

*Über die Zusammensetzung des Kalium-Tellurbromides und  
das Äquivalent des Tellurs.*

Von **Karl Bitter v. Hauer**,

Vorstand des chem. Laboratoriums der k. k. geolog. Reichsanstalt.

Die Existenz einer krystallisirbaren Doppelverbindung von Kalium- und Tellurbromid wurde von Berzelius nachgewiesen. Doch ist dieses Salz weder von ihm noch später je einer analytischen Untersuchung unterzogen worden. Gleichwohl ist es eine der schönsten und best krystallisirbaren aller bekannten Tellurverbindungen. Es lässt sich beliebig oft, ohne eine Zersetzung zu erleiden, umkrystallisiren, und kann daher in einem Zustand ausgezeichneter Reinheit dargestellt werden. Es lässt sich ferner bei einer Temperatur entwässern, die um ein Geringes höher ist, als jene des Wasserbades und zeigt sich im wasserfreien Zustande wenig hygroskopisch. Alle diese Eigenschaften, welche ich bei wiederholten Darstellungen desselben kennen lernte, veranlassten mich einige Analysen auszuführen, um aus den Resultaten das bisher adoptirte Äquivalent des Tellurs zu controliren.

Das chemische Äquivalent des Tellurs ist zwar von Berzelius durch mehrere Oxydationsversuche zu verschiedenen Zeiten ermittelt worden, aber diese Versuche wurden nie wiederholt und überhaupt sind so wenige Tellurverbindungen bisher noch analytisch untersucht worden, dass die Zerlegung eines durch besondere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten Tellursalzes wohl als Beleg für den gedachten Zweck dienen kann. Die neuere Zeit hat es zur Genüge gelehrt, wie nothwendig es ist die Äquivalente der Grundstoffe wiederholt und auf verschiedenen Wegen zu prüfen, da auch mehrere übereinstimmende Resultate, aber erzielt nach ein und derselben Methode, nicht immer einen vollgiltigen Beweis für die Richtigkeit der erhaltenen Zahl liefern. Ich erinnere beispielsweise an die Arbeit von R. Schneider über das Äquivalent des Antimons, aus welcher

hervorgeht, dass dasselbe durch 30 Jahre hindurch um nicht weniger als neun ganze Einheiten zu hoch genommen wurde.

Wenn in der vorliegenden Arbeit die Berechnung des Tellur-Äquivalentes sich auf die bekannten Äquivalente des Kaliums, Silbers und Broms stützt, so könnte die erhaltene Zahl wenig Vertrauen verdienen, im Falle über das Äquivalent des Tellurs noch gar keine Versuche vorliegen würden. Da ich aber auf einem so sehr verschiedenen Wege von dem, wie ihn Berzelius einschlug fast zu derselben Zahl wie er gelangt bin, so darf aus eben diesem Grunde mein Resultat um so mehr als eine Bestätigung seiner Angabe genommen werden.

Zur Darstellung des Kalium-Tellurbromides gibt Berzelius folgendes Verfahren an: Man mischt wässriges zweifach Bromtellur mit Chlorkalium und lässt krystallisiren. In der Mutterlauge bleibt zweifach Chlor- und zweifach Bromtellur. Das zweifach Bromtellur erhielt er aber, indem er in eine unten in Eis gekühlte Glasröhre Brom brachte, und unter öfterem Umschwenken nicht überschüssiges gepulvertes Tellur zusetzte und schliesslich das überschüssige Brom im Wasserbade verdunstete.

Da die Einwirkung des Broms auf Tellur eine ausserordentlich heftige ist, so eignet sich dieses Verfahren nur um kleine Mengen von Tellurbromid darzustellen. Selbst in dem in Eis gekühlten Gefässe findet eine starke Erhitzung Statt, und es entwickeln sich bei der gesteigerten Temperatur alsbald gelbe Dämpfe von Tellurbromid, so wie auch viel freies Brom sich verflüchtigt. Ferner wird das Metall durch das sich bildende Bromid umhüllt, so dass dadurch die weitere Einwirkung des Broms verhindert wird. Man findet daher nach dem Auflösen der Masse in Wasser stets viel metallisches Tellur, welches unverbunden zurückblieb, und es geht bei diesem Prozesse viel Brom unnütz verloren. Zur Darstellung grösserer Mengen operirte ich daher in folgender Weise:

In einem zu verschliessenden Kolben wurden Stückchen des Metalles mit verdünnter Bromwasserstoffsäure übergossen und hierauf eine Quantität Brom zugesetzt, der Kolben aber verschlossen und so lange stehen gelassen, bis das Brom verschwunden war. Diese Operation wurde so oft wiederholt, als sich noch unverbundene Theile des Metalles in der Lösung befanden. Die Einwirkung des Broms erfolgt hier fast ohne Erhitzung, doch geht aber die Verbin-

dung desselben mit dem Tellur rasch von statten, besonders wenn man den Kolben öfters umschwenkt. Durch Verdampfen der rubinrothen Lösung zur Trockne im Wasserbade erhält man das trockene Tellurbromid. Lässt man die so erhaltene gelbe Masse in einer wässrigen Auflösung von Chlorkalium, so erhält man beim Verdunsten die von Berzelius angegebene Doppelverbindung. Bei der Analyse dieser Krystalle zeigte sich indessen, dass dieselben auch etwas Chlor, von der Mutterlauge herrührend, enthalten. Doch ergab sich das Resultat, dass Kalium und Tellur in gleichen Äquivalenten-Verhältnissen zugegen sind. Um nun ein von Chlor gewiss vollkommen reines Salz zu erhalten, stellte ich dasselbe mit Ausschliessung der Anwendung von Chlorkalium nach einer anderen Methode dar.

Fein gepulvertes metallisches Tellur und Bromkalium wurden in äquivalenter Menge in einen Kolben gegeben, und so viel Wasser zugefügt bis das Bromkalium vollständig gelöst war. Nun wurde Brom in kleinen Antheilen unter öfterem Umschwenken des Kolbens zugesetzt, und dabei so verfahren, wie es früher bei der Darstellung des Tellurbromides angegeben wurde. Das sehr fein vertheilte Tellurmetall, wie es durch die Fällung mit schwefliger Säure erhalten wird, ist zu diesem Behufe sehr geeignet. Die entstandene dunkelrothe Flüssigkeit wurde längere Zeit erwärmt, zur Austreibung des allenfalls im Überschusse zugesetzten Broms, dann filtrirt, da sich stets ein gelblicher Bodensatz bildet und erkalten gelassen. Die Löslichkeit der Verbindung in der Wärme ist bedeutend höher, so dass beim Erkalten einer in der Hitze concentrirten Lösung eine grosse Menge von Krystallen anschießt. Bei langsamem Verdunsten über Schwefelsäure erhält man Krystalle, welche eine Grösse von einem halben Zoll Durchmesser erreichen. In wenig heissem wie kaltem Wasser lösen sie sich unzersetzt, bei stärkerer Verdünnung scheidet sich aber tellurige Säure aus. Da bei dem freiwilligen Verdunsten die Lösung stark efflorescirt, so ist es gut die Ränder des zur Krystallisation bestimmten Gefässes mit Fett zu bestreichen.

Die so erhaltenen Krystalle wurden nun viermal umkrystallisirt, die beiden ersten Male durch Erkaltenlassen der in der Hitze concentrirten Lösungen, dann aber durch freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung über Schwefelsäure. Das zuletzt angeschossene Salz wurde bei 120 Grad C. getrocknet und über Schwefelsäure erkalten gelassen.

Da, wie früher angeführt wurde, das Salz Kalium und Tellur in äquivalenter Menge enthält und im wasserfreien Zustande daher nach der Formel



zusammengesetzt ist, so liess sich aus der Menge des darin enthaltenen Broms, das Äquivalent des Tellurs berechnen. Die Bestimmung geschah durch Auflösen einer gewogenen Menge wasserfreien Salzes in verdünnter Salpetersäure und Fällung mittelst einer Lösung von reinem salpetersauren Silberoxyd. Fünf Versuche gaben folgende Resultate unter Zugrundelegung des Silbers = 108·1 und Brom = 80:

2·000	Gr.	der Substanz	gaben	69·9460	Procent Brom,
6·668	"	"	"	69·8443	" "
2·934	"	"	"	69·9113	" "
3·697	"	"	"	70·0163	" "
1·000	"	"	"	69·9001	" "
Im Mittel:				69·9236	Procent Brom.

Das Salz besteht also in 100 Theilen aus :

69·9236 Brom,  
30·0764 Kalium und Tellur.

Setzt man das Äquivalent des Kaliums = 39·2, so ergibt sich aus dieser procentischen Zusammensetzung das Äquivalent des Tellurs = 64·03 oder da einer zweiten Decimalstelle gar kein Werth beizulegen, ist in runder Summe = 64. (800, wenn 0 = 100.) Berzelius, der das Äquivalent des Tellurs durch Oxydation des Metalls mittelst Salpetersäure und Wägen der entstandenen tellurigen Säure bestimmte, fand bei seiner ersten Arbeit im Jahre 1813 <sup>1)</sup>, dass 100 Theile Metall 124·8 tellurige Säure und in einem zweiten Versuche, dass 201·5 Theile geschmolzenes tellursaures Bleioxyd 157 Theile schwefelsaures Bleioxyd gaben, und berechnete hiernach das Äquivalent des Tellurs = 806·48 bis 819. (64·5 — 65·5, wenn  $H = 1$ .)

Im Jahre 1833 wiederholte Berzelius die Versuche das Äquivalent durch Oxydation mittelst Salpetersäure zu bestimmen <sup>2)</sup>, und

<sup>1)</sup> Schweigger's Journal, Band 22, S. 73.

<sup>2)</sup> Poggendorff's Annalen, 32. Band, S. 14.

fand in drei Versuchen, dass 100 Theile Metall 24·9116, 24·9443, 24·9456 Theile Sauerstoff aufnahmen, und berechnete aus dem Mittel der zwei letzten Versuche das Äquivalent des Tellurs = 801·76 (64·14, wenn  $H = 1$ ).

Diese Zahl differirt also nur um 0·14 von derjenigen, welche ich auf einem ganz andern Wege gefunden habe. Die runde Zahl 64 ist übrigens schon von vielen Chemikern, namentlich von Gmelin in seinem grossen Handbuche aufgenommen worden, wiewohl sie experimentell bisher nicht nachgewiesen war.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Salzes im krystallisirten Zustande erübrigte noch die Menge des Krystallwassers zu erfahren.

Drei Versuche gaben folgende Resultate :

0·935	Gr.	Krystalle verloren durch Erhitzen	7·27	Procent Wasser,
1·346	"	"	"	"
0·987	"	"	im Wasserbade	7·29

Im Mittel: 7·32 Procent Wasser.

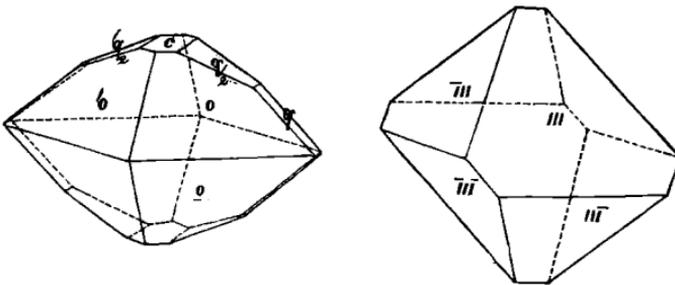
Schliesslich wurde noch zur Controle die Menge des Kaliums bestimmt. Erhitzt man die Krystalle nach Austreibung des Wassers stärker, so entweicht die grössere Menge des Tellurbromides in gelben Dämpfen, während Bromkalium zurückbleibt. Doch lässt sich dasselbe nicht vollkommen auf diese Weise entfernen, da ein kleiner Theil des Bromides durch den Zutritt der atmosphärischen Luft in tellurige Säure verwandelt wird. Zur Bestimmung des Kaliums darf man daher nicht so stark erhitzen, dass die rückständige Masse ins Schmelzen geräth, weil sonst die zurückbleibende Menge der tellurigen Säure tellurigsäures Kali bilden könnte. Laugt man mit Wasser aus, so löst sich das Bromkalium, während die durch Erhitzung entstandene kleine Menge wasserfreier telluriger Säure ungelöst zurückbleibt. Man filtrirt und das zur Trockne verdampfte Filtrat gibt die Menge des im Salze enthalten gewesenen Bromkaliums.

0·935 Gr. Krystalle gaben nach dieser Weise behandelt 0·294 Gr. Bromkalium = 10·34 Procent Kalium. Hieraus ergibt sich für das krystallisirte Salz die Formel:



	Theorie			Versuch
1 Äquivalent	Ka	39·2	10·58	10·34
1 „	Te	64	17·28	17·51
3 „	Br	240	64·82	64·83
3 „	HO	27	7·29	7·32
<b>KaBr + TeBr<sub>2</sub> + 3HO</b>		<b>370·2</b>	<b>99·97</b>	<b>100·00</b>

Beim Erhitzen verliert das Salz sein Krystallwasser, ohne zu schmelzen, bei stärkerem Erhitzen entweicht alsogleich Tellurbromid. Das entwässerte Salz ist von orangegelber Farbe, welche bei jedesmaligem Erhitzen etwas dunkler wird, beim Erkalten aber verschwindet. Die Krystalle sind undurchsichtig, von dunkelrother Farbe und lebhaftem Flächenglanz. An trockener Luft verwittern sie oberflächlich und werden gelb. Die krystallographische Bestimmung hat auf mein Ersuchen Herr Dr. Grailich übernommen und mir folgende Resultate seiner Messung, so wie die beigefügten Zeichnungen mitgetheilt.



Orthotyp, ist in den makrodiagonalen Kanten durch die Flächen des ersten und zweiten Brachydoma abgestumpft: mit den Brachydomenflächen tritt immer auch die gerade Endfläche auf. Gewöhnlich sind die Krystalle nach einem Orthotypflächenpaar verzogen und erinnern dann einigermaßen an das gewöhnliche Vorkommen des krystallisirten Alauns.

Die optischen Verhältnisse wird Herr Dr. Grailich demnächst selbst veröffentlichen.