

Über die Umsetzungen der Tetrachloride des Selen und Tellurs mit organischen Stoffen und über ein einfaches Verfahren zur Darstellung selenorganischer Verbindungen in wäßrigem Medium

VON H. FUNK und W. WEISS

Inhaltsübersicht

Selentetrachlorid wirkt bei vollständigem Feuchtigkeitsausschluß auf organische Substanzen chlorierend ein. Bei Anwesenheit von Spuren Feuchtigkeit werden selenorganische Verbindungen gebildet, wahrscheinlich durch die Entstehung von Selenoxychlorid aus Selentetrachlorid und Wasser. Aus salz- bzw. bromwasserstoffsaurer Selenoxyd-Lösung und einer organischen Komponente kann man leicht und sauber selenorganische Verbindungen in wäßrigem Medium herstellen. Schwefeldioxyd- bzw. Tellurdioxyd-Lösungen geben unter gleichen Bedingungen keine schwefel- bzw. tellurorganische Verbindungen. Ferner findet keine Bildung von selenorganischen Verbindungen statt, wenn man SeO_2 in anderen als den oben genannten Säuren löst. Tellurtetrachlorid bildet mit organischen Substanzen nur unter Feuchtigkeitsausschluß tellurorganische Verbindungen.

Die Chloride vieler Metalle insbesondere der IV., V. und VI. Nebengruppe des periodischen Systems reagieren leicht mit OH-haltigen organischen Stoffen unter Bildung von Substitutionsverbindungen, wobei das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe als Chlorwasserstoff abgespalten wird und Bindung des Metall-Atoms über das Sauerstoffatom an den organischen Rest erfolgt. Besonders die Chloride der schweren Elemente der V. und VI. Gruppe bilden auf diese Art auffallend stabile Verbindungen, wie z. B. das $\text{W}(\text{OC}_6\text{H}_5)_6$ ¹⁾. Über die Einwirkung von Chloriden der Elemente der VI. Hauptgruppe liegen schon zahlreiche Veröffentlichungen vor. Aus ihnen ist ersichtlich, daß diese Chloride anders reagieren als die Chloride der Nebengruppenelemente.

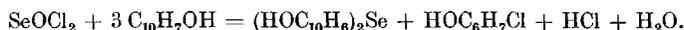
MICHAELIS und KUNCKELL untersuchten bereits die Reaktionen zwischen SeCl_4 und Phenol bzw. Naphthol²⁾. Später überprüften MORGAN und BURSTALL³⁾ diese Arbeiten und stellten fest, daß die

¹⁾ H. FUNK u. K. NIEDERLÄNDER, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 249 (1928); H. FUNK u. W. BAUMANN, Z. anorg. allg. Chem. **231**, 264 (1934).

²⁾ A. MICHAELIS u. FR. KUNCKELL, Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 2823 (1897).

³⁾ G. T. MORGAN u. F. H. BURSTALL, J. chem. Soc. [London] **1928**, 3260.

Reaktionen nach folgenden Gleichungen verlaufen:



Allerdings beziehen sich alle näheren Erörterungen, wie aus den Gleichungen ersichtlich, nur auf die Umsetzungen mit SeOCl_2 und es wird im Text lediglich erwähnt, daß SeCl_4 dieselben Reaktionsprodukte lieferte.

Dies veranlaßte uns dazu, diese Reaktionen mit Selen-tetrachlorid nochmals zu untersuchen, um eventuelle Unterschiede zwischen der Reaktionsweise von Selenoxychlorid und Selen-tetrachlorid mit organischen Substanzen festzustellen. Bei unseren Versuchen mit Selen-tetrachlorid und Phenol stellten wir fest, daß die Ausbeute an selenorganischer Verbindung um so geringer ist, je vollständiger Feuchtigkeit ausgeschlossen wird. Bei Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln, wie gutes Trocknen der Gefäße, Umfüllen des SeCl_4 im getrockneten Gasstrom usw., kann man es erreichen, daß das Selen-tetrachlorid nur noch chlorierend auf die organische Substanz wirkt, wobei es zum Se_2Cl_2 und dann zum Se reduziert wird. Eine ähnliche chlorierende Wirkung stellte CLAUSNITZER⁴⁾ im Falle der Umsetzung von SeCl_4 mit Eisessig fest und MEERWEIN⁵⁾ bei der Reaktion von SeCl_4 mit Alkoholen.

Da SeCl_4 bei völligem Feuchtigkeitsausschluß chlorierend wirkt, kann man folgern, daß eine Spur von Wasser Selenoxychlorid bildet, welches mit der organischen Substanz zur selenorganischen Verbindung reagiert. Wie aus obiger Gleichung hervorgeht, wird bei der Reaktion von SeOCl_2 mit organischer Substanz immer wieder Wasser frei gemacht, das sodann eine weitere Bildung von selenorganischen Verbindungen aus SeCl_4 und organischer Substanz ermöglicht.

Bei der Reaktion von SeOCl_2 mit organischer Substanz sollte man erwarten, daß das in molarer Menge entstehende Wasser die Hälfte des eingesetzten SeOCl_2 hydrolysiert und damit der Reaktion entzieht. Die Ausbeuten an Rohprodukt liegen aber weit über 50%. Wir folgerten daraus, daß derartige Umsetzungen auch unter Verwendung der Hydrolysenprodukte, also SeO_2 und HCl in wäßrigem Medium und der organischen Verbindung zu erzielen sein müßten. Diese Annahme bestätigte sich in vollem Umfange. Die im experimentellen Teil näher beschriebenen Darstellungsmethoden betreffen z. T. Verbindungen, die schon früher in wasserfreiem Medium unter Verwendung von SeOCl_2 und SeCl_4 erhalten worden sind, z. T. aber auch Verbindungen, die bisher

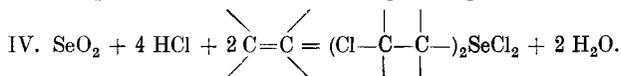
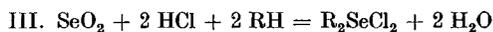
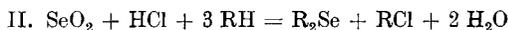
4) F. CLAUSNITZER, Liebigs Ann. Chem. **196**, 291 (1879).

5) H. MEERWEIN u. T. BERSIN, Liebigs Ann. Chem. **476**, 148 (1929).

nicht beschrieben worden sind. Der außerordentlich glatte Verlauf dieser in wäßriger Lösung durchgeführten Versuche berechtigt zu der Annahme, daß dies die zweckmäßigste Arbeitsweise zur Darstellung derartiger Verbindungen ist.

Ansätze zu dieser Arbeitsmethodik sind schon früher zu verzeichnen gewesen. An Stelle von SeOCl_2 bzw. SeCl_4 benutzte bereits MICHAELIS²⁾ eine ätherische Lösung die man erhält, wenn man in Äther suspendiertes SeO_2 mit HCl -Gas sättigt. RILEY und FRIEND⁶⁾ erhielten aus einem Gemisch von Äthylen und HCl , das sie in konzentrierte selenige Säure einleiteten, selenorganische Verbindungen.

Das Darstellungsverfahren für selenorganische Verbindungen aus einer salzsauren Lösung von Selenioxyd und der organischen Komponente ist weitgehend anwendbar. Die Reaktionen vollziehen sich nach einer der folgenden Gleichungen:



Als Beispiele für die organischen Komponenten seien aufgeführt:

- I. Phenol,
- II. β -Naphthol,
- III. Aceton,
- IV. Cyclohexen, Äthylen, Acetylen, Butadien.

Dies Verfahren hat den Vorteil, daß es von handelsüblichen billigen Chemikalien ausgeht, sehr leicht in wäßrigem Medium durchführbar ist und nach den Gleichungen I, III und IV allein zu den selenorganischen Verbindungen führt, die in großer Reinheit und sehr oft in fast quantitativer Ausbeute anfallen. In den nach II verlaufenden Fällen macht die Trennung von den gleichzeitig entstehenden Halogen-Kohlenwasserstoffen keine Schwierigkeit.

Die im folgenden erwähnten selenorganischen Verbindungen sind in reinem Zustand geruchlos oder nur wenig und keineswegs unangenehm riechende Substanzen. Die Trialkyl-selenoniumchloride (nach I) und die Seleniddichloride (nach III und IV entstanden) sind in Wasser löslich. Aus der wäßrigen Lösung der Seleniddichloride fallen auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure die Dichloride wieder aus. Nach Zusatz von Bromwasserstoffsäure entstehen die schwerer löslichen Selenid-

⁶⁾ H. L. RILEY u. N. A. C. FRIEND, J. chem. Soc. [London] 1932, 2344.

dibromide. Durch Zusatz von Kaliummetabisulfit kann man die Selenid-dihalogenide in wäßriger Lösung sehr sauber und quantitativ zu den Seleniden reduzieren⁷⁾. Diese geben mit freiem Halogen wieder die Seleniddihalogenide. Durch Erwärmen mit 15proz. H_2O_2 gehen die Selenide in Lösung unter Bildung von Seleniddihydroxyden bzw. -oxyden.

Die dargestellten Verbindungen kann man ohne weiteres handhaben. Auch beim Umgang mit der selenanalogen Verbindung des Lost, dem Bis-(β -chloräthyl)-selenid ist keine schädliche Wirkung festgestellt worden.

An Stelle der Salzsäure kann bei den Ansätzen in wäßriger Lösung ebenfalls Bromwasserstoffsäure benutzt werden. Man erhält dann die entsprechenden Bromverbindungen. Flußsaure, jodwasserstoffsäure, schwefel- und salpetersaure Selendioxydlösungen reagieren nicht mit organischen Stoffen. Auch aus Schwefel- oder Tellurdioxyd erhält man in wäßriger salzsaurer Lösung mit organischer Substanz keine schwefel- bzw. tellurorganischen Verbindungen. Die Reaktion wäßriger salzsaurer Oxydlösung mit organischen Substanzen ist also nur dem Selen eigen. In nichtwäßrigem Medium dagegen geben die Schwefelchloride, wie hinlänglich bekannt ist, schwefelorganische Verbindungen und auch das Tellurtetrachlorid gibt tellurorganische Verbindungen.

So entsteht aus Phenol und Tellurtetrachlorid p-Oxyphenyltellurtrichlorid⁸⁾ und mit Olefinen erhält man, wie wir feststellen konnten, Bis-(β -chloralkyl)-telluridichloride. Die letzteren Verbindungen sind farblose kristalline Substanzen, die in Wasser löslich sind und nur unter Zersetzung schmelzen.

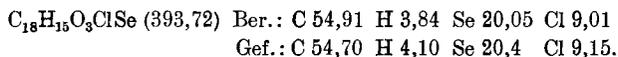
Beschreibung der Versuche

Tri-(p-oxyphenyl)-selenoniumchlorid: 11 g SeO_2 bzw. 13 g H_2SeO_3 werden in 100 cm³ konzentrierter Salzsäure gelöst und 28 g Phenol zugegeben. Unter Rühren wird das Ganze auf etwa 70° erwärmt, so lange, bis die phenolische Schicht, die zunächst rot gefärbt ist, gelb wird. Nach dem Abkühlen besteht das Reaktionsprodukt aus einer zähen, gelben Masse und einer darüber stehenden farblosen wäßrigen Schicht, die frei von seleniger Säure ist. Die wäßrige Phase wird sorgfältig abgetrennt und das Produkt mit einer reichlichen Menge Aceton digeriert. Man erhält sofort, oder manchmal auch erst nach einigem Reiben, saubere farblose Kristalle von Tri-(p-oxyphenyl)-selenoniumchlorid (Ausbeute 80%). Sie sind löslich in Laugen, Wasser, Alkohol und in einem Gemisch von Äther, Phenol und Wasser; unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Aceton und Äther. Zum Umkristallisieren eignet sich am besten stark verdünnte Salzsäure, oder man fällt das Selenoniumchlorid aus seiner wäßrigen Lösung mit konzentrierter Salzsäure aus. Zersetzungspunkt: 232° C (Korr.) Die Substanz ist identisch mit der von MORGAN und BURSTALL⁹⁾ aus Phenol und $SeOCl_2$ in Chloroform dargestellten

⁷⁾ H. BRINTZINGER, K. PFANNSTIEL u. H. VOGEL, Z. anorg. allg. Chem. **256**, 80 (1948).

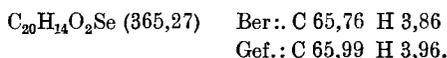
⁸⁾ L. REICHEL u. E. KIRSCHBAUM, Liebigs Ann. Chem. **523**, 211 (1936).

Verbindung. Die Darstellungs- und Reinigungsbedingungen liegen nach dem oben beschriebenen Verfahren viel günstiger und die Ausbeute ist besser:

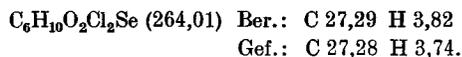


Bis-(2-oxynaphthyl)-1,1'-selenid: 11 g SeO_2 werden in 150 cm³ 5 n Salzsäure gelöst und 28,8 g β -Naphthol zugegeben. Man erhitzt unter Rühren 8 Stunden lang auf 60–70°. Dabei färbt sich das Naphthol dunkel. Nach dem Abkühlen ist das Reaktionsgut eine bröcklige Masse. Von ihr wird die wäßrige Schicht vollkommen abgegossen, das Produkt mit Wasser abgespült und mit Filtrierpapier möglichst gut abgetrocknet. Durch Digerieren mit Chloroform löst man das mit entstandene 1-Chlor-2-oxynaphthalin heraus und zurück bleibt das rohe Di-Naphtholselenid, das aus Aceton umkristallisiert bei 189° unter Zersetzung schmilzt (Ausbeute: 70%).

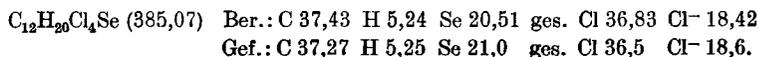
Auch diese Verbindung ist identisch mit der im wasserfreien Medium gewonnenen³⁾.



Diacetylselenid-dichlorid: 25 cm³ Aceton werden mit 25 cm³ Wasser verdünnt und im Erlenmeyerkolben mit einer Lösung von 11 g SeO_2 in 25 cm³ konz. Salzsäure versetzt. Es tritt von selbst Erwärmung auf, die man durch Kühlung unter der Wasserleitung mäßigt. Nach einigen Minuten tritt eine spontane Kristallisation ein, und das Diacetylselenid-dichlorid scheidet sich in farblosen Nadelchen ab, die scharf abgesaugt werden. Man wäscht zunächst mit wenig Aceton-Äther-Mischung (Volumenverhältnis 1:2) und dann mit absolutem Äther. Nach dem Trocknen an der Luft ist die Verbindung analysenrein. Allerdings beträgt die Ausbeute nach dieser Vorschrift nicht mehr als 25% der Theorie. Ausbeuten bis zu 80% kann man erreichen, wenn man einen Überschuß von Aceton vermeidet und kein Wasser zusetzt. Selbst wenn man auf gute Kühlung achtet, erhält man jedoch auf diese Art nur ein gelbes Produkt. Die Verbindung ist auch in reinem Zustand nicht lange haltbar und schmilzt unter starker Zersetzung bei 82°, ist löslich in Wasser, Aceton, Alkohol; unlöslich in Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Zum Umkristallisieren eignet sich ein Gemisch von Äther und Aceton (Volumenverhältnis: 3:1). Die Substanz hat die chemischen Eigenschaften, die MICHAELIS und KUNCKELL²⁾ beschrieben haben, nur die Reizwirkung auf die Schleimhäute konnten wir nicht feststellen. Diese tritt erst auf, wenn die Substanz einige Tage alt ist.

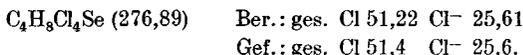


Bis-(β -chlorcyclohexyl)-selenid-dichlorid: 11 g SeO_2 werden in 100 cm³ 8 n Salzsäure gelöst und 20 cm³ Cyclohexen zugegeben. Das verschlossene Gefäß wird einige Zeit kräftig geschüttelt. Die Reaktion erfolgt sofort und das Produkt scheidet sich nahezu quantitativ aus. Die Verbindung ist löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und warmem Wasser; schwer löslich in Äthylalkohol, Äther und Petroläther. Zum Reinigen kristallisiert man aus Chloroform oder Benzol um, oder man löst die Substanz in warmem Wasser und fällt in der Kälte mit konzentrierter Salzsäure das Selenid-dichlorid wieder aus. Die reine Verbindung kristallisiert aus Chloroform in farblosen Säulen, die bei 144° unter Zersetzung schmelzen.

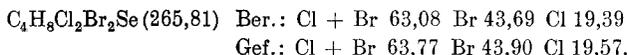


Zur Umsetzung der gasförmigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit einer salzsäuren (bzw. bromwasserstoffsäuren) wäßrigen Selendioxydlösung verwendet man eine Schüttelapparatur, wie sie für Hydrierungen gebräuchlich ist. Als Vorratsgefäß für das Gas dient ein gewöhnlicher Gasometer. In das Schüttelgefäß füllt man eine Lösung von 11 g Selendioxyd in 100 cm³ konzentrierter Salzsäure (Bromwasserstoffsäure). Man spült das Schüttelgefäß mit dem Gas durch und setzt die Schüttelmaschine in Gang. Bald nach Beginn der Gasaufnahme scheiden sich die Bis-(β -halogenalkyl)-selenid-dihalogenide kristallin ab. Die Ausbeute beträgt nach 6stündiger Schütteldauer etwa 80% der Theorie und kann durch längeres Schütteln und Zugabe weiterer hochkonzentrierter Säure auf über 95% erhöht werden.

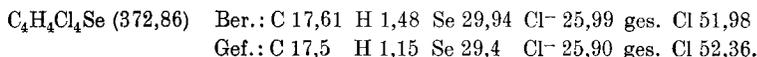
Bis-(β -chloräthyl)-selenid-dichlorid: Aus Äthylen nach obigen Angaben. Die Substanz bildet geruch- und farblose Säulen, die aus Chloroform umkristallisiert bei 122° unter Zersetzung schmelzen. BELL und GIBSON geben als Schmelzpunkt 122,5° an⁹⁾.



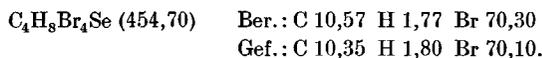
Bis-(β -chloräthyl)-selenid-dibromid: Man versetzt eine wäßrige Lösung von Bis-(β -chloräthyl)-selenid-dichlorid mit konz. Bromwasserstoffsäure. Dabei fällt Bis-(β -chloräthyl)-selenid-dibromid aus. Aus Chloroform kristallisiert es in gelben geruchlosen Kristallen, die bei 117° unter Zersetzung schmelzen. Denselben Schmelzpunkt geben BRINTZINGER, PFANSTIEL und VOGEL an⁷⁾.



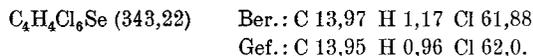
Bis-(β -chlorvinyl)-selenid-dichlorid: Aus Acetylen nach obiger Vorschrift. Unter Zersetzung schmelzen die farblosen Kristalle bei 104–105°. BRINTZINGER und Mitarbeiter beschreiben diese Substanz als gelbes Öl⁷⁾.



Bis-(β -bromäthyl)-selenid-dibromid: Aus Äthylen und 11 g SeO₂ gelöst in 80 cm³ 45proz. Bromwasserstoffsäure und 30 cm³ Wasser nach obigen Angaben. Die Substanz läßt sich gut aus Eisessig umkristallisieren und schmilzt bei 120° unter Zersetzung. BELL und GIBSON geben 118° als Zersetzungspunkt an⁹⁾.



Bis-(α , β , β' -trichloräthyl)-selenid: Bewahrt man Bis-(β -chlorvinyl)-selenid-dichlorid längere Zeit auf, so zerläuft die Substanz zu einer Flüssigkeit, aus der sich nach sehr langem Aufbewahren im Eisschrank farblose Kristalle ausscheiden. Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln löslich und in Wasser unlöslich.

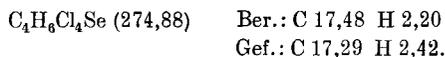


3,4-Dichlortetrahydroselenophen-dichlorid: Man schüttelt nach obigen Angaben eine Lösung von 11 g Selendioxyd in 100 cm³ konz. Salzsäure mit Butadien bei einer Temperatur von 70–80° bis $\frac{1}{10}$ Mol aufgenommen worden ist. Dabei scheidet sich ein Öl aus, in dem geringe Mengen metallischen Selens suspendiert sind. Nach dem

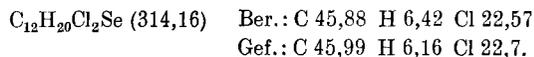
⁹⁾ H. C. BELL u. C. S. GIBSON, J. chem. Soc. [London] **127**, 1880 (1925).

Abkühlen wird das erstarrte Öl mit etwas kaltem Wasser abgespült und mit Fließpapier abgetrocknet. Nach dem Digerieren mit Äther oder Aceton erhält man das Produkt gut kristallin in einer Ausbeute von 70%. Aus Aceton umkristallisiert schmilzt die Verbindung bei 183°.

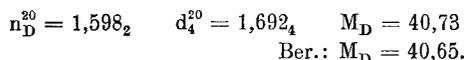
Sie ist löslich in Wasser, schwer löslich in Aceton, fast unlöslich in Äther.



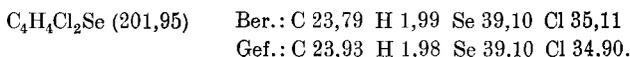
Bis-(β -chlorcyclohexyl)-selenid: Man versetzt eine filtrierte wäßrige Lösung von Bis-(β -chlorcyclohexyl)-selenid-dichlorid unter Kühlung mit einer wäßrigen Lösung von Kaliummetabisulfit. Das ausfallende, farblose Selenid ist analysenrein und schmilzt bei 76°. Es ist löslich in organischen Lösungsmitteln, aber unlöslich in Wasser.



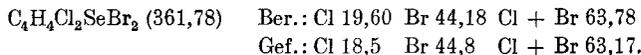
Bis-(β -chlorvinyl)-selenid: Die Darstellung erfolgt analog den anderen Seleniden aus dem Bis-(β -chlorvinyl)-selenid-dichlorid und $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung. Man erhält dabei ein gelblich gefärbtes Öl, das man abtrennt (eventuell mit Petroläther ausschüttelt) und am besten im Vakuum destilliert. Bei einer konstanten Temperatur von 187°/750 mm bzw. 81°/13 mm geht ein farbloses Öl über, das bei -26° erstarrt.



Für die Berechnung von M_D wurde als Atomrefraktion für Selen der Wert von 11,18 von ZOPPELLARI benutzt¹⁰⁾. Die Übereinstimmung zwischen berechneter und gefundener Molrefraktion spricht dafür, daß dieses Präparat rein war. BRINTZINGER gibt für diese Verbindung andere Werte an. ($K_p = 66-69^\circ/11$ mm; $d = 1,631$).



Bis-(β -chlorvinyl)-selenid-dibromid: Bis-(β -chlorvinyl)-selenid wird in Äther gelöst und mit der molaren Menge Brom, verdünnt mit Äther, versetzt. Es kristallisieren sofort gelbe Nadeln von schwach unangenehmem Geruch aus, die wenig haltbar sind und bei 86° unter Zersetzung schmelzen.

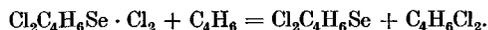


3,4-Dichlortetrahydro-selenophen: Dieses Produkt kann auf zwei Wegen erhalten werden.

1. Man reduziert Dichlortetrahydro-selenophen-dichlorid mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in wäßriger Lösung.

2. Man stellt nach obiger Vorschrift das Dichlortetrahydro-selenophen-dichlorid her und schüttelt das Öl weiter, bis 5 l Butadien aufgenommen worden sind.

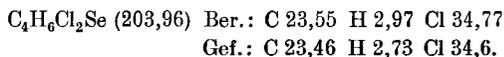
Dabei reagiert das Butadien nach der Gleichung



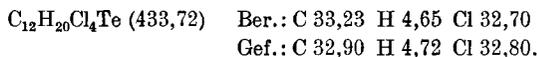
Die Mehraufnahme von Butadien entspricht einer Löslichkeit von Butadien in der organischen Phase. Oft tritt nach einiger Zeit Kristallisation ein und das Produkt scheidet

¹⁰⁾ I. ZOPPELLARI, Gazz. chim. ital. 24 II, 399 (1894).

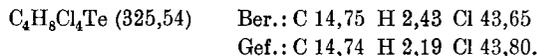
sich aus. Wenn dies nicht der Fall ist, kann man durch Wasserdampf-Vakuum-Destillation ein sehr reines Präparat erhalten. Am Anfang geht 1,4-Dichlorbuten zusammen mit Dichlortetrahydroselephen über, das z. T. auskristallisiert. Im weiteren Verlauf der Wasserdampfdestillation kondensiert sich in der eisgekühlten Vorlage reines Dichlortetrahydroselephen. Verfahren 1 ist Verfahren 2 vorzuziehen, da es praktisch quantitative Ausbeute liefert. Das Produkt ist am besten umkristallisierbar aus Butylbromid und schmilzt bei 87°.



Bis-(β -chlorcyclohexyl)-tellurid-dichlorid: 2,7 g Tellurtetrachlorid werden in 50 cm³ trockenem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und 1,6 g Cyclohexen zugegeben. Der Kolben wird mit einem Kalziumchloridrohr verschlossen. Beim geringen Erwärmen auf etwa 40° geht das Tellurtetrachlorid in Lösung. Die Lösung wird im Vakuum abgedampft und der Rückstand mit tiefsiedendem Petroläther (30–40°) verrieben. Dabei bilden sich dunkel gefärbte Kristallmassen, die abfiltriert und aus heißem abs. Äthylalkohol umkristallisiert werden. Die Ausbeute beträgt 65%. Die Verluste werden durch das Umkristallisieren verursacht. Das Produkt ist löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol, Benzol; schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Petroläther und Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 132° unter Zersetzung.



Bis-(β -chloräthyl)-tellurid-dichlorid: In einem 250 cm³ fassenden Schliffkolben mit seitlichem Ansatz werden 2,7 g Tellurtetrachlorid in 50 cm³ trockenem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert. Der Kolben trägt ein Kalziumchloridrohr und durch den Ansatz wird über Kalziumchlorid getrocknetes Äthylengas eingeleitet. Ist die Luft verdrängt, kann das Kalziumchloridrohr durch einen Stopfen verschlossen werden. Es erfolgt auch so weitere Gasaufnahme. Das Tellurtetrachlorid geht unter Braunfärbung in Lösung. Ist die äquivalente Menge an Äthylen aufgenommen worden, wird das Lösungsmittel im Vakuum fast vollständig abgedampft. Bei Tiefkühlung kristallisiert das Produkt langsam aus. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Butanol ist die Substanz analysenrein. Sie ist unlöslich in Petroläther, Benzin; löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Alkohol und Wasser. Aus der wäßrigen Lösung fällt auf Zusatz von konz. Salzsäure das Tellurid-dichlorid in reinem Zustand wieder aus. Die Aufnahme an Äthylengas ist quantitativ; jedoch erreicht die Ausbeute nur 50%. Der andere Anteil bleibt in den Mutterlaugen. Die Substanz bildet farblose, geruchlose Nadeln, die bei 116° unter Zersetzung schmelzen.



Halle-Wittenberg, Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Mai 1954.