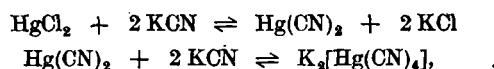


In etwa 60 ccm Cyanwasserstoff wurden 0.635 g Quecksilbercyanid suspendiert und mit 0.32 g Kaliumcyanid anteilweise versetzt. Nach den ersten Zugaben von Basenanalogen bildete sich eine klare Lösung des zunächst entstehenden Kaliumquecksilber-tricyanids; nachdem jedoch die ber. Menge Kaliumcyanid hinzugesetzt war, schieden sich Krystalle aus der Lösung aus, die durch das Abdampfen des Lösungsmittels noch vermehrt wurden. Die Analyse der Bestandteile des auskrystallisierten Salzes bewies, daß Kaliumquecksilber-tetracyanid, $K_2[Hg(CN)_4]$, vorlag.

Ein Versuch, durch Umsatz eines Quecksilbersalzes mit Basenanalogen Quecksilbercyanid zu fällen und dieses dann in einem Überschuß von Basenanalogen wieder zu lösen, etwa nach dem Schema



war bis jetzt präparativ nicht durchführbar. Das Quecksilber(II)-chlorid, das als wasserfreies definiertes Quecksilbersalz zur Verfügung stand, besitzt eine nur mäßige Löslichkeit in Blausäure, die durch den Zusatz von Kaliumcyanid jedoch stark erhöht wird, im Gegensatz zu der erwarteten Fällung von Quecksilbercyanid. Es scheint daher, daß das Quecksilber(II)-chlorid ebenfalls eine starke Neigung zur Komplexbildung in flüssigem Cyanwasserstoff bei Anwesenheit von Kaliumcyanid besitzt.

Das Quecksilbercyanid zeigt nach dem hier Dargelegten durch sein Verhalten gegen Kaliumcyanid im Lösungsmittelsystem der Blausäure ebenso wie das Eisen(III)-cyanid und Silbercyanid amphotere Eigenschaften. Es bildet zwei komplexe Kaliumquecksilbercyanide, das $K[Hg(CN)_3]$ und das $K_2[Hg(CN)_4]$, die in Analogie zu den Aluminaten und Zinkaten in der Chemie wäßriger Lösungen zu setzen sind. Die Löslichkeit dieser Komplexsalze ist — wenn auch bei beiden etwas verschieden — merklich größer als die von reinem Quecksilbercyanid in flüssigem Cyanwasserstoff.

20. Julius Meyer und Michael Holowatyj: Zur Kenntnis der Tellursäure*).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]
(Eingegangen am 30. August 1947.)

Die abweichende Stellung der Tellursäure gegenüber der Schwefel- und Selensäure zeigt sich u.a. darin, daß sie keine Nitrosylsäure zu bilden vermag, sowie in der Schwierigkeit, Salze der Metasäure H_2TeO_4 zu bilden. Dies geht aus den elektrometrischen Titrationskurven sowie aus der Neigung zur Bildung von Salzen der Orthosäure H_6TeO_6 hervor. Es wurden die Verbindungen $Li_2H_4TeO_6$, die analogen Salze des Äthylendiamins und Guanidins, $Rb_2H_4TeO_6 \cdot 3H_2O$, $Cs_2H_4TeO_6 \cdot 3H_2O$, CuH_4TeO_6 und Na_6TeO_6 dargestellt, während die Gewinnung des Hexaammonium-orthotellurats wahrscheinlich gemacht wurde.

Während Schwefel- und Selensäure chemisch und physikalisch weitgehend übereinstimmen und auch in ihren Verbindungen große Ähnlichkeit aufweisen, zeigt die Tellursäure trotz der großen Verwandtschaft der drei Elemente erhebliche Abweichungen, indem sie vor allem in der Orthoform H_6TeO_6 auftritt. Wir haben versucht, diese Unterschiede noch deutlicher herauszuarbei-

*) Auszug aus der Dissertation von M. Holowatyj, Breslau 1944.

ten, indem wir noch einige Salze und andere Verbindungen darzustellen versuchten. Sowohl von der Schwefel- wie auch von der Selensäure lassen sich durch Einwirkung von Distickstofftrioxyd die Nitrosylsäuren $\text{SO}_2(\text{ONO})\cdot\text{OH}$ und $\text{SeO}_2(\text{ONO})\cdot\text{OH}$ gewinnen. Wenn die Tellursäure nicht als H_6TeO_6 , sondern als Dihydrat einer Metasäure $\text{H}_2\text{TeO}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$ aufzufassen ist, sollte man auch die Bildung einer Nitrosyltellursäure $\text{TeO}_2(\text{ONO})\cdot\text{OH}$ erwarten. Indessen führten unsere Versuche zu keinem Ergebnis. Dies dürfte wohl ein weiterer Beweis dafür sein, daß der Tellursäure die Orthoform H_6TeO_6 und nicht etwa $\text{H}_2\text{TeO}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$ zukommt.

Die Neigung der Tellursäure zur Bildung von Salzen wurde dann durch elektrometrische Titration festzustellen versucht. Die Leitfähigkeitskurven, die wir bei der Titration der Orthotellursäure mit verschiedenen Basen erhielten, weisen jedoch im Gegensatz zur Schwefel- und Selensäure keine charakteristischen Knickpunkte auf, so daß die Bildung bestimmter Salze daraus nicht zu entnehmen ist. Auch hier unterscheidet sich also die Tellursäure deutlich von der Schwefel- und Selensäure, was auf ihr Bestreben, vor allem in der Orthoform aufzutreten, zurückzuführen ist. Auch aus dem Auftreten mehrerer neu dargestellter Salze vom Typus $\text{Me}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ geht dies mit großer Wahrscheinlichkeit hervor.

Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial wurde die Tellursäure nach dem Verfahren von J. Meyer und W. Franke¹⁾ durch Einwirkung der berechneten Menge Chlorsäure, die aus Bariumchlorat und verd. Schwefelsäure hergestellt war, auf feingepulvertes Tellur gewonnen. Jedoch wurde die Chlorsäure nicht wie bisher mit Salzsäure, sondern mit demselben Volumen 50-proz. Salpetersäure versetzt, wodurch die störende Bildung explosibler Chloroxyde vermieden wird. Die aus dieser Lösung auskristallisierte Tellursäure wird zur Entfernung der letzten Spuren Chlorwasserstoff noch einmal in heißem Wasser aufgelöst, mit einigen Tropfen verd. Silbernitratlösung versetzt und nach dem Abfiltrieren des Silberchlorids bis zur Krystallisation eingedampft. Bei langsamem Abkühlen erhält man die Orthotellursäure in schönen, wasserklaren, bis zu 2 cm langen Krystallen, bei raschem Abkühlen unter Röhren als weißes, mikrokristallines, schweres Mehl. Die großen Krystalle sind bei 0° in Wasser schwer löslich und können auf der Nutsche durch Waschen mit kaltem Wasser von der Mutterlauge befreit werden. Die mikrokristalline Form geht rascher in Lösung. In der Siedehitze lösen sich von beiden Formen 230 g in 100 cm Wasser. Während sich die großen Krystalle längere Zeit unverändert halten, geht die Mikroform allmählich in die Allotellursäure über, die sich dann nur noch schwer und unter Trübung auflöst. Wir haben für unsere Versuche nur die großkrystalline Form benutzt.

Unterhalb 10° bildet die Orthotellursäure ein Hydrat, $\text{H}_6\text{TeO}_6\cdot4\text{H}_2\text{O}$. Gelegentlich scheint aber auch ein Monohydrat aufzutreten. So lieferten 0.4131 g frisch hergestellte, exsiccatortrockne grobkristalline Orthotellursäure bei der Reduktion mit Hydrazinhydrat 0.2106 g Tellur = 50.98% Te. Nach 6 Stdn. Stehen im Exsiccator gaben 0.4287 g Säure 0.2210 g Te = 51.55% Te, entsprechend dem Monohydrat $\text{H}_6\text{TeO}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ (ber. 51.42% Te). Nach 2 Tagen stieg der Tellurgehalt nur sehr wenig, auf 51.64, dann auf 51.96% und nach Verlauf einer Woche auf 55.52% Te, d. h. es war wasserfreie Orthotellursäure (ber. 55.47% Te) übrig geblieben.

¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 193, 191 [1930].

Auf unsere Bitte hat K. Spangenberg im Mineralogischen Institut der Universität Breslau die großen Krystalle untersucht und in Übereinstimmung mit dem Befund von B. Gossner²⁾ als monoklin bestimmt. Es wurden dabei die bisher nicht bekannten Brechungsindices nach der Einbettungsmethode zu $\alpha = 1.573 \pm 0.001$, $\beta = 1.578 \pm 0.001$, $\gamma = 1.630 \pm 0.001$ und die Stärke der Doppelbrechung zu $+0.057$ bestimmt. Durch direkte Messung mit dem Mikroskop wurde $2V = 28^\circ$ gefunden. In Übereinstimmung mit B. Gossner wurde beobachtet: Spaltbarkeit nach (010) und Ebene der optischen Achse (010); Charakter der Doppelbrechung positiv.

Erhitzt man Tellursäure bis 300° , so geht sie in wenig Tellurdioxyd und vor allem in Tellurtrioxyd über; das Dioxyd kann man in der Kälte mit konz. Salzsäure entfernen. In Übereinstimmung mit E. Montignie³⁾ fanden wir, daß das Trioxyd im Gegensatz zu älteren Angaben sich bei genügend langem Kochen in Wasser wieder zu Tellursäure auflöst; 3.275 g Tellurtrioxyd brauchten beim Kochen unter Rückfluß allerdings 200 Stdn. zur Lösung.

Die mikrokristalline Orthotellursäure haben wir in der Kälte und in der Wärme im geschlossenen Rohr unter Druck mit flüssigem Distickstofftrioxyd reagieren lassen. Aber nach dem Abdampfen des letztgenannten blieb stets unveränderte Tellursäure zurück. Eine Anlagerung zur Nitrosylltellursäure fand nicht statt. Da sich Nitrosylschwefelsäure auch durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf saures Silbersulfat und ganz entsprechend auch Nitrosylselen säure⁴⁾ nach unveröffentlichten Versuchen von Frau Thielebeule geb. Senftleben durch Umsetzung von Nitrosylchlorid mit saurem Silberselenat bildet, ließen wir verschiedene Tellurate mit Nitrosylchlorid reagieren. Aber weder neutrales noch saures Natriumtellurat, noch Kaliumtellurat, noch Silbertellurat geben mit Nitrosylchlorid unter den verschiedensten Versuchsbedingungen die gesuchte Nitrosylltellursäure.

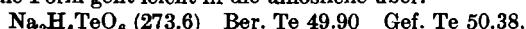
Die Titrationen der Tellursäure mit Natronlauge wurden mit der Chinhydron-elektrode und dem Ionographen durchgeführt. In den Leitfähigkeits-Titrationskurven konnten keine Knickpunkte festgestellt werden, aus denen auf die Bildung bestimmter Tellurate geschlossen werden könnte.

Neben dem schon bekannten Lithiumtellurat, $\text{Li}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, das man durch Zusammengießen äquiv. Mengen konz. Tellursäure- und Lithiumcarbonat-Lösungen und Eindampfen bis zur Krystallisierung erhielt, konnten wir durch Trockendampfen auf dem Wasserbad eine amorphe glänzende Masse von der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ gewinnen.



Diese Modifikation entsteht auch, wenn man das Pentahydrat $\text{Li}_2\text{TeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wochenlang über Diphosphorpanoxyd stehen läßt.

Auch das Natriumtellurat tritt in zwei verschiedenen Modifikationen auf. Eine in Wasser schwerlösliche Form erhält man durch Versetzen einer mäßig konz. Tellursäure-Lösung in der Siedehitze mit der äquiv. Menge Natronlauge als mikrokristallinen Niederschlag von der Formel $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$. Dieses Salz löst sich erst nach Stundenlangem Kochen in Wasser auf, kann aber durch einige Tropfen Salz- oder Salpetersäure rasch in Lösung gebracht werden. Ein lösliches Natriumtellurat erhält man durch Zusammengießen äquiv. Mengen Tellursäure und Natronlauge in der Kälte und Ausfällen mit Alkohol, wobei sich das Salz als Öl absetzt und dann aus wenig Wasser umkrystallisiert werden kann. Diese lösliche Form geht leicht in die unlösliche über.



Das schon bekannte Kaliumtellurat, $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, entsteht beim Zusammengießen kalter, frisch dargestellter konz. Tellursäure-Lösungen mit Kalilauge als voluminöser Niederschlag, der sich aber im Gegensatz zu den Angaben von Berzelius⁵⁾ und von A. Gutbier⁶⁾ im Überschuß vor Kalilauge wieder auflöst. Die größte Menge Nieder-

²⁾ Ztschr. Krist. u. Miner. 38, 498 [1904].

³⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 252, 111 [1942].

⁴⁾ J. Meyer und W. Wagner, B. 55, 660 [1922].

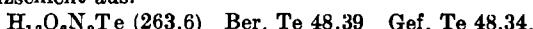
⁵⁾ Pogg. Ann. Physik. II (32) 579.

⁶⁾ A. Gutbier, Dissertat. Erlangen 1901.

schlag bildet sich, wenn Tellursäure und Kalilauge im Verhältnis 1:2 stehengelassen werden, wenn sich also ein Salz K_2TeO_6 gebildet hat. Nimmt man statt der frischen Tellursäure ein gealtertes Präparat, in dem also schon Allotellursäure enthalten ist, so löst sich der mit Kalilauge entstandene Niederschlag nur noch sehr langsam in überschüss. Kalilauge auf. Es scheint also, daß die beiden genannten Forscher mit Präparaten gearbeitet haben, die schon merkliche Mengen Allotellursäure enthielten. Aus den Lösungen des Kaliumtellurats in überschüss. Kalilauge, in der also wahrscheinlich das Hexakaliumorthotellurat, K_6TeO_6 , und seine Hydrolysenprodukte enthalten waren, krystallisierten nach einigen Tagen spitze Nadeln aus, die beim Aufbewahren im Exsiccator ihren Glanz verloren.

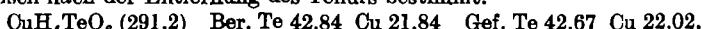


Ein Ammoniumtellurat, $(NH_4)_2H_4TeO_6$, kann ebenfalls durch Zusammengießen von frischer Tellursäure- mit konz. Ammoniak-Lösung als weißes voluminoses Pulver erhalten werden. Beim Erwärmen bildet es eine plastische, gummiartige Masse, die sich in Fäden ausziehen läßt. In der Kälte wird die Masse wieder spröde. In der Hitze löst sich das Salz in überschüss. Ammoniak-Lösung auf und krystallisiert beim Erkalten an den Wänden als weiße Salzschicht aus.



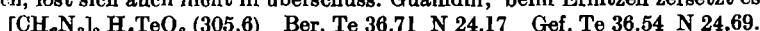
Durch Einengen äquival. Mengen Tellursäure mit Rubidium- und Cäsiumcarbonat-Lösung haben wir die entsprechenden Orthotellurate als weiße, hygrokopische Salze $Rb_2H_4TeO_6 \cdot 3 H_2O$ und $Cs_2H_4TeO_6 \cdot 3 H_2O$ erhalten können, die sich wie das Kaliumtellurat verhalten.

Ein Kupferorthotellurat, CuH_4TeO_6 , erhielt man als grünlichen, flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag beim Zusammengießen einer mäßig konz. Kaliumtellurat-Lösung mit Kupferacetat. Der Niederschlag wurde nach dem Abnutzen bei 70° getrocknet. Die Analyse erfolgte durch Abrauchen des Salzes mit konz. Schwefelsäure, wobei Tellurdioxyd zurückblieb, das abfiltriert und gewogen wurde. Das Kupfer wurde elektrolytisch nach der Entfernung des Tellurs bestimmt.



Ein Äthylendiamintellurat, $(H_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_3)H_4TeO_6$, erhält man beim Versetzen einer Lösung von Kaliumtellurat mit einer konz. Lösung von Äthylendiamindihydrochlorid als flockigen, weißen Niederschlag. Man kann ihn auch durch Zusammengießen von Tellursäure-Lösung mit Äthylendiamin gewinnen. In überschüss. Äthylendiamin löst er sich wieder auf; indessen konnte ein Hexasalz nicht isoliert werden. In Wasser ist das Salz schwer, in Salz- und Salpetersäure leicht löslich. 0.2552 g Substanz lieferten 0.1126 g Te = 44.12% Te; ber. 43.94% Te. Die gefundenen Stickstoffwerte schwankten merklich, wiesen aber auch auf die oben angegebene Formel hin.

Ein Guanidintellurat, $[(H_2N)_2C \cdot NH_2]_2H_4TeO_6$, erhielten wir durch Versetzen einer Natrium- oder Kaliumtellurat-Lösung mit Guanidincarbonat als weißen, feinkristallini- schen Niederschlag, in dem sich allmählich größere Krystalle ausbildeten. Merkwürdig- weise bildet sich beim Zusammengießen von Alkalitellurat mit Guanidinhydrochlorid kein Niederschlag. Das Salz ist in Wasser, Alkohol und andern organischen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich auch nicht in überschüss. Guanidin; beim Erhitzen zerstetzt es sich.



Aus dem Verhalten der Alkalitellurate beim Lösen in Wasser und in Laugen geht her- vor, daß eine gewisse Neigung zur Bildung von Hexasalzen der Orthosäure vorhan- den ist, daß diese aber leicht hydrolysiert werden. E. Zintl und W. Morawietz⁷⁾ haben durch Zusammenschmelzen von Natriumoxyd mit wasserfreiem Natriummetatellurat bei 700° ein Produkt erhalten, in dem durch Röntgenanalyse die Anwesenheit von Na_6TeO_6 wahrscheinlich gemacht worden ist. Wir haben wasserfreie Orthotellursäure bei 290 bis 300° in geschmolzenes Natriumhydroxyd eingetragen, den Porzellantiegel langsam erkalten lassen und nach dem Zerschlagen 4–5 Stdn. in Alkohol gestellt. Die Lösung wurde heiß filtriert und auskristallisiert. Nach 2–3 Tagen schieden sich schöne, wasserklare Kry-

⁷⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 286, 407 [1940].

stalle von 1—1.5 cm Länge ab, die sich in Wasser gut auflösten. Sie enthielten anscheinend Krystallwasser, das sie aber im Exsiccator leicht abgaben, wobei sie zu einem weißen Pulver zerfielen. Diesem Pulver kommt die Zusammensetzung Na_6TeO_6 zu.

Na_6TeO_6 (361.6) Ber. Te 35.27 Gef. Te 35.25.

Das aus der alkohol. Lösung zuerst auskristallisierende Salz enthält 2 Mol. Wasser. An der Luft zerfließt das Hexasalz und aus der sirupösen Masse scheiden sich allmählich Krystalle des bekannten Salzes $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aus.

Ein Hexakaliumsalz ließ sich nicht herstellen. Auch Versuche, das Hexaammonium-orthotellurat durch Anlagern von flüssigem Ammoniak an die bereits bekannten ammoniakärmeren Tellurate zu gewinnen, ergaben kein eindeutiges Produkt, wenngleich die Bildung eines Salzes $(\text{NH}_4)_6\text{TeO}_6$ sehr wahrscheinlich ist. Die erhaltenen Produkte gaben an der Luft rasch Ammoniak ab und es blieb schließlich das schon bekannte Ammoniumtellurat $(\text{NH}_4)_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zurück.

21. Horst Böhme und Karl Sell: Die Hydrolyse halogenierter Äther und Thioäther in Dioxan-Wasser-Gemischen.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, und dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn.]

(Eingegangen am 13. Juni 1947.)

Die Hydrolyse β -, γ - und δ -halogenierter Äther und Thioäther wird untersucht und festgestellt, daß im Gegensatz zu den α -substituierten Verbindungen, bei denen die Sauerstoff-Derivate um Größenordnungen schneller als die Sulfide hydrolysiert werden, bei den β -substituierten die Sulfide 1000 bis 10000 mal reaktionsfähiger sind. Bei den γ -halogenierten Verbindungen werden Äther und Thioäther mit gleicher Geschwindigkeit hydrolysiert, während das δ -Chlor-butyl-phenyl-sulfid wieder etwa 20mal schneller reagiert als die entsprechende Sauerstoffverbindung.

Wie früher gezeigt wurde¹⁾, werden α -halogenierte Äther um Größenordnungen schneller hydrolysiert als die entsprechenden Thioäther. Es war nun von Interesse, ob ähnliche Unterschiede auch bei den β -, γ - und δ -halogenierten Verbindungen zu beobachten sind, von denen bisher nur einzelne Vertreter mit Hilfe verschiedener Methoden auf ihre Reaktionsfähigkeit untersucht wurden²⁾.

Das bei den α -substituierten Verbindungen erstmals benutzte Verfahren schien auch in diesen Fällen einen systematischen Vergleich zu ermöglichen. Die Messung der Hydrolysegeschwindigkeiten wurde hier in Wasser-Dioxan-Gemischen durchgeführt, wodurch ein Ablauf der Reaktion im homogenen System sowie eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wurde. Dies war nicht nur im Hinblick auf die bequeme Meßbarkeit von Vorteil, sondern erlaubte vor allem eine Anpassung an die Reaktionsfähigkeit der zu prüfenden Verbindung, da die Zusammensetzung der Wasser-Dioxan-Mischung

¹⁾ H. Böhme, B. 74, 248 [1941].

²⁾ Z. B. G. M. Bennet u. A. L. Hock, Journ. chem. Soc. London 1927, 477; G. M. Bennet u. W. A. Berry, ebenda 1927, 1676; W. R. Kirner, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2745 [1926]; 50, 2446 [1928]; H. Mohler, Helv. chim. Acta 24, 564 [1941]; 25, 859 [1942].