

Ich habe die Versuche von Stenhouse wiederholt und dabei eine Verbindung erhalten, welche in allen ihren Eigenschaften genau mit dem Oxydationsproduct aus Tetrabrombrenzcatechin übereinstimmt. Stenhouse hat die Verbindung demnach nicht in reinem Zustand erhalten, woraus sich seine Analysenresultate erklären.

Die von mir ausgeführten Analysen stimmen ausreichend mit der Formel  $C_6Br_4O_2$  überein und es könnte sich nur noch fragen, ob nicht das Molekül ein doppelt oder dreifach grösseres ist, z. B. durch die Formel:  $C_6Br_4<\begin{smallmatrix} O-O \\ O-O \end{smallmatrix}>C_6Br_4$ , ausgedrückt werden muss. Solche Verbindungen werden natürlich auch oxydirend wirken können und ihre Bildung ist ebenso leicht möglich wie die der einfachen Verbindung.

Vorläufig glaube ich aber die Oxydationsproducte als Tetrabrom- und Tetrachlor-*o*-Benzochinon ansprechen zu dürfen, welche natürlich sowohl Superoxyde, als auch Diketone sein können.

Weitere Versuche bleiben vorbehalten und sollen dieselben auch auf die Protocatechusäure ausgedehnt werden.

### 381. A. Michaelis: Ueber die Dampfdichte des Tellurtetrachlorids und über die Valenz des Tellurs.

[Mittheilung aus dem organischen Laborat. der Kgl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 3. Juni.)

Von den Elementen der Sauerstoff- resp. Schwefelgruppe waren bis jetzt nur solche im Dampfzustande beständige Verbindungen bekannt, welche auf 1 Atom eines jener Elemente zwei einwerthige Atome enthalten. Schwefel, Selen und Tellur bilden zwar Verbindungen von der Zusammensetzung  $SCl_4$ ,  $SeCl_4$ ,  $TeCl_4$ , aber die erstere Verbindung ist nur im flüssigen Zustande bei  $-21^\circ$  beständig<sup>1)</sup>,

veranlasst. Dieselbe hat eine Reihe neuer Verbindungen kennen gelehrt, aber über die Moleculargrösse bis jetzt noch keinen Aufschluss gegeben; es scheint sich hier in der That um recht complicirte Verbindungen zu handeln.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 2009.

die zweite zeigt nach Bestimmungen von Clausnitzer<sup>1)</sup> nicht die richtige Dampfdichte 7.63 sondern (bei 218°) die viel zu kleine 3.922, derzufolge das Selentetrachlorid, nach dem genannten Chemiker, im Dampfzustande in Einfach-Chlorselen und freies Chlor zerfällt:



Von Tellurtetrachlorid war bis jetzt (meines Wissens) noch keine Dampfdichtebestimmung ausgeführt, wahrscheinlich in der Annahme, dass dies Chlorid nicht so leicht flüchtig sei und wie die vorhergehenden Verbindungen zerfallen werde, eine Annahme, die auch ich vor genauer Bekanntschaft mit dieser Verbindung theilte. Da es mir in jedem Fall wahrscheinlich schien, dass wenn überhaupt von den Elementen der Schwefelgruppe unzersetzt flüchtige Verbindungen, in denen eine höhere Valenz dieser Elemente hervortritt, existenzfähig sein sollten, dies am ersten vom Tellur zu erwarten sei, so versuchte ich nach meiner Reaction aus Tellurtetrachlorid (das sich leicht in Aether löst) Chlorbenzol und Natrium ein Tellurtetraphenyl darzustellen. Bevor jedoch diese Versuche zum Abschluss kamen, ist es mir vermittelt des zum Ausgangspunkt dienenden Tellurtetrachlorides gelungen, die Tetravalenz des Tellurs unzweifelhaft festzustellen. Bei der Darstellung des genannten Chlorides beobachtete ich nämlich, dass dasselbe viel leichter flüchtig ist, als nach den bezüglichen Angaben in der Litteratur zu erwarten war und zwar dass es bei 380° ganz constant siedet. Daraufhin ausgeführte Dampfdichtebestimmungen ergaben, dass die Dämpfe des Tellurtetrachlorides, selbst weit über den Siedepunkt der Verbindung erhitzt, die der Formel  $\text{TeCl}_4$  entsprechende Dichte besitzen.

Das Tellurtetrachlorid stellte ich unter Anwendung eines Kölbchens dar, wie man es zur Destillation von Flüssigkeiten im indifferenten Gasstrom anwendet, nur mit der Abänderung, dass das seitliche Abzugsrohr für die Dämpfe sehr erweitert war, um ein Verstopftwerden

<sup>1)</sup> Isambert (Compt. rend. 86, 667) hat gefunden, dass die Dissociation des Schwefeltetrachlorides nicht den Gesetzen folgt, welche für die Dissociation fester Körper gelten und ist daher geneigt, diese Verbindung nicht als chemische anzuerkennen. Ich habe schon in meinem Lehrbuch (I. Abtheil. S. 855) darauf hingewiesen, dass die Dissociation flüssiger Körper in ebenfalls flüssige und in gasförmige nach ganz anderen Gesetzen vor sich gehen muss, wie sie für die festen Körper gelten und halte diese Ansicht auch den neuern Versuchen von H. W. Bakhuis-Roozeboom gegenüber (Rec. tr. chim. IV, 355) aufrecht. Wenn ein flüssiger Körper durch Dissociation in einen ebenfalls flüssigen und in ein Gas zerfällt, so kann leicht der Fall eintreten, dass das Gas ganz oder theilweise von der Flüssigkeit absorbirt wird, d. h. die chemische Verbindung kann in eine durch Absorption bedingte Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen übergehen, mithin sich genau so wie jene verhalten.

desselben durch das leicht erstarrende Chlorid zu vermeiden. Dieses seitliche Rohr passte in das verticale Rohr eines zweiten ebensolchen Destillationskölbchen, so dass das Chlorid unmittelbar aus einem Kölbchen in ein anderes destillirt werden konnte. Bei der hohen Zerfliesslichkeit des Chlorides an der Luft ist dies sehr zweckmässig. Das Tellur geht beim Hinzutritt des Chlors und gelindem Erwärmen zuerst in das Chlorid  $\text{TeCl}_2$  über, das geschmolzen dunkelbraun ist und einen dunkelrothen Dampf giebt, dann unter sehr beträchtlicher Volumvergrösserung in das Tetrachlorid. Dieses ist geschmolzen bernsteingelb und besitzt einen ebenso gefärbten Dampf, erstarrt bildet es eine farblose krystallinische Masse. Es wurde zur Entfernung jeder Spur von Dichlorid im Chlorstrom in ein zweites Destillationskölbchen, wie angegeben hineindestillirt. Ein hierbei eingesetztes mit Stickgas unter Druck gefülltes Thermometer, das Temperaturen bis zu  $440^\circ$  abzulesen gestattete, schwankte zwischen  $380$  und  $400^\circ$ ; das Tetrachlorid enthält nämlich noch etwas Oxychlorid beigemischt, das den Siedepunkt des Chlorides beeinflusst. Unterwirft man das Destillat auf's Neue der Destillation (in mit Kohlensäure gefüllten Kölbchen), so geht nun alles constant bei  $380^\circ$  über. War das Tellur nicht völlig rein, so kann man das Chlorid durch fractionirte Destillation leicht reinigen. Eine Analyse des Tetrachlorides, die in keiner Weise Schwierigkeiten bereitet, ergab:

0.3521 g Substanz lieferten 0.7464 g Chlorsilber, entspr. 0.18465 g Chlor oder 52.44 pCt. und 0.1664 g freies Tellur (durch Schwefligsäure gefällt) oder 47.44 pCt.

	Berechnet		Gefunden
Te	127.7	47.44	47.26 pCt.
4 Cl	141.48	52.56	52.44 »
	269.18	100.00	99.70 pCt.

Die Dampfdichtebestimmung wurde nach der Methode von Victor Meyer, in mit trockenem Stickgas gefülltem Apparat ausgeführt, und ist ebenfalls ganz ohne Schwierigkeit. Die Substanz muss in kleine enge mit Glasstöpsel versehene Wiegeröhrchen destillirt werden, da sie wegen ihrer leichten Zerfliesslichkeit im festen Zustande nicht völlig unverändert in dieselben hineingebracht werden kann. Der Apparat zur Dampfdichtebestimmung war durch einen einfach durchbohrten Gummistopfen geschlossen, in dessen untere Oeffnung das Röhrchen mit Substanz offen eingesetzt und so vor Feuchtigkeit geschützt war, während in die obere Oeffnung ein Glasstab luftdicht eingeschoben war, durch den zur geeigneten Zeit das Röhrchen in den erhitzten Teil des Apparates befördert werden konnte. Während des Verdampfens des Chlorides, das rasch und regelmässig erfolgte, konnte wegen des fortwährenden Austritts von Stickgas keine Feuchtigkeit zu dem Chlorid hinzutreten; auch fand nach beendeter

Bestimmung nur sehr langsam Aufnahme von Feuchtigkeit statt, da das Wasser in dem engen seitlichen Röhrchen bei constanter Temperatur nur äusserst langsam stieg. Nach dem Erkalten fand sich das Tetrachlorid stets ganz unverändert in langen glänzenden Krystallen an den Seitenwänden des unteren Theils des Apparates<sup>1)</sup>. Bei Bestimmung 1 (im Schwefeldampf) hatte der Apparat die gewöhnlichen Dimensionen, bei den übrigen war der untere zur Aufnahme der Dämpfe bestimmte Theil erweitert. Die Dampfdichtebestimmungen wurden bei der Temperatur des siedenden Schwefels und der des siedenden Phosphor-pentasulfids ausgeführt.

### I. Bestimmungen im Schwefeldampf.

I. Angewandte Substanz 0.0984 g, Volum 9.25 ccm bei 16.8° und 744.75 mm Druck. Dichte = 9.028.

II. Angewandte Substanz 0.2834 g, Volum 26 ccm bei 15.0 und 745 mm Druck. Dichte = 9.224.

Berechnet Dichte	Gef. bei 448°	
	I.	II.
9.32	9.028	9.224 pCt.

### II. Bestimmungen im Dampfe von Phosphor-pentasulfid.

I. Angewandte Substanz = 0.2463, Volum 23.75 ccm bei 16.8° und 744.75 mm Druck. Dichte = 8.859.

II. Angewandte Substanz = 0.2045, Volum = 20.50 ccm bei 15.5° und 744.75 mm Druck. Dichte = 8.468.

Berechnet Dichte	Gef. bei 530°	
	I.	II.
9.32	8.859	8.468 pCt.

Aus diesen Zahlen geht mit Sicherheit hervor, dass bei 448° das Tellurtetrachlorid ganz, bei 530°, also 150° über seinem Siedepunkt fast ohne Zersetzung flüchtig ist. Es verhält sich mithin ähnlich beständig wie etwa Chlorsilicium, Zinntetrachlorid oder Titanchlorid.

<sup>1)</sup> Um sicher zu zeigen, dass bei diesen Bestimmungen die Wirkung von Feuchtigkeit ausgeschlossen ist, habe ich Hrn. Franz Schmidt veranlasst, in genau derselben Weise Dampfdichtebestimmungen von Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid auszuführen, Substanzen die ebenfalls gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich sind und deren Dichte schon nach anderen Methoden bestimmt ist. 0.1044 g Phosphoroxychlorid verdrängten 16.25 ccm Luft von 18.9° und 752.5 mm Druck; Dichte = 5.58; 0.1164 g Phosphoroxychlorid verdrängten 17.75 ccm Luft von 18.9° und 752.5 mm Druck; Dichte = 5.59. Wurtz bestimmte die Dichte zu 5.4, Cahours zu 5.334, die berechnet ist 5.317 (wenn Phosphoroxychlorid = 153.5). 0.1052 g Phosphortrichlorid verdrängten ferner 18 ccm Stickgas von 18.9° und 752.5 mm Druck; Dichte = 4.98. Dumas fand dieselbe zu 4.875, die berechnet ist 4.74. Die Methode ist also einwurfsfrei.

Dadurch scheint mir nicht allein nachgewiesen zu sein, dass das Tellur mindestens vierwerthig ist, sondern dass auch den analogen Elementen Schwefel und Selen mindesten dieser Werth zukommt, für den ja auch viele andere Thatsachen z. B. die Existenz der Oefele'schen Verbindungen sprechen. Das Tellur verhält sich hinsichtlich seiner Chlorverbindungen in ähnlicher Weise zu Schwefel und Selen, wie etwa in der Nebenreihe das Wolfram und das Molybdän zu Chrom.

Ich bin mit der Dampfdichtebestimmung des Tellurdichlorides sowie mit der Fortsetzung meiner Versuche zur Darstellung solcher organischer Verbindungen, in denen das Tellur vierwerthig erscheint, beschäftigt.

Zum Schluss drücke ich Herrn Franz Schmidt, der mich bei der Ansführung der Dampfdichtebestimmungen aufs Wirksamste unterstützte, meinen besten Dank aus.

Aachen, den 1. Juni 1887.

### 382. Richard Schoeller: Natur und Beschaffenheit einiger Flusswässer aus dem Stromgebiet des Rio de la Plata.

(Eingegangen am 3. Juni.)

Indem ich mir zur Vervollständigung dieser Arbeit die Analyse des Paranáwassers noch vorbehalten muss, erlaube ich mir, das bereits fertig gestellte in folgendem mitzutheilen.

#### I. La Plata-Wasser.

Die Probe für die folgenden Bestimmungen wurde geschöpft im Winter, 25. Juli 1886, im Kanal des Flusses (grösste Tiefe) bei Buenos Aires. Das Wasser war von bräunlicher Farbe und schwach getrübt.

Analyse:

Dieselbe wurde ausgeführt mit Wasser durch gut gewaschenes Filtrirpapier filtrirt.

Die gefundenen Mengen beziehen sich durchweg auf 1000 g Wasser.

Organische Substanz . . . . .	0.09	g
Gesamtrückstand bei 180° C. getrocknet	0.2075	›
Glühverlust . . . . .	0.026	›
Glührückstand . . . . .	0.1815	›