

Es bildete getrocknet eine dunkelrothe, amorphe Masse, die sich in verdünntem, wässrigem Alkali, besonders beim Erwärmen, rasch zu einer blutrothen, colloidalen Flüssigkeit löste. Nach mehrtägigem Stehen bildete sich in dieser Lösung ein unbedeutendes, feinpulveriges, rothes Sediment.

0.23 g Subst.: 0.001 g H<sub>2</sub>O. — 0.2009 g Subst.: 0.195 g Se.  
Gef. H<sub>2</sub>O 0.43, Se 97.06.

Das Präparat besass somit einen ungewöhnlich hohen Gehalt an Selenhydrosol; trotzdem erwies es sich gegen Elektrolyte noch recht beständig.

Nach halbjähriger Aufbewahrung löst sich die Substanz in verdünntem Ammoniak in der Kälte nur wenig, sofort und vollständig aber bei schwachem Erwärmen. Diese Lösung gab mit Essigsäure eine Fällung, die zwar nicht durch Natronlauge, wohl aber auf Zusatz von Ammoniak wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften in Lösung ging.

10-proc. Natriumphosphatlösung, im Ueberschuss zur verdünnten, ammoniakalischen Lösung des Colloïds gegeben, bewirkte weder in der Kälte noch beim Aufkochen eine Veränderung. Das mehrfache Volumen 10-proc. Kochsalzlösung wirkte bei Zimmertemperatur nicht ein, beim Kochen schieden sich rothe, gelatinöse Flocken ab. Ueberschüssige, gesättigte Kochsalz- und 10-proc. Chlorcalcium-Lösung fällten schon in der Kälte das Gel in Flocken. 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Jahre nach seiner Darstellung war sowohl das bei gewöhnlicher Temperatur als auch das bei 100° in vacuo getrocknete Präparat in verdünntem Ammoniak in der Wärme bis auf einen unbedeutenden Rest unverändert löslich.

#### 84. C. Paal und Carl Koch:

##### Ueber die braune und blaue Modification des colloidalen Tellurs.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 19. Januar 1905.)

Zur Zeit, als wir mit der Ausführung der nachstehend zu beschreibenden Versuche beschäftigt waren, untersuchte A. Gutbier<sup>1)</sup> das Verhalten verdünnter Lösungen von Tellurdioxyd und Tellursäure gegen Hydrazinhydrat, und gelangte so zum flüssigen Hydrosol des Tellurs. Bei Anwendung von Tellurdioxyd als Ausgangsmaterial bildete sich hierbei die braune Modification des colloidalen Tellurs, während aus Tellursäure das flüssige Tellur-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 32, 51

hydrosol überwiegend in Form einer im durchfallenden Licht blaugrau bis stablblau gefärbten Flüssigkeit entstand. Mit anderen Reductionsmitteln, wie Hydroxylamin, unterphosphorige und schweflige Säure, erhielt A. Gutbier<sup>1)</sup> die braune Modification des Hydrosols. Beide Modificationen, besonders aber die blaue, zeigten sich gegen Electrolyte sehr empfindlich. In einer kürzlich erschienenen Mittheilung berichtete A. Gutbier<sup>2)</sup> ferner über die Einwirkung von Phenylhydrazinchlorhydrat auf eine sehr verdünnte Lösung von Tellurtetrachlorid ( $\text{TeO}_2 + \text{HCl}$ ), wobei ein graublau gefärbtes Hydrosol entstand.

Wir haben in analoger Weise wie die in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Adsorptionsverbindungen des colloidalen Selen auch die des Tellurs in Combination mit protalbin- und lysalbin-saurem Natrium dargestellt. Als Reductionsmittel dienten Hydrazinhydrat und Hydroxylamin.

Während Selendioxyd in Gegenwart der beiden Eiweisspaltungsproducte bei saurer Reaction der Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur durch Hydrazinhydrat glatt zum Selenhydrosol reducirt wird, gelingt die Ueberführung von Tellurdioxyd und Tellursäure in das Hydrosol des Tellurs durch dieses Reductionsmittel in alkalischer Lösung in der Wärme, jedoch mit verschiedener Leichtigkeit. Setzt man zu einer alkalischen Lösung von Tellursäure und protalbin- oder lysalbin-saurem Alkali Hydrazinhydrat, so beginnt die Reduction schon bei 40–50° und wird durch Erhitzen auf dem Wasserbade ziemlich rasch zu Ende geführt. Hierbei entsteht ausschliesslich die braune Modification des colloidalen Tellurs, die auch durch langes Kochen, selbst unter Zusatz von Neutralsalzen (Chlornatrium), ihre Farbe nicht ändert und schliesslich bei mehrstündigem Kochen theilweise in das Gel übergeht. Weit schwieriger wird Tellurdioxyd durch Hydrazinhydrat in neutraler oder alkalischer Lösung reducirt. Während in saurer Lösung, wie schon von Gutbier (l. c.) angegeben, dieses Reagens bei gelinder Wärme Reduction des Tellurdioxyds bewirkt und diese dann rasch fortschreitet, kann man das Dioxyd in wässriger Suspension oder in alkalischer Lösung mit Hydrazinhydrat längere Zeit kochen, ehe eine merkliche Reduction stattfindet, die dann nur langsam vollständig wird. Dieselbe Erscheinung tritt auch ein, wenn man zur alkalischen Lösung des Tellurdioxyds protalbin- oder lysalbin-saures Natrium giebt und die Mischung nach Zusatz von Hydrazinhydrat in mässigem Ueberschuss kocht, nur mit dem Unterschiede, dass unter diesen Bedingungen das elementare Tellur nicht ausfällt, sondern in colloidalen

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 32, 55.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 42, 177.

Lösung bleibt. Das Verhalten des Hydroxylamins haben wir nur gegen Tellursäure geprüft. Eine alkalische Lösung von Tellursäure und protalbin- oder lysalbin-saurem Natrium wird durch dieses Reagens erst beim Kochen verändert. Bei der Reduction des Tellurdioxyds durch Hydrazinhydrat oder von Tellursäure durch Hydroxylamin, in beiden Fällen in alkalischer Lösung und in Gegenwart eines der Eiweisspaltungsproducte, tritt anfanglich die braune Modification des Tellurhydrosols auf. Die Menge derselben ist gering, da die Reduction ja nur langsam fortschreitet. Bei weiterem Kochen der Flüssigkeiten tritt dann ein Farbenwechsel auf, und die Färbungen werden immer intensiver. Die im durchfallenden Licht ursprünglich braune Flüssigkeit färbt sich während des Erhitzens braunviolett, violett, blauviolett und bei hinreichend langem Kochen rein indigoblau. Es findet also hierbei ein allmählicher Uebergang von der braunen in die blaue Modification des Tellurhydrosols statt. Dass die während des Erhitzens auftretenden Zwischenfarben nicht etwa neuen Modificationen des colloidalen Tellurs zugeschrieben werden dürfen, geht daraus hervor, dass die festen Hydrosole, welche wir in den verschiedenen Zwischenstadien isolirten, bei sehr langem Aufbewahren ihren Hydrosolcharakter theilweise verloren und dann mit Wasser wieder rein braune Lösungen bildeten. Ferner lassen sich die Zwischenfarben durch stetig vermehrten Zusatz von blauem Hydrosol zur braunen Modification erhalten. Sie rühren also von Mischungen der beiden Modificationen her. Beim Aufbewahren derartiger Gemische in Gestalt der festen Hydrosole geht die labilere, blaue Modification zuerst in das Gel über, und es wird dann, wie oben erwähnt, nur mehr das braune Hydrosol gelöst. Die kürzlich von Gutbier und Resenscheck<sup>1)</sup> beschriebene »neue Modification des colloidalen Tellurs« ist zweifellos ein derartiges Gemisch der beiden Modificationen, das sich auch durch Zusatz der blauen zur braunen Lösung mit genau demselben Farbenton herstellen liess. Die als Adsorptionsverbindungen mit protalbin- und lysalbin-saurem Natrium erhaltenen braunen und blauen Tellurhydrosole zeichnen sich wie die in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen colloidalen Selenpräparate durch grosse Haltbarkeit aus. Durch vorsichtiges Eindunsten lassen sie sich in fester, wasserlöslicher Form gewinnen und können in diesem Zustande unverändert längere Zeit auf 100° erhitzt werden.

Aus ihren wässrigen Lösungen fallen auf Zusatz von Säuren die Adsorptionsverbindungen der beiden Hydrosolmodificationen mit freier Protalbin- oder Lysalbin-Säure aus, die sich

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 40, 264.

in Alkalien wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften lösen. Auf diese Weise erhielten wir Producte mit über 80 pCt. Tellur, die auch in trockenem Zustande grosse Haltbarkeit besitzen. Wie schon weiter oben erwähnt wurde, zeigt die blaue Modification eine relativ geringere Beständigkeit. Nach einjähriger Aufbewahrung war sie in trockenem Zustande grösstentheils in das Gel übergegangen. Dagegen hatten die braune Modification enthaltende Präparate auch nach 3 Jahren noch ihre Wasserlöslichkeit erhalten, vorausgesetzt, dass sie vor Oxydation bewahrt worden waren. Es zeigte sich nämlich, dass Präparate, sowohl der braunen als der blauen Modification, wenn sie in ungenügend verschlossenen Gläsern aufbewahrt wurden, einer langsamen Veränderung durch den Luftsauerstoff anheimfielen, wobei die Tellurhydrosol langsam zu Tellurdioxyd oxydirt wurden. Die Präparate veränderten mehr und mehr ihre Farbe und verwandelten sich schliesslich in hell-bräunlichgelbe Massen. Besonders auffallend zeigte sich diese Veränderung bei den ursprünglich schwarzblau bis graublau gefärbten Präparaten, welche das blaue Hydrosol enthielten. Nach einem Jahre hatten sie die Farbe noch nicht erheblich verändert, waren aber in Folge von Gelbildung in Wasser unlöslich geworden. Dann verblasste die Farbe mehr und mehr und war nach weiteren 2 Jahren hellbräunlich geworden und nun, nachdem das Gel oxydirt war, erwiesen sich die Substanzen wieder wasserlöslich.

### Braune Modification.

#### a) Colloïdales Tellur mit protalbinsaurem Natrium.

i. 3 g protalbinsaures Natrium wurden in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von 1.77 g Tellursäure (= 1 g Te) und etwas mehr als der zur Neutralisation der Letzteren nöthigen Menge Sodalösung versetzt. Die gelbe Lösung wurde auf dem Wasserbade erwärmt und Hydrazinhydrat zugegeben. Die Reaction machte sich rasch durch Dunkelfärbung und starkes Schäumen der Flüssigkeit bemerkbar. Bei weiterem Erwärmen wurde die Färbung immer intensiver. Die Lösung erschien im reflectirten Licht tief schwarz und auch im durchfallenden Licht nur in dünner Schicht mit dunkelbrauner Farbe durchsichtig. Wenn eine Probe der Lösung auf weiteren Zusatz von Hydrazinhydrat beim Erwärmen keine Vertiefung des Farbentons mehr giebt, ist die Reaction beendet. Die colloïdale Flüssigkeit wurde zur Reinigung der Dialyse unterworfen, dann bei mässiger Wärme auf dem Wasserbade concentrirt und schliesslich im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure eingetrocknet.

Wir erhielten auf diese Weise schwarzbraune, glänzende Lamellen, die sich in Wasser leicht und vollständig zu einer colloïdalen Flüssigkeit mit dem oben angegebenen Aussehen lösten. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° in vacuo getrocknet und behielt auch dann ihren Hydrosolcharakter bei.

Zur Bestimmung des Tellurs und Natriums wurde das getrocknete Präparat behufs Zerstörung der organischen Substanz mit reiner, concentrirter Salpetersäure im Einschmelzrohr erbitzt, hierauf der Rohrinhalt auf dem Wasserbade zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure mit Salzsäure eingedampft, das Tellur mit Hydrazinhydrat abgeschieden und gewogen. Das im Filtrat enthaltene Natrium wurde als Sulfat bestimmt.

0.168 g Sbst.: 0.0003 g H<sub>2</sub>O. — 0.1628 g Sbst.: 0.0435 g Te, 0.0297 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Gef. H<sub>2</sub>O 0.18, Te 26.72, Na 5.89<sup>1)</sup>.

Die wässrige Lösung des Colloids wird durch wenig Essigsäure gefällt, durch einen Ueberschuss derselben wieder gelöst. Verdünnte Salzsäure fällt ebenfalls schwarze Flocken aus, die sich in Natronlauge wieder lösen. Fällungen und Wiederauflösen konnten mehrfach wiederholt werden, ohne dass Gelbildung eintrat. 10-proc. Kochsalz- und Natriumphosphat-Lösung im Ueberschuss erwiesen sich in der Kälte und beim Erhitzen wirkungslos. Ueberschüssige, gesättigte Kochsalzlösung und 10-proc. Chlorcalciumlösung erzeugten in der Colloidlösung erst beim Kochen Trübung und hierauf Fällung schwarzer Flocken des Gels.

Nach 3-jähriger Aufbewahrung löste sich das Präparat langsam in kaltem Wasser, rasch beim Erwärmen, unverändert auf.

II. In Anwendung kamen auf 2 g protalbinsaures Natrium 3.54 g Tellursäure (= 2 g Te). Die Darstellung des Präparats geschah in der vorstehend angegebenen Weise. Während der Dialyse hatte sich eine kleine Menge Tellur unlöslich abgeschieden; auch im ersten Diffusat war etwas Tellur nachzuweisen. Die filtrirte, colloïdale Lösung wurde bei 40–50° im luftverdünnten Raum eingedampft.

Die trockne Substanz bildete fast schwarze, glänzende, spröde Krusten, die sich leicht in Wasser zu einer im auffallenden Licht schwarzen, im durchfallenden Licht in dünner Schicht tiefbraunen Flüssigkeit lösten. Ausbeute 3.5 g.

0.1255 g Sbst.: 0.0020 g H<sub>2</sub>O. — 0.1154 g Sbst.: 0.0526 g Te, 0.0228 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Gef. H<sub>2</sub>O 2.31, Te 45.59, Na 6.39.

Gegen Essigsäure, Salzsäure, Natronlauge und Neutralsalze verhielt sich die Substanz genau wie Präparat I.

Während des Aufbewahrens in einem mit Kork verschlossenen Röhrchen ging mit dem Präparat eine langsame Veränderung vor. Nach 3 Jahren war das ursprünglich fast schwarze Product braun geworden. Es löste sich noch in Wasser, enthielt aber nur mehr wenig unverändertes Tellurhydrosol, kenntlich an der braunen Farbe

<sup>1)</sup> Die Procentzahlen von Tellur und Natrium beziehen sich bei sämtlichen Analysen auf wasserfreie Substanz.

der Lösung. Der grösste Theil des Tellurs war während des mehrjährigen Aufbewahrens in eine farblose, wasserlösliche Substanz übergegangen, die jedenfalls durch Oxydation durch den Sauerstoff der Luft entstanden war und aus Tellurdioxyd oder tellurigsauerm Natrium bestand. Als eine Probe der Lösung mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade erhitzt wurde, färbte sie sich wieder dunkler unter Regeneration von colloïdalem Tellur.

Dass das Alkali auf das Tellur unter Bildung von Tellurnatrium eingewirkt hat, erscheint ausgeschlossen, da auch Präparate von colloïdalem Tellur mit den freien Eiweisspaltungsproducten im Laufe der Zeit die erwähnte Entfärbung zeigten. Die Anwesenheit von Tellurnatrium hätte sich ausserdem durch die charakteristische, rothe Farbe der Lösung zu erkennen geben müssen. Unter unseren Präparaten befand sich aber eines (Nr. VII, s. u.), das nach 3 Jahren gar kein Tellurhydrosol mehr enthielt und sich fast farblos in Wasser löste.

#### Colloïdales Tellur mit freier Protalbinsäure.

III. Wie eingangs bemerkt, wird die Lösung von colloïdalem Tellur mit protalbin- oder lysalbin-sauerm Natrium durch Säuren gefällt. Für den Versuch wurde das vorstehend beschriebene Präparat II verwendet. 1 g desselben, in Wasser gelöst, wurde vorsichtig so lange mit verdünnter Essigsäure versetzt, als noch Fällung von schwarzen Flocken bemerkbar war. Der Niederschlag bildete nach dem Auswaschen und Trocknen dunkelbraune Körner, von muscheligem Bruch und schwachem Bronceglanz, unlöslich in Wasser, leicht löslich in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien. Die Lösungen besaßen die schon angegebenen Eigenschaften. Das Präparat bewahrte seine Alkalilöslichkeit auch nach dem Erhitzen auf 100° in vacuo.

0.1165 g Sbst.: 0.0013 g H<sub>2</sub>O. — 0.1137 g Sbst.: 0.0827 g Te.

[Gef. H<sub>2</sub>O 1.11, Te 72.73.]

Wie aus der Analyse zu ersehen ist, hatte durch die Fällung eine sehr bedeutende Anreicherung an Tellurhydrosol stattgefunden.

Zur Prüfung des Verhalten gegen Elektrolyte wurde die feste Substanz in stark verdünntem Ammoniak gelöst. Eine Probe dieser Lösung, wiederholt durch Essigsäure und Salzsäure gefällt, löste sich in Natronlauge immer wieder auf. Gelbildung trat hierbei nicht ein. Gegen Neutralsalze erwies sich das Product, seinem hohen Tellurgehalt entsprechend, etwas weniger beständig als das Präparat II, aus dem es dargestellt worden war. So wurde z. B. die Lösung in Ammoniak durch einen Ueberschuss gesättigter Kochsalzlösung schon in der Kälte gefällt.

3 Jahre nach seiner Darstellung war die Substanz in verdünntem Alkali bei gelindem Erwärmen noch vollständig löslich, doch war die Farbe der Lösung nicht mehr so intensiv. Ein Theil des Tellurhydrosols war also durch den Luftsauerstoff oxydirt worden.

## b) Colloïdales Tellur mit lysalbinsaurem Natrium.

IV. Die Darstellung des Präparats geschah in der schon angegebenen Art. Auf 3 g lysalbinsaures Natrium kamen 1.77 g Tellursäure (1 g Te entsprechend). Die dialysirte Lösung wurde bei gelinder Wärme in vacuo zur Trockne gebracht.

Die Substanz bildete dunkelbraune, glänzende Blättchen, die sich leicht in Wasser zu einer schwarzen, in dünner Schicht dunkelbraunen Flüssigkeit lösten. Erhitzen auf 100° in vacuo liess das Product unverändert.

0.1853 g Sbst.: 0.0138 g H<sub>2</sub>O. — 0.1659 g Sbst.: 0.0518 g Te, 0.0347 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Gef. H<sub>2</sub>O 7.44, Te 31.22, Na 6.61.

Das Präparat zeichnete sich durch besonders grosse Beständigkeit gegen Elektrolyte aus. Nach mehrmaligem Fällen mit Säuren und Wiederlösen in Alkali blieb die Lösung unverändert. 10-proc. und gesättigte Kochsalzlösung, 10-proc. Natriumphosphat- und Chlorcalcium-Lösung, im Ueberschuss zur wässrigen Lösung des Colloids gegeben, blieben in der Kälte und beim Aufkochen wirkungslos.

Die in einem mit Kork verschlossenen Glasröhrchen aufbewahrte Substanz hatte nach Verlauf von 3 Jahren eine hellbraune Farbe angenommen. Sie löste sich noch vollständig in Wasser, aber nur mehr mit bräunlicher Farbe. Es war somit fast vollständige Oxydation des Tellurhydrosols eingetreten.

V. Zur Gewinnung eines Präparats mit annähernd 50 pCt. Tellurhydrosol wurde eine alkalische Lösung von 2 g lysalbinsaurem Natrium und 3.5 g Tellursäure mit Hydrazinhydrat reducirt. Die Flüssigkeit war nach der Reduction im auffallenden Licht tief schwarz, im durchfallenden Licht in dünner Schicht dunkelbraun mit einem am Rande der Flüssigkeit wahrnehmbaren, violetten Schimmer. Während der Dialyse hatte sich etwas Tellur abgeschieden, und eine geringe Menge desselben konnte auch durch Schwefelwasserstoff in Diffusate nachgewiesen werden.

In festem Zustande bildete die Substanz violettschwarze, schwach glänzende Blättchen, die sich auch nach dem Erhitzen auf 100° in vacuo in Wasser mit den oben angegebenen Eigenschaften lösten. Die Ausbeute betrug 3 g.

0.2211 g Sbst.: 0.0228 g H<sub>2</sub>O. — 0.1967 g Sbst.: 0.1029 g Te, 0.0383 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Gef. H<sub>2</sub>O 10.31, Te 52.31, Na 13.77.

Die colloïdale Lösung zeichnete sich durch grosse Haltbarkeit aus. Mit Essigsäure entstand darin ein Niederschlag, der sich in überschüssiger Säure nicht mehr löste, wohl aber in Alkali. Ebenso löste Natronlauge auch die durch Salzsäure erzeugte Fällung. 10-proc. Kochsalz- und Natriumphosphat-Lösung im Ueberschuss bewirken weder in der Kälte noch beim Kochen eine Veränderung des flüssigen Hydrosols. Mit gesättigter Kochsalzlösung entsteht

beim Erhitzen Fällung, mit überschüssiger, 10-proc. Chloreciumlösung tritt sie schon in der Kälte ein.

Nach dreijähriger Aufbewahrung hatte sich die Substanz in ein grobkörniges, hellgrauvioletttes Pulver verwandelt, das sich in Wasser vollständig zu einer im reflectirten Licht schwarzen, im durchfallenden Licht dunkelbraunen Flüssigkeit löste. Die durch Oxydation bedingte Aenderung in der Farbe des festen Präparats war somit auf die Oberfläche der einzelnen Partikelchen beschränkt geblieben.

#### Colloïdales Tellur mit freier Lysalbinsäure.

VI. 1 g des oben beschriebenen Präparats No. V wurde in Wasser gelöst und mit Essigsäure versetzt. Der feinflockige, violettbraune Niederschlag bildete nach dem Auswaschen und Trocknen violett-schwarze Körner, die durch verdünnte Alkalien auch nach dem Erhitzen auf 100° in vacuo rasch wieder in das flüssige Hydrosol übergingen.

0.0718 g Subst.: 0.0024 g H<sub>2</sub>O. — 0.0698 g Subst.: 0.0582 g Te.

Gef. H<sub>2</sub>O 3.34, Te 83.38.

Die Lösung des Colloïds in ammoniakhaltigem Wasser blieb, wiederholt mit Essigsäure und Salzsäure gefällt und jedesmal wieder in Natronlauge gelöst, unverändert. In Folge des hohen Gehalts an Tellurhydrosol erwies sich die alkalische Lösung gegen Neutralsalze etwas empfindlicher als die bisher beschriebenen Präparate. 10-proc. Natriumphosphatlösung im Ueberschuss zeigte sich in der Kälte und beim Aufkochen wirkungslos. Ueberschüssige, 10-proc. Kochsalzlösung brachte erst beim Kochen Fällung hervor, während gesättigte Kochsalzlösung und 10-proc. Chloreciumlösung schon in der Kälte das Gel als flockigen Niederschlag abschieden; doch ist hierzu ein beträchtlicher Ueberschuss der Salze erforderlich.

Nach dreijähriger Aufbewahrung war das Präparat noch unverändert bis auf einen minimalen Rückstand in verdünntem, wässrigem Alkali beim Erwärmen löslich.

#### Blaue Modification.

##### a Colloïdales Tellur mit protalbinsaurem Natrium.

VII. In Anwendung kamen auf 1 g protalbinsaures Natrium 0.6 g Tellursäure, sodass ein ungefähr 25 pCt. Tellurhydrosol enthaltendes Product entstehen konnte.

Das organische Salz wurde in der 30-fachen Menge Wasser, die Tellursäure in überschüssiger Sodalösung gelöst, die Flüssigkeiten gemischt und des starken Schäumens wegen in einem geräumigen Kolben über freier Flamme zum Sieden erhitzt. In die schwach siedende Mischung wird dann eine concentrirte, wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin vorsichtig eingetragen. Die Reduction geht ziemlich langsam vor sich. Die Lösung färbt sich erst braun und wird schliesslich undurchsichtig. Die



Farbe geht dann allmählich in braunviolett, violett, blauviolett und schliesslich in indigoblau über. Dabei wird die Färbung immer intensiver, sodass sie nur in dünner Schicht wahrnehmbar ist. Wenn während des Zusatzes von Hydroxylaminchlorhydrat die Kohlensäureentwicklung aufhört, fügt man von neuem Natriumcarbonat zu, um die Base in Freiheit zu setzen.

Nach beendigter Reduction wurde die colloïdale Flüssigkeit von den in reichlicher Menge vorhandenen anorganischen Salzen durch Dialyse befreit, wobei sich etwas unlösliches Tellur absetzte und die Farbe der Lösung von blau in blauviolett zurückging, ein Zeichen, dass noch etwas braunes Tellurhydrosol vorhanden und etwas von der blauen Modification unlöslich geworden war. Auch im Diffusat fand sich eine kleine Menge Tellur (wahrscheinlich als tellurigsaurer Salz).

Die dialysirte Lösung lieferte nach vorsichtigem Einengen auf dem Wasserbade, zuletzt in vacuo über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, das Präparat in Form schwarzer, glänzender, spröder Krusten, die in dünner Schicht violett durchschimmerten und sich auch nach dem Erhitzen auf 100° im luftverdünnten Raum leicht in Wasser lösten. Diese Lösung erschien im reflectirten Licht schwarz, im durchfallenden Licht klar und von blauvioletter Farbe.

0.101 g Sbst.: 0.007 g H<sub>2</sub>O. — 0.0915 g Sbst.: 0.0252 g Te, 0.0223 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Gef. H<sub>2</sub>O 6.93, Te 27.55, Na 7.86.

Die wässrige Lösung des Colloïds liess sich wiederholt durch Essigsäure und Salzsäure fällen und in Alkali wieder lösen, ohne dass Gelbildung eintrat. 10-proc. und gesättigte Kochsalzlösung, sowie 10 proc. Natriumphosphatlösung bleiben auch in grossem Ueberschuss in der Kälte und beim Aufkochen ganz ohne Wirkung auf das flüssige Hydrosol. Nur 10-proc., überschüssige Chlorcalciumlösung brachte darin beim Kochen eine flockige Fällung des Gels hervor.

Während des Aufbewahrens ging mit dem festen Hydrosol, das sich in einem mit Kork verschlossenen Glasröhrchen befand, eine langsame Veränderung vor.

Als nach Verlauf eines Jahres eine Probe der Substanz in Wasser suspendirt wurde, ging ein Theil in Lösung, die dann alle Eigenschaften des braunen, flüssigen Tellurhydrosols besass. Die Hauptmenge der Substanz blieb als schwarzes Pulver im Rückstande. Die Farbe der ursprünglichen Lösung war nicht rein blau, sondern blauviolett. Sie bestand, wie schon erwähnt, aus einem Gemisch von wenig braunem und viel blauem Tellurhydrosol. Letzteres war nach einem Jahre in das Gel übergegangen, während die beständigere, braune Modification unverändert geblieben war. 3 Jahre nach seiner Darstellung hatte sich das Product in eine hellbräunlichgelbe Masse verwandelt, die sich nun wieder vollständig in Wasser zu einer klaren

schwach gelblichen Flüssigkeit löste. Es war somit alles Tellur oxydirt worden. Als diese Lösung mit Hydrazinhydrat erhitzt wurde, entstand eine schwarzbraune Flüssigkeit, die das braune Tellurhydrosol enthält.

#### Colloïdales Tellur mit freier Protalbinsäure.

Dieses Präparat wurde nicht durch Fällung aus der Lösung eines festen Hydrosols gewonnen, sondern direct aus der durch Behandlung mit Hydroxylamin erhaltenen blauen Colloïdlösung nach kurzer Dialyse ausgefällt. Es kamen die bei Präparat VII angegebenen Mengen der Ausgangsmaterialien in Anwendung. Auf Zusatz von Essigsäure fiel ein blauer, voluminöser Niederschlag aus, der getrocknet indigoähnliche Körnchen bildete, die sich nicht in Wasser, leicht in Alkali wieder zu einer blauen Flüssigkeit lösten. Trocknen bei 100° in vacuo brachte keine Veränderung in der Löslichkeit hervor.

0.1193 g Sbst.: 0.0103 g H<sub>2</sub>O. — 0.1065 g Sbst.: 0.0656 g Te.

Gef. H<sub>2</sub>O 8.61, Te 61.59.

Durch das mehrstündige Erhitzen mit Sodälösung während der Reduction war ein erheblicher Theil der Protalbinsäure weiter hydrolytisch gespalten worden. Bei der Fällung mit Essigsäure blieben die Hydrolysirungsproducte in Lösung, sodass der Gehalt an Tellur im Niederschlag eine beträchtliche Erhöhung erfuhr.

Die verdünnt-ammoniakalische Lösung des Präparats verhielt sich gegen Säuren und Alkalien, wie das vorhergehende Product. 10-proc. Natriumphosphatlösung bewirkte in der Kälte und beim Aufkochen keine Veränderung. 10-proc. Kochsalzlösung gab beim Kochen, gesättigte Kochsalz- und 10-proc. Chlorcalcium-Lösung im Ueberschuss schon in der Kälte Fällung.

Nach 3-jähriger Aufbewahrung hatte sich die Substanz in eine grauviolette Masse verwandelt, die sich in Wasser mit braunvioletter Farbe löste. Der grösste Theil des Tellurs hatte sich oxydirt.

IX. Das Präparat wurde aus 1 g protalbinsaurem Natrium und 1.77 g Tellursäure wie das vorhergehende dargestellt. Es bildete in fester Form eine schwarzblaue, spröde Masse, die sich in der Farbe der Lösung und in der Beständigkeit gegen Wärme und gegen Elektrolyte wie Präparat VIII verhielt.

0.1867 g Sbst.: 0.0123 g H<sub>2</sub>O. — 0.173 g Sbst.: 0.1396 g Te.

Gef. H<sub>2</sub>O 6.58, Te 80.69.

#### b) Colloïdales Tellur mit lysalbinsaurem Natrium.

X. Die Darstellung geschah in der bei Präparat VII angegebenen Weise. Die Mengenverhältnisse der Ausgangsmaterialien wurden so gewählt, dass ein Product mit mindestens 25 pCt. Tellurhydrosol entstehen konnte. Die äusseren Eigenschaften des festen

Präparats waren dieselben wie bei Präparat VII, nur löste sich Ersteres noch leichter und rascher in Wasser als dieses.

0.1333 g Sbst.: 0.0112 g H<sub>2</sub>O. — 0.12 g Sbst.: 0.0416 g Te, 0.0107 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Gef. H<sub>2</sub>O 8.40, Te 34.66, Na 2.83.

Ein halbes Jahr nach ihrer Darstellung war die Substanz nicht mehr ganz in Wasser löslich, auch nicht nach Zusatz eines Tropfens Ammoniak. Die Lösung war ausserdem nun nicht mehr blauviolett, sondern braunviolett. Wie Präparat VII enthält also auch dieses die beiden Modificationen zugleich, die braune aber in geringerer Menge. Die blaue Tellurmodification war während des Aufbewahrens zum grössten Theil in das Gel übergegangen daher die Aenderung in der Farbe der Lösung.

Nach 3 Jahren war das Präparat entfärbt und in Wasser wieder vollständig löslich geworden (s. Präparat VII).

#### Colloïdales Tellur mit freier Lysalbinsäure.

XI. Dieses und die beiden folgenden Colloïde wurden wie die schon beschriebenen Adsorptionsverbindungen von blauem Hydrosol mit freier Protalbinsäure (VIII und IX) dargestellt, nur mit dem Unterschiede, dass die blauen Lösungen nach beendigter Reduction nicht dialysirt, sondern nach dem Erkalten sofort mit Essigsäure gefällt wurden. Auch wurden bei diesem und dem folgenden Präparat XII die Lösungen während der Reduction nicht mit Soda, sondern mit Natronlauge alkalisch gemacht, weil beobachtet wurde, dass so die Reduction rascher vor sich ging. Auf 3 Theile lysalbinsaures Salz kamen 1.77 Theile Tellursäure (1 Th. Te). Essigsäure brachte in der blauen Lösung einen tiefblauen, flockigen Niederschlag hervor, der in trockenem Zustande eine spröde, dunkelblaue Masse bildete, die sich leicht in alkalischem Wasser mit blauer Farbe löste.

0.1379 g Sbst.: 0.0026 g H<sub>2</sub>O. — 0.1339 g Sbst.: 0.092 g Te.

Gef. H<sub>2</sub>O 1.88, Te 68.77.

Gegen Säuren, Basen und Neutralsalze zeigte die Lösung des Colloïds in verdünntem Alkali dasselbe Verhalten wie die des Präparates VIII.

XII. Wurde wie das vorhergehende Product aus 1 Theil lysalbinsaurem Natrium und 1.77 Theilen Tellursäure dargestellt. Die Substanz besass in festem Zustande und in alkalischer Lösung dieselben Eigenschaften wie Präparat XI

0.1299 g Sbst.: 0.0025 g H<sub>2</sub>O. — 0.1256 g Sbst.: 0.1052 g Te.

Gef. H<sub>2</sub>O 1.92, Te 83.75.

Dem hohen Tellurgehalt entsprechend, erwies sich das Colloïd etwas empfindlicher gegen Elektrolyte als die vorstehend beschriebenen. Dreimaliges Fällen durch Salzsäure und Wiederlösen in Natronlauge bewirkte jedoch keine Gelbildung.

10-procentige und gesättigte Kochsalzlösung und 10-procentige Chlorcalciumlösung im Ueberschuss erzeugten in der verdünnt-ammoniakalischen Lösung der Substanz in der Kälte, Erstere nach einiger Zeit, Letztere rasch

einen blauschwarzen, flockigen Niederschlag des Gels. 10-procentige Natriumphosphatlösung erwies sich dagegen wirkungslos.

Nach Verlauf von 3 Jahren zeigte das in einem gut verschlossenen Röhrchen aufbewahrte Präparat äusserlich keine Veränderung. Oxydation hatte also nicht in merklichem Grade stattgefunden, doch war das Präparat nur mehr wenig in Alkali mit violetter Farbe löslich. Die Hauptmenge des blauen Tellurhydrosols war in das Gel übergegangen, und nur ein kleiner Theil der blauen Modification neben einer Spur der braunen als Hydrosole erhalten geblieben.

XIII. Das Präparat wurde aus 3 Theilen lysalbinsaurem Salz und 3.54 Theilen Tellursäure in bekannter Art gewonnen, nur wurde an Stelle von Aetzatron oder Soda Natriumbicarbonat angewendet und in fester Form portionsweise abwechselnd mit Hydroxylaminchlorhydrat eingetragen. Die mit Essigsäure ausgefällte Adsorptionsverbindung bildete eine glanzlose, dunkelblaugraue, leicht zerreibliche Masse, die sich leicht schon in der Kälte in verdünntem Alkali mit blauer Farbe löste. Nach dem Erhitzen auf 100° behielt das Product seine Alkalilöslichkeit bei.

0.1475 g Sbst.: 0.0037 g H<sub>2</sub>O. — 0.1433 g Sbst.: 0.1229 g Te.

Gef. H<sub>2</sub>O 2.50, Te 85.76.

Gegen Säuren, Alkalien und Neutralsalze verhielt sich die Substanz wie das vorangehende Präparat. Die im auffallenden Licht schwarze, im durchfallenden Licht blaue Farbe der alkalischen Lösung zeigte das Colloïd auch noch nach mehrmonatlicher Aufbewahrung. Nach 3 Jahren erwies es sich zum grössten Theile oxydirt.

### c) Colloïdales Tellur mit protalbinsaurem Natrium.

(Aus Tellurdioxyd durch Reduction mit Hydrazinhydrat dargestellt.)

Wie eingangs bemerkt, wird Tellurdioxyd in neutraler oder alkalischer Lösung im Gegensatz zur Tellursäure nur schwierig von Hydrazinhydrat reducirt. Zusatz von protalbinsaurem Salz ist auf den Reductionsprocess ohne Einfluss.

1 g protalbinsaures Natrium und 1.3 g Tellurdioxyd (= 1 g Te) wurden unter Zusatz von wenig Natronlauge in 40 cem Wasser siedend gelöst und Hydrazinhydrat in kleinen Antheilen zugegeben. Die Einwirkung macht sich langsam durch Braunfärbung bemerkbar. Bei fortgesetztem Sieden wird die Färbung intensiver und geht über braunviolett und violett schliesslich in blau über. Die im auffallenden Licht undurchsichtige, schwarze Flüssigkeit setzte beim Erkalten einen geringen, weissen, krystallinischen Niederschlag von übersaurem tellurigsäurem Natrium ab. Trotz des mehr als einstündigen Kochens war also die Reduction noch nicht vollständig. Die colloïdale Lösung wurde daher unter nochmaligem Zusatz von Hydrazinhydrat 1/2 Stunde gekocht. Beim Erkalten schied sich nichts Krystallinisches mehr ab. Allzulanges Erhitzen würde die Abscheidung von Tellurgel zur Folge haben. Die durch Dialyse gereinigte Flüssigkeit wurde dann in der schon angegebenen Weise zur Trockne gebracht.

Die Adsorptionsverbindung bildete schwarzblaue, spröde Krusten, die beim Zerreiben in ein dunkelblau schimmerndes Pulver zerfielen, das sich auch nach dem Erhitzen auf 100° in vacuo noch mit schön indigoblaue Farbe leicht und vollständig in kaltem Wasser löste. Die Lösung erscheint im auffallenden Licht undurchsichtig schwarzblau und setzt auch nach zweiwöchentlichem Stehen kein Sediment ab<sup>1)</sup>.

0.3063 g Sbst.: 0.0223 g H<sub>2</sub>O. – 0.284 g Sbst.: 0.1358 g Te.

Gef. H<sub>2</sub>O 7.28, Te 47.82.

Die wässrige Lösung des Colloids wurde durch fünfmaliges, aufeinanderfolgendes Fällen mit Salzsäure und Wiederlösen in Natronlauge nicht verändert.

Das vierfache Volumen 10-procentiger Kochsalzlösung wirkte auf das flüssige Hydrocol ebenfalls weder in der Kälte noch beim kurzen Kochen ein. Gesättigte Kochsalzlösung in grossem Ueberschuss gab erst beim Kochen Fällung. 10-procentige Chlorcalciumlösung bewirkte schon in der Kälte Abscheidung des Gels in feinen, dunkelblauen Flocken.

## 85. Wilhelm Wislicenus: Ueber die intramolekulare Verschiebung von Acylgruppen. 2. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 23. Januar 1905.)

Von einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit H. Körber<sup>2)</sup> über die Thatsache berichtet, dass *O* Acetylacetessigester sich beim Erhitzen auf etwa 240° zu ungefähr 1 pCt. in Diacetessigester verwandelt:



Bei der Abwesenheit aller Agentien, ausser der Wärme, kann dies nur als eine intramolekulare Wanderung der Acetylgruppe aufgefasst werden. Unsere Beobachtung ist denn auch (z. B. von H. v. Pechmann<sup>3)</sup> und von E. Erlenmeyer jun.<sup>4)</sup>) als Beweis für das Vorkommen solcher Umlagerungen angesehen worden.

Nun wird aber von verschiedenen Seiten die Richtigkeit unserer Angaben bezweifelt, obwohl wir den erhaltenen Diacetessigester durch

<sup>1)</sup> Die Lösungen des von der braunen Modification freien, blauen Tellurhydrosols sind von denen des blauen Goldhydrosols äusserlich nicht zu unterscheiden. P.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 218, 3768 [1901].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 665 [1901].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 316, 77.