Über Doppelhalogenverbindungen des Tellurs mit Kalium, Rubidium und Cäsium.

Von

H. L. WHEELER.¹

Mit 2 Figuren im Text.

Die Existenz von Doppelhalogenverbindungen des Tellurs mit Kalium, Natrium und Ammonium wird zuerst von BERZELIUS² erwähnt: Er beschrieb die Methoden ihrer Herstellung, ohne Analysen der erhaltenen Verbindungen zu geben. Später erforschte RAMMELSBURG³ die Doppelchloride des Tellurs mit Kalium und Ammonium und ermittelte ihre Zusammensetzung zu $8\text{KCl} \cdot 3\text{TeCl}_4$ und $8\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{TeCl}_4$. Es wird weiter unten gezeigt werden, daß diese Formeln auf Grund der Untersuchung unreinen Analysenmaterials erhalten worden sein müssen. VON HAUER untersuchte⁴ das Doppelbromid des Tellurs mit Kalium, dem er die Formel $2\text{KBr} \cdot \text{TeBr}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gab: Ich habe das Salz von neuem studiert, fand, daß es zwei und nicht drei Moleküle Wasser enthält, und vermute, daß VON HAUER dasselbe entweder ohne es vorher genügend zu trocknen oder ohne Entfernung des in den Krystallen stets eingeschlossenen Wassers untersucht hat. Er entwässerte das Salz und benutzte es zu seiner Atomgewichtsbestimmung des Tellurs.

Neuerdings bestimmte WILLS⁵ dasselbe gleichfalls unter Benutzung desselben Salzes: Er konstatiert lediglich, ohne Analysen des wasserhaltigen Körpers zu geben, daß derselbe Wasser enthält, und giebt Mittel und Wege, ihn zu entwässern, an. In seinem *Handbuch der krystallographisch-physikalischen Chemie* (S. 289) entnimmt RAMMELSBURG die Formel der entwässerten Verbindung der Arbeit WILLS', vereinigt aber damit die Messungen BAKERS, welche sich nicht auf sie, sondern auf die angeblich drei Moleküle Wasser enthaltende Verbindung beziehen. Die vorliegende Untersuchung hat ergeben, daß das wasserfreie Salz isometrisch, das wasserhaltige orthorhombisch ist.

¹ Nach dem Manuskripte ins Deutsche übersetzt von CARL FRIEDHEIM, Berlin.

² *Pogg. Ann.* **32**, 577. — ³ Berlin, Monats-Ber. (1879), 379.

⁴ *Journ. pr. Chem.* **72**, 103. — ⁵ *Journ. chem. soc.* **35**, 711.

RAMSAY teilt mit,¹ daß durch Mischen wässriger Lösungen der betreffenden Halogensalze die folgenden Körper, welche rötliche Krystalle bilden, entstehen: $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ — $\text{TeBr}_4 \cdot 2\text{KBr}$ — $\text{TeJ}_4 \cdot 2\text{KJ}$ und daß überhaupt nur wenig Versuche, derartige Doppelverbindungen herzustellen, gemacht seien. Obgleich nun gelegentlich der vorliegenden Arbeit umfassende Recherchen in der einschlägigen Literatur angestellt wurden, konnten weder vom Doppelchlorid noch -jodid Analysen ermittelt werden; BERZELIUS' Angaben über deren Entstehung und RAMMELSBERGS Versuche zur Ermittlung ihrer Zusammensetzung ist alles, was über sie erwähnt wird, und es erscheint daher der Schluss berechtigt, daß die von RAMSAY gegebenen Formeln aus der Analogie mit dem Doppelbromid abgeleitet wurden, besonders weil seine Angaben über Farbe, und allein schon in Bezug auf Herstellungsmethode und Zusammensetzung in jeder Hinsicht auf das Doppelbromid passen.

Da, wie aus obiger Zusammenstellung ersichtlich, die Bearbeitung dieser Körperklasse eine wenig erschöpfende ist, wurde die vorliegende Untersuchung von dem Gesichtspunkt aus unternommen, eine gründliche Bearbeitung der Halogenverbindungen des Tellurs mit Kalium, Rubidium und Cäsium zu geben. Hierbei wurden die folgenden Verbindungen hergestellt:

Es sei hervorgehoben, daß diese sämtlichen Verbindungen dem gewöhnlichen Typus der Doppelhalogenverbindungen vierwertiger Metalle entsprechen, da sie 2 Atome Alkalimetall auf 1 Atom Tellur enthalten, und daß keine Anzeichen für die Bildung von Salzen, die einem hiervon abweichenden Typus angehören, beobachtet wurden.

Die wasserfreien Doppelhalogenverbindungen des Tellurs krystallisieren sämtlich im isometrischen System mit oktaedrischem Habitus, und es erscheint interessant, daß dem Anschein nach diese Form für die wasserfreien Doppelhalogensalze dieses Typus charakteristisch ist. Die Cäsium- und Rubidiums Salze sind bisher nicht beschrieben worden, ebenso das krystallisierte wasserfreie Doppelbromid des Kaliums. Für das wasserhaltige Doppelbromid und für das Doppeljodid desselben wurden neue Formeln ermittelt.

¹ *System of anorganic Chemistry* (1891), 168.

Ein beträchtlicher Unterschied ergab sich für die Affinität der Doppelverbindungen des Kaliums und Tellurs zum Krystallwasser: Während das Doppelchlorid wasserfrei ist und keine wasserhaltige Modifikation desselben beobachtet werden konnte, wurde das Doppelbromid sowohl wasserfrei als auch wasserhaltig dargestellt, während das Doppeljodid nur mit Krystallwasser auftritt. Das letztere ist fester gebunden als dasjenige des Bromids, was aus der Thatsache, daß es aus heißen Lösungen entsteht und nicht so leicht verwittert, hervorgeht.

Es seien zunächst hier die bei der vorliegenden Arbeit benutzten Methoden zur Herstellung reinen Materials behufs Erlangung zufriedenstellender Resultate angegeben: Das Tellur wurde durch Reinigung des käuflichen Materials mittelst Fällung durch schweflige Säure nach der Methode von DIVERS und SHIMOSÉ¹ erhalten, die Halogenverbindungen hierauf auf gewöhnlichem Wege.

Cäsiumchlorid wurde in reinem Zustande nach GODDEFFROY² hergestellt. Die Bromide und Jodide wurden in üblicher Weise aus den Karbonaten gewonnen, die letzteren durch Überführung des Chlorids in Nitrat, dann in Oxalat und Glühen derselben bereitet, wie dies von J. L. SMITH für die Verwandlung des Kaliumchlorids in -Karbonat angegeben ist.³

Das Rubidium wurde nach der ALLENSchen Weinsteinsäuremethode⁴ gereinigt. Die verwendeten reinen Kaliverbindungen waren von KAHLBAUM bezogen. —

Die Herstellungsmethoden der doppelsalzigen Verbindungen werden bei den einzelnen Salzen beschrieben werden. —

Analytische Methode.

Die wasserfreien Salze wurden aus der Mutterlauge entfernt, zwischen Fließpapier abgepreßt und an der Luft getrocknet, die wasserhaltigen schnell bis zur vollständigen Entfernung des in den Lamellen eingeschlossenen Wassers zwischen glattem Papier gepreßt und sofort in die Wägeröhren gebracht. Zur Analyse wurde mehr als ein halbes Gramm verwendet: Zur Bestimmung der Halogene wurde die in Wasser gelöste Probe mit wenig Schwefelsäure, dann mit Silbersulfat versetzt und die Silberhalogenverbindung nach dem Auswaschen und Erhitzen in üblicher Weise gewogen. Nach Ent-

¹ *Journ. chem. soc.* **47**, 439.

² *Ber. deutsch chem. Ges.* **7**, 375. — ³ *Amer. J. Science* [2] **16**, 373.

⁴ *Amer. J. Science* [2] **34**, 367.

fernung des überschüssigen Silbers durch Chlorwasserstoffsäure wird das Tellur durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, welche am besten in der Wärme vorgenommene Methode in wenigen Minuten eine vollständige und sehr gut filtrierbare Fällung desselben ergibt. Das Tellursulfid wird über Asbest im Gooch'schen Tiegel filtriert, mit Wasser, welches wenig Schwefelwasserstoff enthält, gewaschen und darauf mit einer Lösung von Brom in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, welche das feuchte Sulfid leicht löst, behandelt. Nach Zufügung eines Überschusses von Salpetersäure wird auf dem Wasserbade eingedampft, die zurückbleibende tellurige Säure in einen Platintiegel gebracht und nach dem Erhitzen als TeO_2 gewogen. — Die Alkalimetalle wurden durch Verdampfen des vom Tellursulfid erhaltenen Filtrates unter Zusatz überschüssiger Schwefelsäure zur Trocknis und Verwandlung des Rückstandes in normales Sulfat durch Erhitzen im Ammoniakstrom, wie dies von Krüss für Kaliumsulfat beschrieben worden, bestimmt.

Bei wasserhaltigen Salzen wurde das Wasser durch Erhitzen im Luftbade bis zur Gewichtskonstanz ermittelt und der verbleibende Rückstand, dessen Zusammensetzung derjenigen der wasserfreien Verbindungen entsprechend gefunden wurde, untersucht.

Die bei der Berechnung der Resultate benutzten Atomgewichte waren folgende:

$\text{Te} = 125$; $\text{K} = 39,1$; $\text{Rb} = 85,5$; $\text{Cs} = 133$; $\text{Cl} = 35,5$; $\text{Br} = 80$; $\text{J} = 127$.

Löslichkeit.

Sämtliche Salze werden durch Wasser zersetzt, doch zeigen die Doppelbromide einen interessanten Unterschied in ihrem Verhalten gegen dasselbe: Kaliumtellurbromid löst sich in wenig Wasser, giebt jedoch, wie dies von WILLS¹ beobachtet worden, bei Zusatz von mehr Wasser eine Ausscheidung von telluriger Säure. Rubidiumtellurbromid löst sich zwar ebenfalls in wenig heißem Wasser, läßt aber — und hierin liegt der Unterschied — beim Abkühlen eine beträchtliche Menge des Tellurs als tellurige Säure fallen, während das Cäsiumsalz weder von vielem noch wenig heißem oder kaltem Wasser geöst, sondern dadurch sofort zersetzt wird, wobei nur sehr geringe Mengen telluriger Säure in Lösung gehen. Die Mehrzahl dieser Doppelsalze können bequem aus den verdünnten Lösungen der entsprechenden Säuren umkrystallisiert werden, nur Kaliumtellurchlorid, welches hierbei zersetzt wird, und Cäsiumtellurjodid,

¹ l. c.

welches zu schwerlöslich in Jodwasserstoffsäure ist, bilden hiervon Ausnahmen. Die zuerst von GODEFFROY¹ hervorgehobene, in unserem Laboratorium oft beobachtete Thatsache, daß die Löslichkeit bei den Doppelhalogenverbindungen des Kaliums, Rubidiums und Cäsium von ersterem zu letzterem hin wächst, findet wiederum an diesen Körpern eine schöne Bestätigung. Zur Bestimmung der Löslichkeit der vorliegenden Verbindungen in Säuren werden durch Digerieren eines Überschusses von feinem Pulver derselben mit der Säure in verschlossener Flasche bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösungen hergestellt, gewogene Anteile derselben zur Trocknis verdampft und der bei 100° erhitzte Rückstand gewogen. Die sämtlichen Ermittlungen sind bei 22° durchgeführt und stellen die folgenden Resultate den Durchschnitt von zwei oder mehr nahe übereinstimmenden Werten dar:

	100 T. HCl	100 T. HCl
	Sp. G. 1.2	Sp. G. 1.05
	lösen	lösen
2RbCl.TeCl ₄	0.34 T.	13.09 T.
2CsCl.TeCl ₄	0.05 „	0.78 „
	100 T. HBr	100 T. HBr
	Sp. G. 1.49	Sp. G. 1.08
	lösen	lösen
2KBr.TeBr ₄	6.57 T.	62.90 T.
2RbBr.TeBr ₄	0.25 „	3.88 „
2CsBr.TeBr ₄	0.02 „	0.13 „

Die beschriebenen Doppelchloride des Tellurs sind löslicher als die Bromide, diese wieder mehr als die Jodide, und die Löslichkeit der Körper in starkem Alkohol zeigt dieselbe Regelmäßigkeit, wie diese bei den Säuren zum Vorschein kommt: die Cäsiumsalze sind in jenem praktisch unlöslich, die Rubidiums Salze lösen sich in geringem, aber deutlich wahrnehmbarem Maße, während diejenigen des Kaliums beträchtlich gelöst, oder unter Abscheidung der entsprechenden Kaliumhalogenverbindung zersetzt werden, wenn nicht, was von der Natur des betreffenden Körpers abhängt, beides gleichzeitig stattfindet.

Die Chloride.

Die Krystalle der drei Chloride haben eine lichtgelbe Farbe, die derjenigen des bekannten phosphormolybdänsauren Ammons gleicht, doch wird der Ton vom Cäsium- zum Kaliumsalz hin etwas heller.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 9.

Cäsiumtellurichlorid, $2\text{CsCl} \cdot \text{TeCl}_4$: Zur Herstellung desselben und derjenigen der Rubidium- und Kaliumverbindung wird das Tellurtetrachlorid vorteilhaft durch Verwandeln von Tellur in tellurige Säure mittelst Königswasser, Eindampfen zur Trocknis behufs Austreibung der Salpetersäure und Lösen des Rückstandes in heisser Salzsäure gewonnen. Beim Zusatz von wässerigem Cäsiumchlorid zu demselben entsteht selbst in sehr verdünnten Lösungen eine Fällung. Hierbei muß, um eine Abscheidung von telluriger Säure zu vermeiden, ein Überschufs von Chlorwasserstoffsäure zugegen sein. Kocht man, oder fügt, falls dies nötig ist, mehr Wasser hinzu, so löst sich der Niederschlag, und man erhält beim Abkühlen kleine, stark glänzende Oktaeder. Die allgemeine Thatsache, daß weder der Überschufs des einen, noch des anderen Komponenten die Zusammensetzung dieser Doppelverbindungen beeinflusst, tritt auch in diesem Falle zu Tage, da der Körper aus konzentrierten Lösungen von Cäsium-, oder Tellurchlorid, ohne Veränderungen zu erleiden, umkrystallisierbar ist.

	Analysenresultate			Berechnet
Cs	43.44	43.99	44.63	44.04
Te	20.65	—	21.41	20.69
Cl.	35.93	35.14	—	35.27.

Die Verbindung ist vollkommen luftbeständig, schmilzt nicht unterhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure und kann aus Lösungen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure durch starke Säure wieder ausgefällt werden. Wird das fein gepulverte Salz bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser behandelt, so bildet sich ein weißer, voluminöser Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser, lufttrocken, die folgende Zusammensetzung zeigte:

	Analysenresultate	Berechnet für H_2TeO_5
Te	71.43	71.43
H_2O	7.52	10.29
O	17.76	18.28
Cl.	2.49	—
Cs	0.80	—

Der beim Erhitzen der Substanz nicht als Wasser entweichende Sauerstoff wurde hierbei aus der Differenz berechnet: Die Resultate berechtigen zu dem Schlufs, daß der durch Einwirkung des Wassers auf dieses Salz gebildete Niederschlag im wesentlichen aus mit geringen Mengen von Telluroxychlorid verunreinigter telluriger Säure besteht. Heißes Wasser löst etwas von letzterer auf und läßt beim Abkühlen das Anhydrid in den charakteristischen Octaedern fallen.

Rubidiumtellurichlorid, $2\text{RbCl} \cdot \text{TeCl}_4$: Die Herstellung dieses Salzes entspricht vollständig derjenigen der Cäsiumverbindung; da jedoch dasselbe bei weitem löslicher als diese ist, entsteht in verdünnten Lösungen keine Fällung. Nach Verdampfen und Konzentration der in salzsaurer Lösung dargestellten Mischung der Komponenten schieden sich beim Erkalten oktaedrische Krystalle, welche etwas größer als die der Cäsiumverbindung waren, aus:

	Analysenresultate		Berechnet für $2\text{RbCl} \cdot \text{TeCl}_4$
Rb	33.50	33.83	33.59
Te.....	24.34	—	24.56
Cl	—	—	41.85.

Das Salz ist luftbeständig, wird aus verdünnt chlorwasserstoffsaurer Lösung durch stärkere Säure unverändert gefällt und durch Wasser wie das Cäsiumsalz zersetzt.

Kaliumtellurichlorid, $2\text{KCl} \cdot \text{TeCl}_4$: Zur Herstellung des Salzes ist ein Überschufs von Tellurchlorid erforderlich. Die zur Herstellung des Analysenmaterials benutzte Lösung enthielt doppelt soviel desselben, als die Formel erfordert; freiwillige Verdunstung der Komponenten in schwach salzsaurer Lösung ergab das Salz in Form hellgelber Oktaeder, die unter dem Mikroskop frei von Kaliumchlorid gefunden wurden.

	Analysenresultate		Berechnet für
	Verhältnis		$2\text{KCl} \cdot \text{TeCl}_4$
K	17.37	0.44	18.79
Te.....	30.29	0.24	30.03
Cl	49.47	1.39	51.18.
	97.13		

Dem Salz kommt also die Formel $2\text{KCl} \cdot \text{TeCl}_4$ zu.

Es zerfließt etwas an feuchter Luft. Das Analysenmaterial enthielt eine geringe Menge Wasser, wie aus dem Deficit der obigen Analyse hervorgeht, doch ist es unwahrscheinlich, daß dies Krystallwasser ist, da es, wie Krystallform und optische Eigenschaften zeigen, mit den wasserfreien Salzen isomorph ist; es ist das unbeständigste und löslichste aller in dieser Abhandlung beschriebenen. Ferner ist es leicht löslich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und kann, da konzentrierte Säure Kaliumchlorid abscheidet, nicht wie die übrigen Chloride aus seinen Lösungen durch diese ausgefällt werden. Alkohol bewirkt ebenfalls die Ausscheidung des Kaliumchlorids, und Wasser bewirkt dem Anschein nach dieselbe Zersetzung wie mit den Cäsium- und Rubidiumchloriden. —

Aus der Eigenschaft des Kaliumchlorides, sich mit dem Salze auszuscheiden, erklären sich die RAMMELSBERG'schen Analysenresultate, welche einem Gemenge von 2 Molekülen KCl und 3 Molekülen $2\text{KCl} \cdot \text{TeCl}_4$ entsprechen. Versuche, die Verbindung aus den berechneten Mengen der Komponenten zu erhalten, führten stets zur Abscheidung von Kaliumchlorid oder Gemengen desselben mit dem gelben $2\text{KCl} \cdot \text{TeCl}_4$, und solche, die nach den Angaben von RAMSAY durch Mischen der wässerigen Lösungen der Komponenten angestellt wurden, ergaben Zersetzung des Tellurchlorids unter Bildung eines weissen Niederschlages, welcher sich erst bei Zusatz beträchtlicher Mengen von Chlorwasserstoffsäure löst. Auch mißlang es stets, durch Konzentration der gemischten Komponenten in der Hitze die Verbindung zu erhalten.

Die Doppelbromide.

Die Krystalle der wasserfreien Bromide haben eine glänzend-rote, an die des Krokoits erinnernde Farbe. Das Pulver derselben ist ungefähr ebenso gefärbt, wie eine Mischung von gleichen Teilen Kaliumbichromat und Mennige, dasjenige des wasserhaltigen Bromids, wie Quecksilberoxyd, doch nimmt dieses durch Wasserverlust bald die Färbung des wasserfreien Salzes an.

Cäsiumtelluribromid, $2\text{CsBr} \cdot \text{TeBr}_4$. Die Verbindung kann leicht durch Mischen von fein vertheiltem Tellur mit Cäsiumbromid in verdünnter Bromwasserstoffsäure unter Zusatz eines Überschusses von Brom erhalten werden. Freie Säure ist zur Vermeidung des Ausfallens von telluriger Säure erforderlich. Die nach Verschwinden des Tellurs in der Wärme konzentrierte Lösung giebt beim Abkühlen glänzendrote Krystalle des reinen Salzes, welche etwas gröfser als diejenigen des reinen Doppelchlorids sind.

	Analysenresulte			Berechnet
Cs	30.90	30.87	30.91	30.54
Te	14.29	13.60	14.03	14.35
Br	55.01		55.32	55.11.

Das luftbeständige Salz kann aus Lösungen in verdünnter Bromwasserstoffsäure durch stärkere Säure gefällt werden und schmilzt nicht unterhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure. Versuche, eine wasserhaltige Verbindung nach der für die Herstellung von $\text{TeBr}_4 \cdot 2\text{KBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ befolgten Methode zu gewinnen, waren ohne Erfolg.

Rubidiumtelluribromid, $2\text{RbBr} \cdot \text{TeBr}_4$. Die für die Herstellung der Cäsiumverbindung angegebenen Bedingungen treffen

auch für dieses Salz zu. Bei konzentrierten Lösungen fällt es als glänzend roter Niederschlag aus; bei Anwendung verdünnter wird es durch freiwillige Verdunstung oder Eindampfen in der Hitze in Form prächtig roter Oktaeder erhalten.

	Analysenresultate	Berechnet
Rb	22.02	22.04
Te		16.11
Br	62.07	61.85.

Das Salz ist luftbeständig, scheidet sich wie das entsprechende Cäsiumsalz aus seinen Lösungen auf Zusatz konzentrierter Bromwasserstoffsäure aus und giebt nach dem Lösen in wenig Wasser beim Abkühlen farblose Oktaeder von telluriger Säure, welche durch geringe Mengen Brom verunreinigt sind. Beim Erhitzen decrepitiert es etwas und schmilzt bei hoher Temperatur. Auch hier mißlang es, nach den bei der Herstellung des $2\text{KBr} \cdot \text{TeBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ benutzten Methoden eine entsprechende wasserhaltige Verbindung zu erhalten.

Kaliumtelluribromide, $2\text{KBr} \cdot \text{TeBr}_4$ und $2\text{KBr} \cdot \text{TeBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Zur Darstellung dieser Salze wird eine Mischung der Komponenten in der für das Cäsiumdoppelbromid beschriebenen Weise hergestellt. Wird dieselbe in der Hitze konzentriert, so bilden sich stets Krystalle des wasserfreien Salzes; bei freiwilligem Verdunsten des Filtrates wird jedoch das wasserhaltige Salz erhalten. Krystallisiert man eines dieser Salze aus Wasser oder verdünnter Bromwasserstoffsäure um, so entsteht, falls die Lösung in der Hitze gesättigt und dann abgekühlt wird, die wasserfreie Verbindung, läßt man jedoch bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so entsteht die wasserhaltige Verbindung. Die Krystalle beider ähneln sich sehr in Farbe und Ansehen: diejenigen der wasserfreien Verbindung bilden Oktaeder mit Würfelflächen, während die orthorhombischen Krystalle der wasserhaltigen wie verzerrte Gebilde jener aussehen.

Dies und das Entstehen der größeren Krystalle der wasserhaltigen Verbindung ist die Ursache, weswegen von HAUER und WILLS letztere für ihre Untersuchung auswählten, während sie das viel leichter entstehende wasserfreie Salz übersahen.

Das wasserhaltige Salz kann von dem wasserfreien leicht durch sein Verhalten an trockener Luft unterschieden werden. Während dieses beständig ist, verwittert jenes sehr leicht, verliert seinen Glanz und bedeckt sich oberflächlich mit einem hellroten, undurchsichtigen Überzug der wasserfreien Verbindung. So durch mehrtägiges Liegen an der Luft veränderte Krystalle, die vollständig

mit einer derartigen Schicht überzogen waren, zeigten sich beim Zerschneiden im Innern gänzlich unangegriffen und enthielten außer Krystallwasser noch mechanisch eingeschlossenes, denn sie gaben beim Zerdrücken zwischen Fließpapier noch Mutterlauge ab.

Hieraus erklärt sich von HAUERS Annahme von 3 Molekülen Wasser in der Verbindung.

Das Analysenmaterial vom wasserhaltigen Material wurde durch Aussuchen von 7—13 mm im Durchmesser haltender Krystalle gewonnen. Dieselben, schnell zwischen glattem Fließpapier zerdrückt, wurden sofort in das Wasserrohr gebracht und analysiert. Genaue Prüfung der Bruchstücke vor und nach dem Wägen ergab keine Anzeichen von Verwitterung.

Die Analysen stammen von drei Versuchen:

	Analysenresultate			Berechnet für	
				$2\text{KBr} \cdot \text{TeBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{KBr} \cdot \text{TeBr}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
K	10.90	11.07	10.73	10.87	10.61
Te	17.59	17.29	17.46	17.38	16.96
Br	66.35	66.36	66.34	66.74	65.11
H ₂ O	5.33	5.53	5.73	5.01	7.32

Diese Resultate beweisen, daß das Salz nicht wie bisher angenommen 3, sondern 2 Moleküle Wasser enthält. Die Bestimmung desselben erfolgte durch Erhitzen im Luftbade bis zur Gewichtskonstanz. Die Temperatur wurde hierbei auf 150—160° gehalten und in zwei Fällen, um sicher zu sein, daß alles Wasser entwichen war, der Rückstand analysiert.

	Analysenresultate		Berechnet für
			$2\text{KBr} \cdot \text{TeBr}_4$
K	11.71	11.52	11.44
Te	18.29	18.58	18.30
Br	70.25	70.09	70.26

Die Analyse von durch Abkühlen heiß gesättigter Lösungen erhaltenen Krystallen ergab folgende Werte:

				Berechnet für
				$2\text{KBr} \cdot \text{TeBr}_4$
K	11.67	11.70		11.44
Te	18.06			18.30
Br	70.24	70.20	69.40	70.26

Die Doppeljodide.

Diese Salze sind sämtlich schwarz, das Pulver der Cäsiumverbindung ist rein, das des Kalium- und Rubidiumsalzes grauschwarz.

Cäsiumtellurijodid. Zur Herstellung dieser, sowie der Kalium- und Rubidiumverbindung wurde durch Behandeln von telluriger Säure mit Jodwasserstoffsäure Tellurtetrajodid hergestellt, welches zwar in überschüssiger Jodwasserstoffsäure wenig löslich ist, jedoch immerhin in solchem Maße, daß beim Vermischen derartiger, selbst stark verdünnter Lösungen mit Cäsiumjodid ein amorphes schwarzes Pulver entsteht.

Analysenresultate		Berechnet für
		$2\text{CsJ} \cdot \text{TeJ}_4$
Cs	23.37	23.07
Te	10.52	10.84
J	65.17	66.09

Alle Versuche, diese Verbindung in krystallinischer Form zu erhalten, mißlangen. Sie ist in Cäsiumjodid und Jodwasserstoffsäure, ja selbst in der erwärmten Mutterlauge unlöslich, wird langsam durch kaltes, schnell durch heißes Wasser anscheinend unter Abscheidung von unreiner, durch einen jodhaltigen Rückstand dunkel gefärbter telluriger Säure zersetzt. An der Luft verliert sie langsam Jod und schmilzt in der offenen Kapillare noch nicht unterhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure.

Rubidiumtellurijodid. Bereitet, wie das vorige Salz, durch Mischen der Komponenten, entsteht es nur aus mäßig konzentrierten Lösungen als schwarzer amorpher Niederschlag, welcher sich im Gegensatz zu der entsprechenden Cäsiumverbindung in unbedeutendem Maße beim Erwärmen mit der Mutterlauge löst und dann beim Abkühlen in mikroskopischen schwarzen Oktaedern erhalten werden kann.

Analysenresultate		Berechnet für $2\text{RbJ} \cdot \text{TeJ}_4$
Rb	16.83	16.17
Te		11.81
J	72.07	72.02

Der Körper ist luftbeständig, wird durch Wasser ebenso wie das Cäsiumsalz zersetzt und löst sich in starkem Alkohol wenig mit einer Färbung, wie solche schwache Jodlösungen zeigen.

Kaliumtellurijodid, $2\text{KJ} \cdot \text{TeJ}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Diese Verbindung kann vorteilhaft durch Kochen von Tellurtetrajodid mit einer stark konzentrierten Lösung von Kaliumjodid in rauchender Jodwasserstoffsäure, Filtration der noch heißen Flüssigkeit vom überschüssigen Tellurtetrajodid und Abkühlenlassen in langen schwarzen Prismen, die bei starkem Überschufs von Kaliumjodid die beträchtliche Länge von über 30 mm besitzen, erhalten werden. Auch die Mutterlauge

giebt beim Verdunsten im Exsiccator noch Salz aus; doch hat dasselbe einen anderen Habitus.

	Analysenresultate			Berechnet für $2\text{KJ}.\text{TeJ}_4.2\text{H}_2\text{O}$,
K	8.41	8.70	8.39	7.81
Te	12.25	12.95	12.30	12.48
J	75.97		76.68	76.11
H ₂ O	3.57			3.60

Für die Wasserbestimmung wurden die schnell zwischen Fließpapier getrockneten Krystalle sofort analysiert. Es ergab sich, daß dieselben bei 100—115° entwässert werden konnten, und daß der hierbei entstehende wasserfreie Rückstand bei dieser Temperatur beständig war; dieses geht aus einer Jodbestimmung in demselben hervor, wobei 78.78%, entsprechend der Formel $2\text{KJ}.\text{TeJ}_4$, welche 78.94 % erfordert, erhalten wurden.

Obgleich das Salz luftbeständiger als die Bromverbindung ist, verlieren die Krystalle an trockener Luft ihren Glanz und werden infolge oberflächlicher Verwitterung stumpf schwarz.

Krystallographisches.

Die wasserfreien Alkalitelluriumhalogen doppelsalze krystallisieren isometrisch, die Chloride in Oktaedern, mit geringer oder gar keiner Veränderung, die Bromide in Oktaedern mit Würfelflächen; beide sind meßbar und im polarisierten Licht isotrop. Von den wasserfreien Jodiden konnte nur das Rubidiumsals in Krystallen erhalten werden, die zum Messen zu klein waren, jedoch unter dem Mikroskop sich als Oktaeder mit Würfelflächen zeigten. Wegen ihrer Undurchsichtigkeit war eine Prüfung im polarisierten Licht ausgeschlossen.

Obgleich die beiden wasserhaltigen Verbindungen $2\text{KBr}.\text{TeBr}_4.2\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{KJ}.\text{TeJ}_4.2\text{H}_2\text{O}$ vollständig analog in ihrer Zusammensetzung sind, ist ihre Krystallform verschieden: das Bromid ist orthorhombisch, wie die von BAKER¹, ferner von GRALLICH und LANG (s. RAMMELSBERGS Handbuch²) gezeigt worden. Das in meiner Arbeit beschriebene wasserhaltige Kaliumtellurbromid ist, wie aus den Messungen hervorgeht, mit denjenigen dieser Autoren identisch. — Die Jodverbindung krystallisiert monoklin in zwei verschiedenen Habitus. Lange, in der Richtung der Klinoaxe entwickelte Krystalle entstehen aus heißer Lösung (Fig. 1), aus der Mutterlauge beim

¹ l. c. — ² l. c.

Stehen kürzere Prismen, an denen Doma- und Klinopinakoid fehlten (Fig. 2).

Fig. 1.

Fig. 2.

Beobachtete Formen:

m	110	c 001	d 031.
p	111	e 010	

Axenverhältnis:

$$a' : \bar{b} : c = 0,7047 : 1 : 0,5688 \text{ B}=100 \wedge 001 = 59^\circ 7' 16''$$

Die Krystalle reflektierten gut.

Die als fundamental gewonnenen Messungen sind mit einem Sternchen bezeichnet.

	Berechnet	Gemessen	
$m \wedge m'''$	$110 \wedge \bar{1}\bar{1}0$	$62^\circ 20'$	$62^\circ 26'$
$m \wedge b$	$110 \wedge 010$	$58^\circ 50'$	$58^\circ 50' *$
$b \wedge c$	$010 \wedge 001$	90°	90°
$m \wedge c$	$110 \wedge 001$	$63^\circ 57'$	$63^\circ 57' *$
$m \wedge p$	$110 \wedge 11\bar{1}$	$60^\circ 42'$	$60^\circ 42' *$
$c \wedge p$	$001 \wedge \bar{1}\bar{1}1$	$55^\circ 21'$	$55^\circ 22'$
$b \wedge d$	$010 \wedge 031$	$34^\circ 20'$	$34^\circ 25'$
$b \wedge p$	$010 \wedge 11\bar{1}$	$61^\circ 42' 49''$	$61^\circ 42' 30''$
$m \wedge m'$	$110 \wedge \bar{1}\bar{1}0$	$117^\circ 40'$	$117^\circ 33'$
$c \wedge m'$	$001 \wedge \bar{1}\bar{1}0$	$116^\circ 3'$	$116^\circ 11'$

Für optische Untersuchungen waren sie zu undurchsichtig. —

Am Schlusse seiner Arbeit spricht der Verfasser Herrn Prof. H. L. WELLS für seinen wertvollen Rat und sein bei der Arbeit bewiesenes Interesse, ebenso Herrn Prof. S. L. PENFIELD, unter dessen Leitung die krystallograpische Bearbeitung der Salze angestellt wurde, seinen verbindlichsten Dank aus.

Sheffield Scientific School, Januar 1893.