

242. Alfred Stock und Herbert Blumenthal: Der Tellurkohlenstoff, CTe_2 .

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 16. Juni 1911.)

Beim Suchen nach einer schwefelkohlenstoff-löslichen Form des Tellurs stießen wir auf den bisher unbekanntenen Tellurkohlenstoff, CTe_2 , eine höchst unbeständige Verbindung.

Wir beabsichtigten, das früher für die Darstellung des gelben Arsens benutzte Verfahren, die Erzeugung eines Lichtbogens zwischen Arsenelektroden unter Schwefelkohlenstoff¹⁾, für die Gewinnung unbeständiger Formen noch anderer Elemente nutzbar zu machen. Die Elemente, welche zur Untersuchung gelangten, dienten als Material für die Elektroden oder wenigstens für die eine von diesen; als zweite Elektrode ließ sich meist Acheson-Graphit verwenden. Die Hitze des Lichtbogens bringt das Elektrodenmaterial zur Verdampfung; der Schwefelkohlenstoff kühlt die Dämpfe sofort ab, und es gelingt so in manchen Fällen, Produkte zu fassen, welche man für gewöhnlich wegen ihrer Unbeständigkeit nicht erhalten kann. Den Lichtbogen ersetzen wir gelegentlich durch starke Induktionsfunken.

Zunächst überzeugten wir uns, daß bei Anwendung schwer verdampfender Elektroden, z. B. aus Graphit und Aluminium, der Schwefelkohlenstoff selbst nur eine sehr langsame Zersetzung erfährt. Dabei bilden sich keine gasförmigen Substanzen, insbesondere nicht das so viel gesuchte Kohlenstoffmonosulfid. Antimonelektroden verdampfen sehr schnell. Bei geeigneter Versuchsanordnung, deren Beschreibung später erfolgen soll, schlägt sich die Hauptmenge des Antimons als schwarze Modifikation nieder, der Kügelchen von metallischem Antimon beigemischt sind. Das intensiv schwarze Präparat wandelt sich in trockenem Zustande bei gelindem Erhitzen unter Wärmeabgabe in graues metallisches Antimon um.

Ähnlich verhält sich das Tellur. Es verdampft im Lichtbogen unter Schwefelkohlenstoff sehr rasch und kondensiert sich größtenteils in Form eines feinen schwarzen Pulvers, welches von den größeren Teilen des grau-metallischen Restes durch Abschlämmen zu trennen ist. Auch dieses schwarze Tellur geht bei schwachem Erwärmen schon bei etwa 60° unter plötzlicher Erhitzung in die gewöhnliche metallische Modifikation über. Höchst wahrscheinlich ist es identisch mit dem amorphen Tellur, welches bei gewissen Fällungen des Tellurs

¹⁾ Stock und Siebert, B. 38, 966 [1905].

aus seinen Lösungen erhalten werden kann und dessen Energiegehalt nach den thermochemischen Messungen Berthelots und Fabres denjenigen des gewöhnlichen Tellurs wesentlich übertrifft.

Wir benutzten bei unseren Versuchen, um die große Verdampfungs- geschwindigkeit des Tellurs nach Möglichkeit zu verkleinern, eine Tellurkathode und eine Graphitanode. Es zeigte sich, daß dabei auch kleine Mengen Tellur vom Schwefelkohlenstoff gelöst wurden. Letzterer nahm einen stechenden Geruch an, erwies sich nach dem Abfiltrieren des Ungelösten als gelb bis bräunrot gefärbt und hinterließ beim Eindampfen einen braunen, sich sofort schwärzenden Rückstand, der aus Tellur, Schwefel und Kohlenstoff bestand. Besonders charakteristisch war die Lichtempfindlichkeit der Schwefelkohlenstofflösung. Wenn man letztere dem Tageslicht aussetzte, begann sie bald, in der Sonne augenblicklich, einen schwarzen Niederschlag auszuscheiden. Im Dunkeln konnte sie augenscheinlich ohne Zersetzung konzentriert werden. Was sie enthielt, vermochten wir zunächst nicht festzustellen. Weder durch Abkühlung, noch durch Zusatz anderer Flüssigkeiten ließ sich daraus etwas ausfällen. Der Rückstand, welcher beim Eindampfen hinterblieb, zerfiel ersichtlich sogleich unter Schwärzung. Die gelösten Substanzen konnten elementares Tellur und Verbindungen des letzteren mit Schwefel und Kohlenstoff sein.

Der stechende Geruch der Schwefelkohlenstofflösung bewies schon, daß flüchtige Stoffe darin waren. Es zeigte sich in der Tat, daß beim Destillieren der Flüssigkeit nicht reiner Schwefelkohlenstoff, sondern auch, allerdings in winziger Menge, eine tellurhaltige Substanz überging. Die destillierte Lösung war gelb gefärbt, roch stechend und lieferte im Licht einen schwarzen Niederschlag. Sie verhielt sich hierin also genau so, wie die noch nicht destillierte Lösung. Damit war ein Weg gegeben, einen Teil des ursprünglich im Schwefelkohlenstoff Gelösten in reiner Form abzutrennen und zu prüfen.

Wir stellten eine größere Menge der destillierten Lösung her. 45 g Tellur wurden unter 300 ccm Schwefelkohlenstoff bei guter Kühlung mit einer Kältemischung im Lichtbogen verdampft. Die Anode aus Acheson-Graphit war 10 mm dick, die Tellurkathoden, von denen mehrere Stücke verbraucht wurden, waren 5 mm stark. Es wurde sorgfältig gereinigter und mit Phosphorpentoxyd getrockneter Schwefelkohlenstoff verwendet. Als Stromquelle diente eine 110 Volt-Leitung mit vorgeschaltetem Widerstand. Die Stromstärke schwankte bei etwa 30 Volt Klemmenspannung während des drei Stunden erfordernden Versuches zwischen $2\frac{1}{2}$ und 3 Ampere. Nachdem alles Tellur verdampft war, wurde die gelbe Lösung filtriert und auf dem Wasserbade auf 50 ccm eingeengt. Diese und die folgenden

Operationen nahmen wir bei schwacher künstlicher Beleuchtung vor. Die Lösung wurde in einem Kölbchen über freier Flamme noch weiter, bis auf etwa 10 ccm, eingedampft und der Destillation im Schwefelkohlenstoff-Dampfstrom unterworfen. Zur Verbindung der einzelnen Teile des hierzu notwendigen Apparates dienten ausschließlich Schiffe. Das Volumen der Lösung blieb während der Destillation auf etwa 10 ccm, was sich durch Regelung des Heizflämmchens leicht erreichen ließ. Die Destillation wurde unterbrochen, als ungefähr 1 l Destillat übergegangen war. Die zurückbleibende dunkelbraune Lösung war stark zersetzt; das Kölbchen hatte sich mit einem metallisch glänzenden Spiegel überzogen.

Das Destillat enthielt, wie aus den weiteren Versuchen hervorging, nur sehr wenig, nämlich ungefähr 0.03%, von der gelösten Tellurverbindung. Seine Farbe war goldgelb, etwa gleich derjenigen einer $\frac{1}{4}$ -normalen Kaliumdichromatlösung. Es wurde auf dem Wasserbade auf $\frac{1}{10}$ seines Volumens eingedampft. Hierbei destillierte anfangs fast reiner Schwefelkohlenstoff, zuletzt wieder gelbe Lösung ab.

Trotz heißen Bemühens wollte es uns auch bei dieser durch Destillation gereinigten Lösung nicht gelingen, die darin befindliche Tellurverbindung zu isolieren, und wir mußten uns darauf beschränken, deren Natur auf andre Weise zu ermitteln. Einfaches Eindampfen der Lösung und Analysieren des Rückstandes war hierfür wegen der Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit der gelösten Substanz nicht geeignet. Wir versuchten dann, die letztere in der Lösung durch Sonnenlicht zu zersetzen und danach den Verdampfungsrückstand zu analysieren. Auch so gelangten wir nicht zum Ziele, weil die Einwirkung des Lichtes nachließ, sobald die Schwärzung der Lösung begonnen hatte, und weil auch der Schwefelkohlenstoff selbst durch die Sonnenstrahlung so schnell verändert wurde, daß keine eindeutigen Analysenergebnisse zu erhoffen waren. Da half uns die Beobachtung, daß die gelbe Tellurverbindung durch längeres Erwärmen der Schwefelkohlenstofflösung auf 150—200° vollständig zersetzt werden kann, ohne daß dabei der Schwefelkohlenstoff merklich zerfällt.

Wir erhitzen also die Lösung im evakuierten Einschlußrohr 48 Stunden lang auf ungefähr 175°. Danach hatte sich im Rohr, größtenteils als Spiegel, ein grauschwarzer Niederschlag abgeschieden, während die Flüssigkeit nunmehr reiner, entfärbter Schwefelkohlenstoff war, der beim Verdampfen keinen nennenswerten Rückstand hinterließ. Der dunkle Niederschlag bestand aus Tellur und Kohlenstoff; jenes löste sich sofort in kalter verdünnter Salpetersäure, während die Kohle zurückblieb. Schwefel war in dem Rückstand nur in ganz geringer Menge (unter 1%) enthalten. Die gelbe flüchtige Tellurverbindung war also ein Tellurkohlenstoff.

Über ihre quantitative Zusammensetzung gab uns folgender Versuch Aufschluß. Wir zersetzten etwa 20 ccm der gelben Lösung im Einschlußrohr durch 48-stündiges Erhitzen auf 180—200°. Nach dem Öffnen des Rohres gossen wir den Schwefelkohlenstoff von dem schweren dunklen Niederschlag ab, filtrierten ihn und verdampften ihn im Vakuum zur Trockne. Er hinterließ weniger als 1 mg rötlich gefärbten Rückstand. Der dunkle Niederschlag wurde aus dem Rohre entfernt und bei gewöhnlicher Temperatur unter vermindertem Druck möglichst von Schwefelkohlenstoff befreit. Es waren 69.0 mg, welche wir nun im vollständigen Vakuum erhitzen. Wir brachten sie in ein auf einer Seite geschlossenes Jena-Rohr, dessen Mündung mit einem in flüssiger Luft gekühlten U-Rohr und durch dieses mit einer Quecksilberluftpumpe in Verbindung stand. Sobald alles Gas entfernt war, erwärmten wir die Substanz allmählich mittels eines Aluminiumblockes. Es bildete sich bald ein schwacher, hauchartiger, weißer Beschlag an der obersten kalten Stelle des U-Rohres. Als 300° erreicht waren, setzte sich am kühlen Teil des Jena-Rohres ein dünnes, gelblichweißes Sublimat ab, welches durch leichtes Fächeln mit einer Bunsen-Flamme weiter von dem heißen Rohrteil entfernt wurde. Schließlich erschien dicht am letzteren bei einer Temperatur des Aluminiumblockes von 400° ein dicker Ring von krystallinischem Tellur. Nachdem die Wärme noch eine Zeitlang bis auf 600° gesteigert worden war, unterbrachen wir die Erhitzung. Von der ursprünglichen Substanz, die während des Erwärmens nur ganz geringfügige Mengen Gas abgab, war jetzt der Kohlenstoff in Form tiefschwarzer leichter Teilchen zurückgeblieben, welche die frühere Gestalt bewahrt hatten.

Der weiße Hauch im U-Rohr erwies sich beim Entfernen der flüssigen Luft als etwas Schwefelkohlenstoff, den die feinverteilte dunkle Substanz noch zurückgehalten hatte: er schmolz bei etwa —100° zu einigen winzigen Tröpfchen und verdampfte gleich danach. Das Jena-Rohr wurde, nachdem der Apparat erkaltet und mit Luft gefüllt war, in drei Teile zerschnitten, so daß der kohlenstoffhaltige Rückstand, das metallische Tellur und das weißliche Sublimat von einander getrennt und einzeln zur Wägung gebracht werden konnten. Das helle Sublimat wog nur 0.7 mg; es bestand aus Tellurdioxyd und wenig Schwefel. Ersteres war offenbar durch geringfügige oberflächliche Oxydation des Tellurs während dessen Isolierung gebildet worden. Das Gewicht des Tellursublimates betrug 60.9 mg; das Tellur löste sich in kalter verdünnter Salpetersäure vollständig auf. Der Kohlerückstand endlich wog 4.9 mg. Als Differenz der Gewichtsummen aller einzeln gewogenen Bestandteile gegenüber dem Gewicht der angewandten Substanz ergibt sich 69.0—(60.9 + 4.9 + 0.7) = 2.5 mg. Soviel wog der Schwefelkohlenstoff, welcher sich in der

flüssigen Luft kondensiert hatte. Der Kohlenstoffrückstand (4.9 mg) wurde im Schiffchen mit Sauerstoff verbrannt. Er verschwand unter hellem Aufglühen vollständig¹⁾. Ein hierbei zu beobachtender feiner Nebel zeigte, daß der Kohlenstoff noch etwas Tellur enthalten hatte. Das bei der Oxydation entstehende Kohlendioxyd wurde in einem Natronkalkrohr aufgefangen und gewogen. Sein Gewicht betrug 12.1 mg²⁾. Den 12.1 mg Kohlendioxyd entsprechen 3.3 mg Kohlenstoff. Das Ergebnis dieser Analyse war also, daß in dem dunklen Niederschlag, und daher auch in der ursprünglich im Schwefelkohlenstoff gelösten gelben Tellurverbindung, auf etwa 61 mg Tellur 3.3 mg Kohlenstoff³⁾ kamen. Nach der Formel CTe_2 wären 2.9 mg Kohlenstoff zu erwarten.

Eine zweite Analyse führten wir im übrigen ebenso aus wie die erste, erhitzen aber den Kohlerückstand im Vakuum einige Zeit auf Dunkelrotglut, um ihn möglichst vollständig von Tellur zu befreien, und nahmen die Verbrennung des Kohlenstoffs sehr langsam und in einem besonders langen Rohre vor, damit kein Telluroxyd in das Natronkalkrohr gelangte. Dies wurde erreicht: das Oxyd setzte sich als feiner Beschlag im Verbrennungsrohr ab. Das höhere Erwärmen des tellurhaltigen Kohlenstoffs aber hatte nicht den gewünschten Erfolg, denn von der Kohle war trotzdem noch Tellur zurückgehalten worden.

Wir fanden folgende Zahlenwerte:

| | |
|--|----------|
| Rückstand nach dem Verdampfen des filtrierten Schwefelkohlenstoffs | 0.7 mg, |
| Gewicht der für die Analyse verwendeten schwarzen Substanz . . . | 79.9 » , |
| Gewicht des Tellursublimats | 72.0 » , |
| Gewicht des Tellurdioxydbeschlages | 0.6 » , |
| Gewicht des kohlenstoffhaltigen Rückstandes | 5.3 » . |

Von den angewandten 79.9 mg Substanz wurden also $72.0 + 0.6 + 5.3 = 77.9$ mg wieder zur Wägung gebracht. Die übrigen 2.0 mg kamen auf Rechnung des Schwefelkohlenstoffs, welcher sich, wie bei der ersten Analyse, in der gekühlten Vorlage kondensiert hatte.

¹⁾ Im Schiffchen fand sich später nur ein Rest von 0.3 mg Gewicht vor.

²⁾ Tatsächlich etwas (vielleicht 1 mg) weniger, weil auch ein wenig Tellurdioxyd vom Natronkalk aufgenommen worden sein muß.

³⁾ In Wirklichkeit wegen des geringen, durch die Absorption des Tellurdioxyds entstandenen Fehlers einige Zehntel Milligramm weniger. Den 61 mg Tellur müßte eigentlich noch das als Tellurdioxyd gewogene und das von der Kohle zurückgehaltene Tellur zugerechnet werden. Das Resultat ändert sich dadurch nicht wesentlich. Bei der folgenden Analyse wird diese Korrektur berücksichtigt.

Bei der Verbrennung des kohlenstoffhaltigen Rückstandes entstanden 12.8 mg Kohlendioxyd, welche 3.5 mg Kohlenstoff entsprechen. Im Schiffchen blieb diesmal kein wägbarer Rückstand. Nimmt man unter Berücksichtigung der kleinen Mengen Tellur, welche sich als Tellurdioxyd verflüchtigten und welche von der Koble zurückgehalten wurden, an, daß insgesamt 74 mg Tellur vorhanden waren, so mußten bei Zugrundelegung der Formel CTe_2 für die Berechnung 3.5 mg Kohlenstoff, d. i. genau die tatsächlich beobachtete Menge, gefunden werden.

Nach diesen Bestimmungen unterliegt es keinem Zweifel, daß der von uns aufgefundenene Tellurkohlenstoff die dem Schwefelkohlenstoff entsprechende Verbindung CTe_2 ist.

Der Tellurkohlenstoff unterscheidet sich vom Schwefelkohlenstoff scharf durch seine außerordentliche Unbeständigkeit. Auch in reiner Schwefelkohlenstofflösung zerfällt er bei Belichtung in seine Elemente. Dampft man die sehr intensiv gelb bis braunrot gefärbte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur schnell ein, so hinterbleibt eine zähe braune Masse, welche sich zum kleinen Teil wieder mit gelber Farbe in Schwefelkohlenstoff löst, wenn man sie sofort damit übergießt, sonst aber in wenigen Sekunden fest wird und sich sammetschwarz färbt, indem sie in Kohlenstoff und die schwarze Form des Tellurs übergeht. Erwärmt man das so veränderte Produkt ein wenig oder zerdrückt es auch nur, so wandelt sich das schwarze Tellur unter Selbsterhitzung in metallisches graues Tellur um. Die Löslichkeit des Tellurkohlenstoffs in Schwefelkohlenstoff und in anderen organischen Lösungsmitteln scheint sehr groß zu sein. Erst konzentriertere Schwefelkohlenstofflösungen, die mehrere Prozent Tellurkohlenstoff enthalten, lassen beim Abkühlen auf -100° einen kleinen Teil des Gelösten als glitzernde braune Kryställchen ausfallen, welche bei geringer Erwärmung sogleich wieder verschwinden. Der Tellurkohlenstoff hat einen unerträglich stechenden Geruch und reizt die Schleimhäute aufs äußerste. Auch die ganz verdünnten Lösungen mit weniger als 0.1% Gehalt riechen noch überaus stechend, daneben etwas knoblauchartig. Man muß beim Umgehen mit der Verbindung vorsichtig sein, denn kurzes Riechen an einer etwas stärkeren Lösung genügt, um dem Atem für mehrere Tage einen intensiven Knoblauchduft zu verleihen, eine Erscheinung, welche ja allgemein durch die Einführung von Tellurverbindungen in den menschlichen oder tierischen Körper hervorgerufen wird und sich durch die Bildung flüchtiger Telluralkylverbindungen erklären soll¹⁾.

¹⁾ Vergl. L. D. Mead und W. J. Gies, The American Journal of Physiology 5, 104 [1901].

Der Tellurkohlenstoff scheint dem bisher noch sehr schlecht bekannten, nur in ganz verdünnter Lösung hergestellten Selenkohlenstoff CSe_2 ¹⁾ in mancher Beziehung ähnlich zu sein. Auch dieser hat einen stechenden, bei großer Verdünnung rettigartigen Geruch und dürfte nach einigen gelegentlichen Bemerkungen seines Entdeckers Rathke ebenfalls ziemlich zersetzlich sein. Hierüber, wie über manche andere, die neue Tellurverbindung betreffende Fragen wird hoffentlich die Fortsetzung dieser Untersuchung Aufschluß geben. Es ist auch zu prüfen, ob die zunächst entstehende Schwefelkohlenstofflösung nicht noch andere Produkte enthält als den Tellurkohlenstoff CTe_2 .

248. R. Stoermer und C. Friemel: Über die Einwirkung von Phenol auf Methyl-cumarsäure-dibromid und die Konstitution des Wernerschen »Oxyphenyl-cumarans«.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

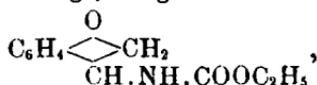
(Eingegangen am 13. Juni 1911.)

Die vor einigen Jahren von A. Werner ²⁾ durch Einwirkung von Phenol auf Methyl-cumarsäure-dibromid gewonnene und als 2-Oxy-

phenyl-cumaran, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{array} CH_2$, angesprochene Verbindung schien

ein geeignetes Material, um daraus durch Oxydation zu der bisher unbekanntem und auf anderem Wege anscheinend nicht darstellbaren Hydro-isocumarilsäure (Cumaran-2-carbonsäure) zu gelangen. Nach freundlicher Erlaubnis des Entdeckers der fraglichen Verbindung hat zuerst Hr. Voigt im hiesigen Institut eine Untersuchung derselben in der genannten Richtung ausgeführt, die dann von uns fortgesetzt wurde, aber zu ganz anderen als den erwarteten Ergebnissen geführt hat.

Die bei der Oxydation zu erwartende Hydro-isocumarilsäure sollte sich nach der bekannten Curtiusschen Reaktionsfolge ³⁾ in das schon von Stoermer und König ⁴⁾ dargestellte Urethyl-cumaran,



¹⁾ B. Rathke, A. 152, 199 [1869]; A. von Bartal, Ch. Z. 30, 1044 [1906]. Die Formel ist durch Überführung der Verbindung in Substanzen sichergestellt, welche den Xanthogenaten entsprechen.

²⁾ B. 39, 27 [1906].

³⁾ J. pr. [2] 50, 275 [1894]; 52, 214 [1895].

⁴⁾ B. 39, 497 [1906].