

340. F. Mylius: Tellursäure und Allotellursäure.

Studien über die Löslichkeit der Salze. VII.

[Mittheilung aus der Physik.-Techn. Reichsanstalt.]

(Eingeg. am 26. Juni 1901; vorgetr. i. d. Sitz. am 10. Juni von Hrn. F. Mylius.)

R. Funk hat kürzlich eine vergleichende Untersuchung über die normalen Natriumsalze der Schwefelsäuregruppe ausgeführt, durch welche die Löslichkeit der verschiedenen Modificationen von Natriumselenat, -Chromat, -Molybdat, -Wolframat bestimmt und derjenigen des Natriumsulfates an die Seite gestellt wurde.

Diese Salze liefern sämmtlich Hydrate mit 10 Molekülen Wasser. Bei dem Chromat kennt man ferner ein Tetrahydrat, bei dem Molybdat und Wolframat Dihydrate; ausserdem kommt der wasserfreie Zustand der Salze in Frage.

Hinsichtlich der Löslichkeit ergaben die Salze analogen Wassergehaltes nahezu parallele Curven, welche bei den Dekahydraten sehr steil, bei den Dihydraten weniger steil, bei den Anhydriden meist nach abwärts verlaufen.

Wenn sonach die Löslichkeit selbst bei den analogen Formen der Salze auch wesentlich verschieden ist, so wird sie doch von der Temperatur in sehr ähnlicher Weise beeinflusst.

Die Arbeit soll vervollständigt werden durch Versuche mit dem normalen Natriumsalz der Tellursäure, welche der Schwefelsäurefamilie ebenfalls angehört; über ihre unbedingte Zugehörigkeit sind in neuerer Zeit allerdings mehrfach Zweifel entstanden¹⁾.

Das Natriumtellurat besitzt nach Berzelius die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; es ist hiernach den Dihydraten von Natrium-Molybdat und -Wolframat analog, von welchen es sich aber durch seine Schwerlöslichkeit unterscheidet. Nach meinen Beobachtungen bildet das Salz in dieser Form doppelbrechende sechsseitige Tafeln und ist bei 18° in ca. 130, bei 100° in ca. 50 Theilen Wasser löslich; es zeigt alkalische Reaction und wird durch Kohlensäure zersetzt. Man sollte hiernach erwarten, dass Tellursäurelösung von mässiger Concentration durch Natronlauge direct fällbar sei; dies ist jedoch nicht der Fall. Der Mangel einer Abscheidung bedeutet die Entstehung einer »übersättigten Lösung«, welche erkennbare Ursachen haben muss. Die Existenz von unbekannten Hydraten mit höherer Löslichkeit könnte hier in Frage kommen.

Verwendet man zu der Sättigung mit Natron Tellursäurelösungen von ca. 30 pCt., so erhält man thatsächlich ein leichter lösliches, pris-

¹⁾ R. Funk, diese Berichte 33, 3686 [1900].

²⁾ Brauner, Retgers.

matisches Salz von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{TeO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, welches man dem Tetrahydrat des Natriumchromates an die Seite stellen kann.

In dieser Form gebraucht das Salz bei 18° kaum 70, bei 50° gegen 40 Theile Wasser zur Lösung; es entspricht dem »metastabilen« Zustande und geht in Berührung mit Wasser bei Zimmertemperatur im Laufe mehrerer Wochen, bei 60° nach wenigen Stunden in das Dihydrat über.

Vermuthlich giebt es noch leichter lösliche Hydrate mit höherem Wassergehalt. Ob ein dem Glaubersalz entsprechendes Dekahydrat isolirbar ist, bleibt zweifelhaft.

An das Chromat erinnert das Tellurat noch in anderer Beziehung. Wie jenes kann es sich mit freiem Natron zu einer Salzart vereinigen, in welcher das Säureradical nicht mehr zweibasisch, sondern vierbasisch erscheint.

Wie ich gefunden habe, erhält man die Verbindung $\text{Na}_4\text{TeO}_6 + 8\text{H}_2\text{O}$ in haarfeinen verfilzten Nadeln bei dem Uebersättigen starker Tellursäurelösungen mit concentrirter Natronlauge. Das Salz kann isolirt und mit Alkohol gewaschen werden. In Wasser ist es sehr leicht löslich, die Hydrolyse führt aber bald zur Abscheidung des normalen Salzes $\text{Na}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, während freies Natron in der Lösung bleibt.

Ein vierbasisches Kaliumsalz ist nicht isolirbar, dagegen gelingt es leicht mit Lithiumhydrat das vierbasische Lithiumsalz $\text{Li}_4\text{TeO}_6 + \text{aq.}$ herzustellen, welches schwer löslich und mit Wasser bis zu einem Gleichgewicht hydrolysirbar ist, ohne dass eine andere Krystallgattung auftritt.

Eine von Berzelius beschriebene Silberverbindung der Tellursäure, Ag_6TeO_6 , enthält 6 Atome Silber, dennoch wagt man von einer sechsbasischen Tellursäure kaum zu sprechen.

Die Thatsache aber, dass die Tellursäure mehr als 2 Wasserstoffatome gegen Metalle auszutauschen vermag, wird durch die beschriebenen Beobachtungen aufs Neue festgestellt; zugleich muss freilich bemerkt werden, dass es nicht gelang, mit Alkalien ein der Silberverbindung analoges sechsatomiges Salz zu isoliren.

Die Sättigungsstufen, welche die Tellursäure bei der Vereinigung mit dem Natron bildet, sind ebenso mannigfaltig wie diejenigen der Chromsäure, denn es giebt auch hier ausser dem sauren Tellurat noch übersaure Salze, bei welchen auf 1 Mol. Natron (Na_2O) mindestens 4 Mol. Tellursäure kommen.

Das normale Kaliumtellurat kennt man nur im hydratischen Zustande mit 4 oder 2 Mol. Krystallwasser, und man hat darin einen

Gegensatz zu den anhydrischen Kaliumsalzen der Schwefelsäuregruppe gefunden. Die Natriumsalze scheinen zu einem Vergleiche geeigneter zu sein. Zu diesem Zweck bedürfen die Natriumtellurate aber noch einer eingehenden Bearbeitung. Die Erscheinungen, welche man insbesondere bei den sauren Salzen beobachtet, sind häufig so fremdartig, dass dem Verständniss derselben wohl ein genaueres Studium der freien Tellursäure vorangehen muss.

Die Tellursäure.

Die Sättigungsstufen der Tellursäure sind soeben den Chromaten an die Seite gestellt worden. Der Vergleich kann nicht auf die krystallisirten Säuren ausgedehnt werden, denn die Chromsäure kennt man nur als leicht lösliches Anhydrid, dessen Analogon bei der Tellursäure unlöslich ist, während diese in der löslichen Form ein wohl definirtes Hydrat von der Zusammensetzung $H_6TeO_6 = H_2TeO_4 + 2H_2O$ darstellt, welches mit der Temperaturerhöhung mehr und mehr Wasser verliert und zuletzt in das gelbe Anhydrid TeO_3 übergeht. Im Gegensatz zu den Chromaten ist man also berechtigt, die Derivate mit 6—4 und 2 Metallatomen zurückzuführen auf die feste Form der Tellursäure selbst.

Das basische Silbersalz erscheint in diesem Sinne als ein gesättigtes, das basische und normale Natriumsalz als unvollständig gesättigte Salze der sechsbasischen Orthotellursäure.



Das Krystallwasser erscheint hier überall als Constitutionswasser.

Das Dihydrat der Tellursäure ist nach früheren Untersuchungen von Muthmann und von Staudenmayer dimorph; neben der monoklinen oder trigonalen existirt noch eine reguläre Form, welche jedoch labiler Natur ist.

Staudenmayer¹⁾ hat gefunden, dass bei niedriger Temperatur noch ein wasserreicheres Hydrat, $H_2TeO_4 + 6H_2O$ existirt.

Die Löslichkeit der beiden wohlcharacterisirten Hauptformen der Tellursäure ist von mir bestimmt und in der folgenden Zeichnung dargestellt worden; die reguläre Form des Dihydrats, welche schwer isolirbar ist, wurde nicht näher untersucht.

Früheren Zweifeln von Brauner gegenüber muss betont werden, dass das Material stets einheitlich erschien und auch niemals einen Zweifel in die Einheitlichkeit des elementaren Tellurs aufkommen liess.

¹⁾ Staudenmayer, Z. f. anorg. Chem. 10, 189 [1895].

Die gesättigten Lösungen ergaben folgende Zusammensetzung:

Form der Tellur- säure	A	Procente an H_2TeO_4	Mol. Wasser auf 1 Mol. H_2TeO_4	Mol. H_2TeO_4 auf 100 Mol. Wasser
$\text{H}_2\text{TeO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	0°	13.92	66.2	1.51
»	5°	17.84	49.2	2.03
»	10°	26.21	30.2	3.31
»	15°	32.79	21.9	4.55
$\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	10°	25.29	31.7	3.15
»	18°	28.90	26.2	3.82
»	30°	33.36	21.4	4.67
»	40°	36.38	18.8	5.33
»	60°	43.67	14.2	7.04
»	80°	51.55	10.07	9.93
»	100°	60.84	6.89	14.52
»	110°	66.67	c. 5.3	c. 19

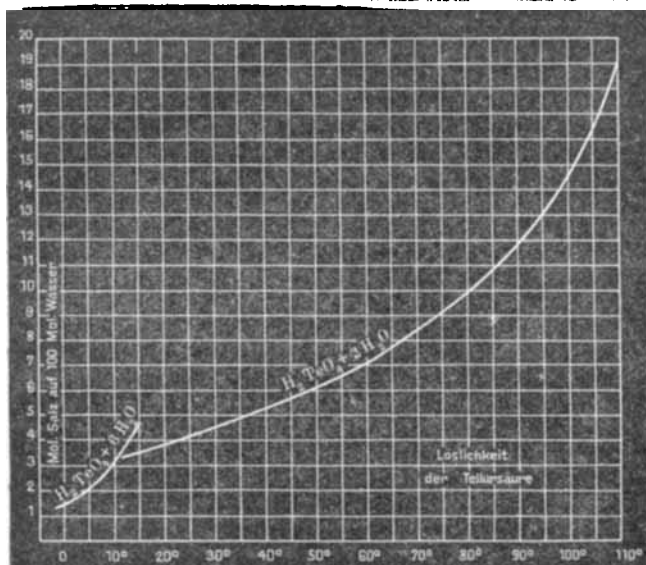


Fig. 1.

Aus dieser Uebersicht ist zu ersehen, dass sich die Löslichkeitscurven der beiden fraglichen Modificationen gegen $+10^\circ$ schneiden, und dass das Dihydrat bis zu hohen Temperaturen beständig ist.

Man vermag die bei 0° gesättigte Lösung des Hexahydrates bis auf -8° zu unterkühlen, obwohl der kryohydratische Punkt bei -1.5° liegt. Gewöhnlich scheidet sich bei dem Abkühlen zunächst Eis ab. Die Erhöhung der Concentration erzeugt eine übersättigte Lösung, in welcher allmählich die weissen Conglomerate eines Kryohydrates sichtbar werden. Es ist nun bemerkenswerth, dass dabei

der Gehalt der Lösung an Tellursäure der Fortsetzung der Dihydrat-Curve entspricht. Die gegen -7° abgeschiedenen Krystallaggregate enthalten vermuthlich das labile Dihydrat.

Die Verwitterung der Krystalle des Dihydrates an der Luft beginnt erst jenseits 120° , ohne dass zuvor ein Schmelzen erfolgt.

Wie Berzelius festgestellt hat, kann das Krystallwasser zwischen $140-160^{\circ}$ entfernt werden, und die Verbindung H_2TeO_4 hinterbleibt als ein weisses Pulver, welches anscheinend in Wasser unlöslich ist, in Wahrheit aber sehr langer Zeit zu seiner Auflösung bedarf. Jenseits 160° bilden sich schlecht definirte anhydrische Zwischenstufen, und gegen 360° das gelbe Anhydrid TeO_3 , welches in Wasser völlig unlöslich ist; es theilt diese Eigenschaft mit den gelben anhydrischen Modificationen der sauren Salze.

Berzelius nahm zweierlei Tellursäuren an: Die lösliche Form, welche den löslichen, weissen Salzen — und die unlösliche Form, welche den gelben, unlöslichen Salzen zu Grunde liegt. Unter der letzteren Form stellte er sich das gelbe Anhydrid vor.

Vor 6 Jahren gab Brauner¹⁾ beiläufig an, eine neue Form der Tellursäure aufgefunden zu haben. Er sagt ausdrücklich, dass dieselbe den gelben (unlöslichen) Salzen entspreche, und bezieht sich dabei auf Berzelius, welcher die Existenz einer solchen Säure vorausgesetzt habe. Man darf aus diesen Andeutungen wohl den Schluss ziehen, dass Brauners neue Tellursäure selbst gelb und wohl in Wasser unlöslich sei.

Näher bekannt ist die Tellursäure sonach in folgenden Modificationen:

1. $\text{H}_2\text{TeO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, weiss, schnell löslich
2. $\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ » » »
2. H_2TeO_4 » langsam löslich.

Diesen weissen Formen schliessen sich die anhydrischen an, welche zum gelben Anhydrid führen.

Langsam lösliche Zwischenstufen.

Um zu erfahren, ob nicht vielleicht ein definirbares Monohydrat existirt, habe ich concentrirte Schwefelsäure auf das Dihydrat einwirken lassen.

Die wasserentziehende Wirkung ist unverkennbar; die Krystalle erfahren nach wenigen Minuten eine deutliche Trübung, welche die Umbildung der Krystallmasse anzeigt.

Werden concentrirte Lösungen der Tellursäure unter Kühlung allmählich mit Schwefelsäure versetzt, so scheiden sich Krystalle von

¹⁾ Brauner, Journ. Chem. Soc. 1895, 550.

Dihydrat ab. Erwärmt man die klare Mischung, bevor die Krystalle sich abscheiden, auf 60–80°, so beginnt im Laufe einer Stunde eine milchige Trübung, welche immer mehr zunimmt. Die Mischung lässt unter dem Mikroskope sehr feine tropfenförmige Ausscheidungen erkennen, und es kann nicht zweifelhaft sein, dass man es mit der Abscheidung einer amorphen Phase zu thun hat. Bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure nimmt der Niederschlag eine flockige Beschaffenheit an und senkt sich zu Boden. Mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, stellt er ein weisses Pulver dar, welches kaum in Wasser löslich scheint, thatsächlich aber, je nach der Einwirkung der Schwefelsäure mehr oder weniger langsam, in Lösung geht. Bei kaltem Wasser gehört dazu eine wochenlange, bei warmem Wasser eine minuten- oder stundenlange Berührung.

Derartige Producte ergaben lufttrocken eine Zusammensetzung, welche zwischen den Werthen H_6FeO_6 und H_2TeO_4 schwankte. Beispielsweise entsprach der Wassergehalt einmal annähernd der Formel $H_2TeO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, ein anderes Mal näherte er sich dem eines Monohydrates; häufig war er geringer.

In keinem Falle aber zeigte der Niederschlag sichere Merkmale einer einheitlichen Verbindung, und es liess sich schwer entscheiden, ob er amorph oder krystallinisch war.

Immer nahm der Wassergehalt bei 100° noch ab, und man gelangte zu einem Gleichgewicht, bei welchem die Zusammensetzung H_2TeO_4 noch nicht ganz erreicht wurde. Dies geschah aber durch Erhöhung der Temperatur auf 160°.

Es ist hierdurch festgestellt, dass es weisse (wasserhaltige) Modificationen der Tellursäure giebt, welche auffallend langsam in die wässrige Lösung übergehen; sie theilen diese Eigenschaft mit dem weissen Präparat H_2TeO_4 , welches seit Berzelius als wasserfreie Tellursäure betrachtet wird.

Dem gegenüber sind die Krystallgattungen der wasserhaltigen Tellursäure sehr schnell löslich, denn die Herstellung ihrer gesättigten Lösung erfordert nur wenige Minuten.

Auffallend ist es nun, dass es auch wasserarme (oder wasserfreie) nicht krystallisirte Modificationen giebt, welche schnell und leicht löslich sind, unähnlich den erwähnten wasserfreien Präparaten.

Berzelius giebt schon an, dass die Lösung der Tellursäure zwar bei langsamem Verdunsten leicht die Krystalle des Dihydrates entstehen lässt, dass sie aber, auf dem Wasserbade schnell abgedampft, einen Syrup hinterlässt, der zu einem Firniss eintrocknet.

Bei 100° beträgt der Verlust an Wasser in einigen Stunden so viel, dass das zurückbleibende spröde Glas etwa der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{TeO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Dieser Rückstand löst sich bei Zimmertemperatur in Wasser leicht auf, anfänglich unter Zurücklassung einiger amorpher Flocken, aber schon nach 5 Minuten ist Alles in Lösung gegangen.

Eine nach dem Schwefelsäureverfahren hergestellte Substanz gleicher Zusammensetzung würde viele Tage zu ihrer Auflösung bedurft haben.

Die Modificationen der Tellursäure sind also sehr mannichfaltig; sie sind theils krystallisirt, theils amorph, theils wasserreich, theils wasserarm oder wasserfrei, theils schnell, theils langsam in Wasser löslich, und man ist von ihrer endgiltigen Identificirung noch weit entfernt.

Während man bei den krystallisirten Gebilden von einem bestimmten Gehalt an Krystallwasser sprechen darf, ist der Wassergehalt der amorphen Modificationen von der Dampfspannung der Umgebung abhängig und kann in weiten Grenzen schwanken.

Bemerkenswerth ist, dass die Verbindung H_2TeO_4 , wie die amorphen wasserhaltigen Modificationen trotz ihrer Schwerlöslichkeit stark hygroskopisch ist; sie erinnert in dieser Eigenschaft, freilich nur qualitativ, an die concentrirte Schwefelsäure. Lässt man das weisse Pulver auf einem Uhrglase mehrere Wochen an der Luft liegen, so nimmt es an Gewicht zu und wird knetbar, ohne dass es zu einem Zerfliessen kommt; dieser amorphe Zustand ist aber vorübergehend, da endlich eine Umwandlung in das krystallisirte Dihydrat erfolgt.

Da die Aufnahme von Wasser offenbar eine Volumvermehrung bewirkt, so sind die amorphen Modificationen der Tellursäure mit einem, auch schon von Berzelius wahrgenommenen, Quellungsvermögen ausgestattet.

Durch diese Eigenschaft, welche sich auch bei ihren sauren Alkalisalzen sehr auffallend zeigt, schliesst sich die Tellursäure an andere nicht flüchtige Säuren wie Phosphorsäure oder Borsäure an, deren wasserärmere amorphe Modificationen ebenfalls wechselnde Mengen von Wasser aufzunehmen im Stande sind.

Allotellursäure.

Es ist bereits angedeutet worden, dass stark übersättigte Tellursäurelösungen in der Wärme nicht die Fähigkeit haben, Krystalle abzuscheiden. Auch nach dem Abkühlen ist diese Fähigkeit be-

schränkt; in Bezug auf das Dihydrat H_2TeO_6 bleiben die Lösungen also in hohem Grade und auffallend lange übersättigt. Die Ursache davon ist darin zu suchen, dass in solchen Lösungen die in der Wärme entstandene modificirte Tellursäure erhalten bleibt. Mit anderen Worten:

In der Lösung befindet sich eine Substanz, welche sich zu der bekannten Tellursäure verhält wie die Methaphosphorsäure zur Phosphorsäure.

Zur Bezeichnung dieser Modification habe ich den Ausdruck Allotellursäure gewählt¹⁾ weil sie in ihren chemischen Reactionen von der gewöhnlichen Tellursäure wesentlich verschieden ist.

Zu der Allotellursäure gelangt man am leichtesten, indem man das krystallisirte Dihydrat dem Schmelzprozess unterwirft. Bei dem Erhitzen in offenen Gefässen giebt diese Substanz ihr Wasser ab, ohne zu schmelzen; in geschlossenen Gefässen erwärmt, schmilzt die Tellursäure »im Krystallwasser« bei ca. 136°.

Die Operation wird zweckmässig in starkwandigen zugeschmolzenen Reagirröhren vorgenommen, welche, in einem Oelbade untergetaucht, auf 140° erwärmt werden.

Die geschmolzene Masse hat in der Wärme die Consistenz eines dünnen Syrups; bei Zimmertemperatur stellt sie eine nicht mehr fließende, jedoch klebrige farblose Masse dar, welche in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar ist.

Im Verlauf eines Tages sind die Anfänge körniger Ausscheidungen wahrnehmbar, welche sich langsam vermehren; es dauert aber mehrere Monate, bis das Material völlig in das krystallisirte Dihydrat zurückverwandelt ist.

In der beschriebenen Form wird die Allotellursäure sogleich in einer hochconcentrirten Lösung (84.3 pCt. H_2TeO_4) gewonnen, welche verhältnissmässig lange haltbar ist.

Auch bei der Einwirkung von Wasser auf die oben besprochenen schwer und langsam löslichen wasserärmeren (wasserfreien) Modificationen entsteht zunächst Allotellursäure; bei der grossen Verdünnung tritt sie aber nur vorübergehend auf; diese Substanzen stehen der Allotellursäure so nahe, dass der Ausdruck auch auf das feste Material Anwendung finden kann mit der Einschränkung, dass mehrere Formen der Allotellursäure unterschieden werden.

¹⁾ »Meta- oder Pyrotellursäure« könnte zu Missdeutungen Veranlassung geben.

Reactionen.

10-procentige Lösungen von Tellursäure und Allotellursäure zeigen chemischen Reagentien gegenüber folgende Unterschiede:

Reagens	Tellursäure	Allotellursäure
Geschmack	süsslich metallisch!	sauer
Alkohol	weisse Fällg. v. H_6TeO_6	keine Fällung
Congoroth	Rothfärbung	Blaufärbung
Normal-Natronlauge . .	keine Fällung	weisse Fällung, im Ueberschuss löslich
Natriumcarbonat . . .	»	weisse Fällung, im Uebersch. nicht löslich
Natriumsilicat	»	weisse Fällung
Normal-Kalilauge . . .	leicht lösliche Fällung	schwer lösliche Fällung
Kaliumcarbonat. . . .	»	»
Ammoniak	»	»
Guanidincarbonat . . .	keine Fällung	weisse Fällung
Eiweisslösung.	»	»
Natriumthiosulfat . . .	anfangs keine Fällung	Abscheidung v. Schwefel, später brauner Niederschlag

Die Allotellursäure ist also im Gegensatz zur Tellursäure in Alkohol löslich und sie ist eine stärkere Säure, welche sich mit Congo-roth zu blauem Salze verbindet.

Von ihren sonstigen Reactionen ist diejenige gegen Natron und gegen Eiweiss am auffallendsten; beide bedeuten die Entstehung schwerlöslicher Salze.

Die Natriumverbindung stellt ein flockiges saures Salz dar, welches früheren Forschern wohl schon hie und da begegnet sein mag, ohne dass sein Ursprung erkannt wurde.

Die Eiweissreaction tritt noch ein, wenn die Allotellursäure mit 5000 Theilen Wasser verdünnt ist; die Empfindlichkeit der Reaction wird jedoch stark von der Gegenwart der Tellursäure und der relativen Menge des Eiweiss beeinflusst, sodass die quantitative Schätzung beider Arten der Tellursäure in gemeinsamer Lösung Schwierigkeiten bietet.

Elektrisches Leitvermögen.

Der Allotellursäure als einer stärkeren Säure kommt ein relativ hohes Leitvermögen zu, welches dasjenige der Tellursäure wohl um das fünfzigfache übertrifft.

An der Hand des Leitvermögens kann man daher den Uebergang der einen in die andere Form innerhalb der Lösung deutlich verfolgen.

Die folgende Curve (Fig. 2) ergibt das Verhalten einer Lösung (0.089 g H_2TeOH in 1 ccm) von Allotellursäure, welche sogleich nach ihrer Herstellung bei 18° beobachtet wurde.

Das Leitvermögen (anfangs $k = 0.0040$) sank zunächst rapide, dann immer langsamer, bis es nach drei Tagen auf den nunmehr stabilen Werth $k = 0.000071$ angekommen war. Die Eiweiss-reaction blieb jetzt aus, und der Uebergang in die gewöhnliche Form der Tellursäure war vollendet.

Der freiwillige Uebergang von Allotellursäure in Tellursäure ist vermuthlich mit Wärmeentwicklung verbunden.

Die dabei vor sich gehende Volumenänderung entspricht einer Contraction, welche an der Lösung auf dilatometrischem Wege sicher festgestellt wurde.

Allotellursäure, 89 g H_2TeO_4 im Liter. Elektr. Leitfähigkeit bei 18° .

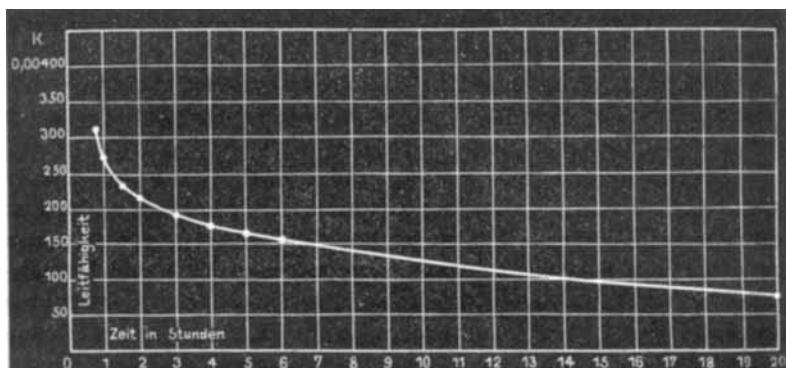


Fig. 2.

Im Vorstehenden ist der Nachweis einer neuen löslichen Art der Tellursäure erbracht worden, ohne dass die Frage nach ihrer Zusammensetzung berührt wurde.

Man kann hier wohl von »allotropischen Formen« einer Substanz sprechen, ohne an eine eigentliche Isomerie zu denken.

Nun zeigen mir kryoskopische Bestimmungen mit wässrigen Lösungen, dass der Tellursäure das normale, der Allotellursäure ein mehrfach vergrössertes Molekül zukommt. Bei einer Bestimmung ergab sich z. B. eine Gefrierpunkts-Depression, welche dem Factor $n = 2.9$ entsprach.

Der Allotellursäure kommt also ein complexes Molekül zu, und die Wirkung des Wassers besteht in einer Spaltung desselben zu Einzelmolekülen.

Vermuthlich ist damit, wie bei der polymeren Metaphosphorsäure eine Aufnahme von Wasser verbunden.

Wenn dies der Fall ist, so sind von vornherein zweierlei Auffassungen möglich.

1) Die Tellursäure ist H_2TeO_4 , und die Allotellursäure enthält weniger Wasser, entsprechend einer Anhydrosäure.

2) Die Tellursäure ist $\text{H}_2\text{TeO}_4 + x\text{H}_2\text{O}$, und die Allotellursäure $(\text{H}_2\text{TeO}_4)_n$.

Dem ersteren Fall könnte man den Uebergang der Schwefelsäure in die Pyroschwefelsäure an die Seite stellen.

Diese Anschauungsweise stimmt jedoch nicht mit den oben mitgetheilten analytischen Beobachtungen überein.¹⁾ Bei der Allotellursäure in flüssiger oder fester Form handelt es sich stets um Substanzen, deren Wassergehalt nicht weniger, sondern ebenso viel oder mehr beträgt, als der Zusammensetzung H_2TeO_4 entspricht. Wohl kann man dem Molekül durch Erwärmen noch mehr Wasser entziehen, aber diese weitergehende Entwässerung führt zu gelben unlöslichen Präparaten, welche nicht der Gegenstand dieser Mittheilung sind.

Eine ungleich grössere Berechtigung hat dagegen die zweite Auffassung, dass die eigentliche Tellursäure auch in der Lösung chemisch gebundenes Wasser enthält.

Denkt man an das stabile Dihydrat H_6TeO_6 , dessen Wassergehalt sich ohne Zwang um das sechsatomige Telluratom gruppirt, an die anfangs erläuterte Fähigkeit desselben, sechs- und vierbasische Salze zu bilden, welche Derivate dieser Substanz sind, an die Unwahrscheinlichkeit, dass die Hinzufügung von Wasser das Hydratwasser losreissen soll,²⁾ so gelangt man zu der Erkenntniss, dass die Formulirung der Tellursäure als H_2TeO_4 unzureichend ist, weil sie den Thatsachen nicht entspricht.

Der Tellursäure kommt daher die hydratische Form zu, welche einstweilen in dem Schema H_6TeO_6 ihren Ausdruck finden mag, ohne dass andere Hydratgattungen geleugnet werden sollen.

Die Allotellursäure tritt daher anhydriisch der Tellursäure gegenüber wie die Metaphosphorsäure der Phosphorsäure:

H_6TeO_6	$(\text{H}_2\text{TeO}_4)_n$
Tellursäure	Allotellursäure
H_3PO_4	$(\text{HPO}_3)_n$
Phosphorsäure	Metaphosphorsäure

Soweit das völlig getrocknete Material der Allotellursäure in Frage kommt, ist gegen diese Auffassung wohl nichts einzuwenden. Indessen ist hier zu betonen, dass die amorphe Allotellursäure kleine

¹⁾ Es wird besonders betont, dass hier nur von der freien Säure und nicht von den Salzen gesprochen wird.

²⁾ Die elektrolytische Dissociation kommt hier völlig ausser Betracht.

Mengen von Wasser hartnäckig festhält, und man nicht weiss, wo die Grenze der mechanischen und der chemischen Vereinigung mit Wasser zu suchen ist.

Bei dem hygroskopischen Charakter der Allotellursäure ist es nicht unmöglich, dass auch sie innerhalb der Lösung chemisch gebundenes Wasser enthält.

Die Allotellursäure verhält sich im Ganzen wie eine colloidale Substanz; es ist aber nicht ausgeschlossen, dass sie bei höherer Temperatur der Krystallisation fähig ist.

Mit der Vergrösserung geht naturgemäss eine Structurveränderung des Moleküls einher, welche die Verschiedenheit der chemischen Reaction erklärlich macht. Zu einem näheren Einblick in diese Verhältnisse sind weitere Beobachtungen nöthig.

Das Schema H_2TeO_4 , welches bisher zur Formulirung der Tellursäure gebraucht worden ist, entspricht nachweisbar nicht einer isolirbaren Substanz, sondern nur einem ungesättigten, mehrwerthigen Radical, welches in Berührung mit Wasser zu Hydraten, unter dem Einfluss der Wärme zu polymeren Verbindungen führt. Diese haben die Fähigkeit, unter Aufnahme von Wasser wiederum gespalten zu werden.

Das weitere Studium der hier angeregten Fragen verspricht zunächst Aufschluss über die Natur der tellursäuren Salze. Im Weiteren wird durch Ausdehnung der Versuche auf Molybdänsäure, Selsäure und Schwefelsäure ein besseres Verständniss für die ganze Säuregruppe erhofft.

Anhang.

Wer mit festen unorganischen Säuren experimentirt, glaubt gegen das Unbehagen gesichert zu sein, welches die Arbeit mit übelriechenden Stoffen der organischen Chemie mit sich bringt.

Die Tellursäure macht hier eine bemerkenswerthe Ausnahme.

Der Verfasser suchte nach den charakteristischen Eigenschaften seiner Präparate und hatte daher auch den Geschmack derselben zu prüfen. Er wurde zu dieser Zeit in Freundeskreisen oft durch die Frage: »Arbeiten Sie mit Phosphinen?« und dergl. überrascht.

Durch genauere Beobachtungen, an denen sich auch die HH. Dr. Meusser und Dr. Groschuff beteiligten, stellte es sich heraus, dass, nach Einnahme von ca. 1 Milligramm Tellursäure, durch die Lunge tagelang eine flüchtige Substanz ausgeschieden wird, deren penetranter Geruch als knoblauchähnlich bezeichnet werden kann.

Geringe in den Körper übergegangene Mengen von Tellur verathen sich dem Experimentator selbst nicht durch diesen Geruch, wohl aber durch einen dauernden metallischen Geschmack.

Es scheint, dass das genannte flüchtige Product, auch nach der Resorption der Tellursäure und ihrer Salze durch die Haut, in den Lungen zur Ausscheidung gelangt, und daher ist bei der Hantirung mit diesem Material die grösste Sauberkeit zu empfehlen.

Uebrigens ist die Beobachtung nicht neu. Hr. Schotten hat mich auf einen Brief von Wöhler an Hofmann¹⁾ aufmerksam gemacht, in welchem es heisst:

»Hr. Oppenheim hat bei mir 1857 seine erste Arbeit, über Tellurverbindungen, ausgeführt. Er musste dabei monatelang fast allem geselligen Umgang entsagen, weil durch die blosse Berührung der tellursauren und tellurigsaurigen Salze sein Athem und seine Transpiration den unerträglichen Geruch annahm, der den Verbindungen des Tellurs mit organischen Radicalen eigenthümlich ist, und den auch ich früher bei der Darstellung des Telluräthyls zu erdulden hatte.«

Wir wissen jetzt durch eine im physiologischen Institut zu Leipzig von Beyer²⁾ ausgeführte Untersuchung, dass die Tellursäure im thierischen Organismus zu metallischem Tellur reducirt wird, welches sich in den Zellkernen ablagert, und dass dieses sehr langsam in Methyltellur übergeht.

Der Mechanismus dieser letzteren Reaction ist bis jetzt nicht aufgeklärt, doch soll der Sauerstoffgehalt des Blutes daran mitwirken, insofern bei Abwesenheit von Sauerstoff die Bildung des Tellurmethyls unterbleibt.

E. Fischer hat früher einmal die hohe Empfindlichkeit unserer Geruchsorgane für Methylmercaptan festgestellt; meine Beobachtungen sprechen dafür, dass auch die Mengen von Methyltellur, welche durch den Geruch wahrnehmbar sind, nach Millionstel Milligrammen rechnen, dass der Organismus aber gegen die Wahrnehmung des Geruchs leicht abgestumpft wird.

Charlottenburg, den 17. Juni 1901.

¹⁾ Hofmann, Zur Erinnerung an vorangegangene Freunde I, S. 311.

²⁾ Beyer, Du Bois-Raymonds Arch. 1895, 225.