoxyd	0.9548	0.2780	0.8385
Differenz	+ 0.0004	+ 0.0005	

Bei III. hatten wir das Tellur vor der Darstellung des Sulfoxyds nicht gewogen.

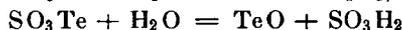
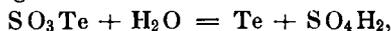
In Procenten:

	I.	II.	III.	Mittel	SO ₃ Te
Tellur	61.04	61.47	—	61.26	61.54
Schwefelsäureanhydrid	38.91	38.53	37.90	38.45	38.46
					<u>100.00</u>

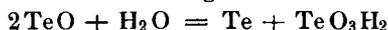
Das braune Sulfoxyd bleibt unverändert, wenn es mit flüssigem Schwefelsäureanhydrid digerirt wird. Es löst sich aber wie das rothe Sulfoxyd leicht in Schwefelsäure ohne Entwicklung von schwefliger Säure und giebt die gewöhnliche amethystrothe Lösung. In seinem Verhalten gegen Wasser wurde keine Abweichung vom rothen Sulfoxyd beobachtet, wenn man die beim rothen etwas heftigere Reaktion ausnimmt, die vielleicht von der Gegenwart einer geringen Menge Schwefelsäureanhydrid in demselben herrührt.

Wie wir in unserer Abhandlung über das Tellurmonoxyd bemerken, giebt das Tellursulfoxyd mit Wasser Tellur, Tellurmonoxyd, tellurige Säure, schweflige Säure und Schwefelsäure. Eine quantitative Prüfung dieser Reaktion zeigte uns, dass viel mehr als die Hälfte des Tellurs als solches abgeschieden wird.

Die Gleichungen



und ferner durch den Einfluss der gebildeten Schwefelsäure

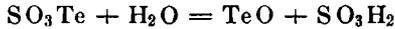


mögen zeigen, wie die Produkte aus dem Sulfoxyd entstehen können und wie das freie Tellur im Ueberschuss sein kann. Doch glauben wir nicht, damit eine genügende Erklärung der Vorgänge gegeben zu haben. Lässt man ausser Acht, dass das Monoxyd sich unter den Zersetzungsprodukten findet und nimmt man die Gleichung



als richtig an, so bleibt die Bildung der Schwefelsäure und der Umstand

unerklärt, dass das Tellur in überwiegender Menge im freien Zustande auftritt, da schweflige Säure weder allein, noch in Gegenwart von Schwefelsäure tellurige Säure reducirt, wozu Salzsäure nöthig ist. Wir neigen uns sehr der Ansicht zu, dass die Zersetzung



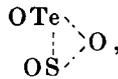
die ursprüngliche ist, obgleich auch damit noch keineswegs alle Schwierigkeiten überwunden sind.

Wir glauben nicht, dass die Existenz zweier Modifikationen des Sulfoxyds und die Umwandlung derselben in das Monoxyd irgendwie zur Aufklärung über die Constitution desselben beiträgt. Das Monoxyd zeigt nicht die Eigenschaften einer Base und tritt in keine chemische Verbindung mit anderen Substanzen ein, ferner zeigen auch die Modifikationen des Sulfoxyds in den wenigen von ihnen bekannten Reaktionen kein verschiedenes Verhalten. Wenn das Sulfoxyd ein Sulfit ist, so ist es mindestens auffallend, dass es sich in Schwefelsäure löst, ohne schweflige Säure zu entwickeln. Ferner sollte es in diesem Falle zu derselben Reihe von Tellurverbindungen gehören, wie das Tellurmonoxyd und es sollte dann ein entsprechendes Tellursulfat, SO_4Te , existiren, das aus Tellurmonoxyd und Schwefelsäure gebildet wäre, was nicht der Fall ist. Wie wir anderswo beschrieben haben, löst sich zwar das Monoxyd in Schwefelsäure, wird aber dabei in das Dioxyd und in die in der Säure gelöste rothe Verbindung verwandelt, die wir jetzt mit mehr Wahrscheinlichkeit als früher als das Sulfoxyd selbst und nicht als eine derselben entsprechende Schwefelsäureverbindung betrachten müssen. Wir sind der Ansicht, dass bis jetzt die beiden Modifikationen des Sulfoxyds am wahrscheinlichsten durch folgende Formeln dargestellt werden:

Rothe Modifikation



Braune Modifikation



wonach die rothe Modifikation als ein Tellursulfonat erscheint, mit dem Tellur in dem unbeständigen bivalenten Zustande, und die braune Modifikation als eine beständigere Verbindung der Oxyde beider Elemente, welche letzteren beide vierwerthig sind. Demnach sind im braunen Körper die Atome so angeordnet, dass das Tellur sich nicht vom Schwefel trennen kann, ohne gleichzeitig eine geringere Werthigkeit anzunehmen. Wenn wir nicht Weber's Beweise für die Nichtexistenz zweier Modifikationen des Schwefelsäureanhydrids hätten, so könnten wir diese mit den beiden Modifikationen des Tellursulfoxyds in Beziehung setzen.

Zwei ganz verschiedene Modifikationen des Selensulfoxyds scheint es zu geben. Wir sind jetzt mit der Untersuchung derselben beschäftigt.