

568. Giovanni Pellini: Untersuchungen über das Atomgewicht des Tellurs¹⁾.

(Eingegangen am 4. November 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Die zahlreichen und sorgfältigen, bis jetzt ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen ertheilen dem Tellur ein höheres Atomgewicht als das des Jodes. Die mittleren Werthe sind folgende (O = 16):

Berzelius 1818	128.9.	Staudenmayer 1895	127.5.
Berzelius 1832	128.5.	Csikashigé 1896	127.6.
v. Hauer 1858	127.9.	Metzner 1898	127.9.
Wills 1879	128.	Steiner ²⁾ 1901	126.4.
Brauner 1889	127.6.		

Die verschiedenen Analysen der unorganischen Verbindungen des Tellurs, sowie die verschiedenen Reinigungsmethoden des Tellurs und seiner unorganischen Verbindungen haben die Anwesenheit fremder Elemente im Tellur nicht bewiesen. Es war deshalb zweckmässig, eine wesentlich andere Reinigungsmethode einzuschlagen; ich habe daher das Atomgewicht des Tellurs bestimmt, indem ich das Tellur durch die Ueberführung in organische Verbindungen reinigte, in der Hoffnung, auf diese Weise das Tellur, von anderen Elementen,

¹⁾ Auszug aus einer Abhandlung, die demnächst in der *Gazzetta Chimica Italiana* erscheinen wird.

²⁾ Steiner, diese *Berichte* 34, 570 [1901], hat das flüssige Diphenyltellurid im Laboratorium des Prof. Krafft dargestellt, welcher sich vor einigen Jahren mit der Darstellung dieses Körpers beschäftigte, gelegentlich einer vergleichenden Untersuchung in der Gruppe des Schwefels, Selens und Tellurs (Krafft und Lyons, diese *Berichte* 27, 1772 [1894]).

Die Resultate Steiner's, welche nur aus der Kohlenstoffbestimmung abgeleitet wurden, sind die einzigen, welche dem Tellur ein kleineres Atomgewicht als das des Jodes ertheilen, und deshalb mit seiner Stellung im periodischen System übereinstimmen.

Diese Zahlen haben aber wegen der grossen Schwierigkeit, eine flüssige Verbindung durch Destillation unter stark vermindertem Drucke zu reinigen, und wegen der unsicheren Bestimmung des Kohlenstoffes in einer Verbindung derartiger Natur, keinen grossen Werth.

Meine Arbeit beweist, dass man aus derselben Verbindung und aus ihrer krystallinischen Bromverbindung, die leichter zu reinigen ist, eine andere Zahl erhält.

Diese Arbeit war schon begonnen, als Steiner seine Mittheilung veröffentlichte, wie aus der Arbeit von Pellini und Menin »Ueber das Refraktionsvermögen des Tellurs in einigen seiner Verbindungen« hervorgeht (*Gazzetta chimica Italiana*, Vol. 30, II. Theil 465 [1900]).

die es enthalten könnte und die das hohe Atomgewicht des Tellurs verursachen sollten, zu trennen.

Die organischen Verbindungen, welche hierzu am geeignetsten erscheinen, sind das flüssige Diphenyltellurid, $(C_6H_5)_2Te$, und das feste, gut krystallisirende Diphenyltelluriddibromid, $(C_6H_5)_2TeBr_2$, welche von Krafft und Lyons zum ersten Male dargestellt wurden¹⁾.

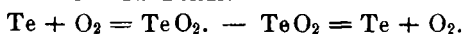
Das Tellur wurde Hrn. Prof. Nasini von Hrn. Dr. Hehner aus London geschenkt.

Das Tellur, welches mit etwas Selen (1.14 pCt.) verunreinigt war, wurde mit Cyankalium im Wasserstoffstrom geschmolzen und durch Einleiten eines Luftstromes gefällt; daraus wurde das Diphenyltellurid durch Erwärmen des Tellurs mit Quecksilberdiphenyl in zugeschmolzenen, mit Kohlensäure gefüllten Röhren auf 230° erhalten. Die mehrmals durch Destillation unter vermindertem Drucke gereinigte Verbindung wurde dann in das Diphenyltelluriddibromid durch Einwirkung des Bromes auf die ätherische Lösung des Diphenyltellurids verwandelt. Durch fractionirte Krystallisation zuerst aus Benzol, dann aus Schwefelkohlenstoff, dann wieder aus Benzol wurde das Diphenyltelluriddibromid sorgfältigst gereinigt, sodann mit Natriumnitrat und etwas Soda oxydirt.

Die Masse, welche das Tellur als Tellurat enthält, wurde auf dem Wasserbade mit Salzsäure bis zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure und zur Ueberführung von TeO_3 in TeO_2 behandelt.

Aus der salzsauren Lösung liess sich dann durch Reduction mit schwefliger Säure das Tellur erhalten, welches im Wasserstoffstrom und dann im Vacuum abdestillirt wurde.

Die Atomgewichtsbestimmung wurde auf zwei verschiedene Weisen ausgeführt: Oxydation des Tellurs zu Tellurigsäureanhydrid und Reduction dieses Letzteren zu Tellur.



Ueberführung von Tellur in Tellurdioxyd.

Die Oxydation wurde in schwer schmelzbaren, langhalsigen Kölbchen durch Salpetersäure von 1.25 spec. Gewicht ausgeführt, die Masse in einem Meyer'schen Porzellantrockenschrank bei 100–110° getrocknet und sodann bis zum Schmelzen langsam in einem doppelwandigen Trockenschrank erhitzt, indem nur der runde Theil der Kölbchen erwärmt wurde.

Die Bestimmungen I, II, III wurden mit dem aus dem Diphenyltelluriddibromid erhaltenen und im Wasserstoffstrom destillirten Tellur ausgeführt. Die höchste Temperatur war 400°. In den folgenden Operationen wurde aber die Masse bis zum Schmelzen erhitzt, zur

¹⁾ Diese Berichte 27, 1772 [1894].

Vertreibung aller Salpetersäure und Verwandlung der Spuren von TeO_3 in TeO_2 .

Versuch	Te	TeO_2	Te in 100Th. TeO_2	Atomgewicht
I	1.0679 g	1.3353 g	79.968 g	127.70 g
II	1.5469 »	1.9354 »	79.926 »	127.41 »
III	2.2386 »	2.7980 »	80.007 »	128.05 »

Zu den Bestimmungen IV, V, VII ist das Tellur aus der organischen Verbindung dargestellt und im Wasserstoffstrom im Vacuum destillirt worden. Die Masse wurde zum Schmelzen gebracht.

Versuch	Te	TeO_2	Te in 100Th. TeO_2	Atomgewicht
IV	2.4522 g	3.0665 g	79.967 g	127.73 g
V	2.0977 »	2.6239 »	79.945 »	127.56 »
VI ¹⁾	2.0442 »	2.5575 »	—	—
VII	2.0434 »	2.5556 »	79.957 »	127.66 »

Mittel 79.956 g Mittel 127.65 g.

Reduction von Tellurdioxyd zu Tellur.

Die Reduction des Tellurigsäureanhydrids wurde im Wasserstoffstrome im Porzellanschiffchen unter Zusatz von Silber und Quarzstücken um die Verflüchtigung des reducirten Tellurs zu verhindern und die Masse porös zu erhalten, ausgeführt. Die Methode ist die von Staudenmayer eingeschlagene²⁾. Die Masse wurde zur Rothgluth bis zum constanten Gewicht erhitzt, die reducirte Masse alsdann im luftleeren Raum erhitzt und wieder gewogen. Die Bestimmungen wurden mit dem aus seiner organischen Verbindung erhaltenen, im Vacuum destillirten Tellur ausgeführt.

Das Tellurigsäureanhydrid wurde durch die Oxydation mit Königswasser erhalten, indem man es bis zum weitgehenden Schmelzen brachte.

Versuch	TeO_2	Gewichtsverlust	Te in 100Th. TeO_2	Atomgewicht
VIII	1.4680 g	0.2944 g	79.945 g	127.56 g
IX	1.9968 »	0.3993 »	80.000 »	128.02 »
X	1.9575 »	0.3932 »	79.913 »	127.30 »

Mittel 127.62 g.

Die Uebereinstimmung der Resultate beweist, dass das Atomgewicht des Tellurs 127.6 ist, also um 0.75 höher als dasjenige des Jodes ($J = 126.85$). Der gefundene Werth stimmt mit dem von Brauner, Staudenmayer, Chikashigé, überein und ist etwas niedriger als derjenige von Metzner.

¹⁾ Bei der Bestimmung VI wurde nur auf 400° erwärmt, da beim Schmelzen das Kölbchen platzte. Das Atomgewicht berechnet sich zu 127.40 g.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 10, 189 [1895].

Die Existenz eines fremden Elementes im Tellur, welches das Atomgewicht desselben erhöhen könnte, hat sich somit auch durch die beschriebenen Versuche nicht nachweisen lassen.

Padua, 15. October 1901. Laboratorium für allgemeine Chemie des Prof. R. Nasini.

569. O. Emmerling: Synthetische Wirkung der Hefenmaltase.

[Aus dem I. chemischen Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 9. November 1901.)

Während Amygdalin durch Emulsin in Glucose, Bittermandelöl und Blausäure gespalten wird, bleibt die Reaction mittels des einen Enzyms der Hefe, der Hefenmaltase, bei der Abspaltung eines Moleküls Zucker stehen. Der Rest bildet das von E. Fischer¹⁾ entdeckte Mandelsäurenitrilglucosid, welches durch Emulsin leicht weiter zerlegt wird. Nachdem ich vielfach versucht hatte, aus Blausäure, Bittermandelöl und Glucose mit Hülfe des Emulsins wieder den Aufbau des Amygdalins zu bewirken, wobei statt der ersteren beiden Substanzen auch das Mandelsäurenitril verwendet worden war, erschien es mir von Interesse, die Einwirkung der Hefenmaltase auf eine concentrirte Lösung von Mandelsäurenitrilglucosid und Glucose zu untersuchen. Es gelang dabei, wenn auch nur geringe Mengen, Amygdalin zu bilden, ein Beweis, dass gerade die Hefenmaltase zu synthetischen Wirkungen befähigt ist.

Aus je 30 g Mandelsäurenitrilglucosid und der entsprechenden Menge Glucose entstanden in einem Falle 0.5, im anderen nur 0.35 g Amygdalin. Immerhin ist diese enzymatische Synthese von einigem Interesse, indem sie vielleicht Licht auf die Bildung des Amygdalins in der Pflanze werfen kann, wenn man annimmt, dass auch hier das Glucosid des Benzaldehydcyanhydrins als Zwischenproduct eine Rolle spielt.

Das Mandelsäurenitrilglucosid wurde nach den Angaben E. Fischer's dargestellt; es löste sich leicht in kaltem Alkohol und Aceton. zeigte den Schmp. 149° und gab auch bei der Analyse Werthe, welche für das Freisein von Amygdalin sprechen.

$C_{14}H_{17}NO_6$ Ber. C 56.95, H 5.80, N 4.75.

Gef. » 56.81, » 6.10, » 4.82.

30 g des Glucosids wurden mit 18.5 g reiner Glucose in 50 ccm einer Hefenmaltaselösung gelöst und nach Zusatz von Toluol in Röhren eingeschlossen. Die Maltaselösung war, wie früher²⁾ beschrieben,

¹⁾ Diese Berichte 28, 1509 [1895]. ²⁾ Diese Berichte 34, 602 [1901].