Über die Abhängigkeit der Lichtabsorption einiger Metallsalze von der Art der Bindung. I. Merkurisalze.

Von

H. LEY und W. FISCHER.

Mit 3 Figuren im Text.

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zu der Frage liefern, wie die Art der Bindung eines Metalls an seinen Säurerest die Lichtabsorption des Salzes beeinflußt.

Bei den stark dissoziierten Salzen ist die Frage bekanntlich dahin beantwortet, daß die Absorption in sehr verdünnter Lösung bei fast völliger Dissoziation sich additiv aus der Lichtabsorption der Ionen zusammensetzt (OSTWALD). In konzentrierteren Lösungen ist noch die Farbe der undissoziierten Moleküle zu berücksichtigen; diese kann gleich sein der Farbe des Ions (CuSO_4 , KMnO_4) oder Verschiedenheiten davon aufweisen. Nach den Untersuchungen von HANTZSCH¹ wird die Farbe eines Salzes durch den Prozeß der elektrolytischen Dissoziation nicht oder nur wenig geändert, falls es sich um koordinativ gesättigte Verbindungen im Sinne WERNERS handelt. Die Farbgleichheit bei Kupfersulfat und seinen Ionen erklärt sich so, daß das eigentlich Absorbierende der gesättigte Komplex ($\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) darstellt, der sowohl dem undissoziierten Molekül als auch dem Ion eigen ist. Die Farbe wird somit durch den bloßen Vorgang der Dissoziation nicht geändert, worauf übrigens schon früher von KAYSER² hingewiesen ist.

Ist der die Farbe bedingende, etwa zweiwertige Komplex (MeR_2) in dem dissoziationsfähigen Salze (MeR_2) X_2 mit dem Anion X verbunden, so wird, falls die Absorption dieses Anions gegenüber der des Komplexes vernachlässigt werden kann, die Farbe des Salzes natürlich auch von der speziellen Natur des Anions unabhängig sein.

Ganz anders liegen jedoch die Verhältnisse bei den auch in großen Verdünnungen wenig dissoziierten Salzen; hier ist vorauszu-

¹ *Berl. Ber.* 41, 1216.

² *Handbuch der Spektroskopie* III, 112ff.

sehen, daß sich die Lichtabsorption durch die Art der Bindung des Metalls ändern wird, und daß hier ähnliche Erscheinungen anzutreffen sind, wie bei den organischen Verbindungen. Es mögen hier einige Beispiele genannt werden, bei denen die Verkettung eines Metallatoms mit bestimmten Säureresten zu undissoziierbaren Verbindungen abnorme Lichtabsorptionen im Gefolge hat.

1. Das dreiwertige Eisen bildet mit manchen schwefelhaltigen Radikalen sehr wenig dissoziierte Verbindungen, die wie das bekannteste Beispiel Ferrirhodanid $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, intensiv farbig sind.

2. Nickel und Kobalt geben mit den Anionen der Xanthogensäuren z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{CS}.\text{SH}$ intensiv farbige „Salze“ von abnorm geringer Metallionenkonzentration.

3. Kupfer- und Nickelsalze vermögen bei Gegenwart von Alkali mit vielen hydroxylhaltigen organischen Verbindungen (Glykolen, Oxysäuren, Oxyaldehyden usw.) Verbindungen zu liefern, die eine undissoziierbare Metall-Sauerstoffbindung, z. B.: $\text{Cu}-\text{O}-\text{C}$ enthalten und deren Absorptionsspektren von БУК¹ untersucht worden sind. Diese Bindung ist optisch dadurch charakterisiert, daß die Absorption sehr weit nach längeren Wellen verschoben ist im Vergleich zu der Absorption der organischen Hydroxylverbindung sowie des Kupferions.

Zu einer systematischen Untersuchung eignen sich wohl keine Salze besser, als diejenigen des Quecksilbers, bei denen sehr eigenartige Dissoziationsverhältnisse vorkommen, die in Kürze dargelegt werden sollen. Da hier eine Reihe praktisch undissoziierter Salze vorhanden ist, so läßt sich hier der Einfluß spezifischer Bindungen besonders gut feststellen, ohne daß eine Überlagerung von Absorptionseffekten eintritt, die von gleichzeitig vorhandenen Ionen herühren.

1. Die Salze des Quecksilbers mit starken anorganischen Sauerstoffsäuren, wie HNO_3 , HClO_4 sind stark elektrolytisch (und mehr oder weniger hydrolytisch) dissoziiert, so daß die verdünnten Lösungen dieser Salze vorwiegend Merkuriiion enthalten.

1a. Bei den Merkurisalzen der weniger starken Carbonsäuren CH_3COOH , CH_2ClCOOH , CHCl_2COOH usw. geht die Dissoziation der Salze derjenigen der Säuren parallel.

2. Wenig dissoziiert sind die Verbindungen des Quecksilbers

¹ Zeitschr. physik. Chem. 61, 1.

mit den Halogenen Cl, Br, J, sowie diesen nahestehenden Radikalen wie SCN. Obgleich deren Wasserstoffverbindungen zu den stärksten Säuren gehören, sind die Merkurisalze sehr wenig dissoziiert.

Nach den Untersuchungen von LUTHER und MORSE¹ ergeben sich für die Dissoziationskonstanten nach dem Schema:

folgende Werte:

$\frac{\text{Hg}^{++} \times \text{X}'}{(\text{HgX})}$	HgCl_2	HgBr_2	HgJ_2
(HgX)	3.5×10^{-8}	0.4×10^{-9}	0.4×10^{-13}

In der Reihe vom Chlorid zum Jodid nimmt die Tendenz zur Dissoziation somit beträchtlich ab. Den Merkurihalogenen steht in elektrochemischer Beziehung das Merkurirhodanid $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ nahe. Wie jene, ist dieses Salz sehr wenig dissoziiert, während die Rhodanwasserstoffsäure zu den stärksten Säuren gehört.

3. Größer als bei den bisher betrachteten Salzen scheint die Atomaffinität zwischen Quecksilber und stickstoffhaltigen Radikalen zu sein. Bekanntlich bilden Säureamide und Säureimide mit Quecksilber charakteristische, sehr beständige Verbindungen, in denen substituierte Präzipitate:

vorliegen und in denen jedenfalls eine Metall-Stickstoffbindung anzunehmen ist.²

4. Noch größere Affinität zwischen Metall und Säurerest und damit geringere Tendenz zur Dissoziation weist das Merkuricyanid auf; die Lösungen werden selbst durch Jodion nicht gefällt, wohl aber durch Schwefelwasserstoff. Die Dissoziation scheint somit noch wesentlich geringer zu sein als bei den unter 3. genannten Quecksilberstickstoffverbindungen. Durch dieses Verhalten ähnelt das Cyanid den eigentümlichen Quecksilberalkylen und -arylen, wie Quecksilberdimethyl $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ und Quecksilberdiphenyl $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bei denen die durch außerordentlich starke Atomaffinität ausgezeichnete Quecksilber-Kohlenstoffbindung vorhanden ist, und bei denen sich durch die gewöhnlichen Mittel keine Dissoziation nachweisen läßt. Die Annahme, daß auch im Merkuricyanid eine

¹ Zeitschr. physik. Chem. 34, 488; 36, 385.

² Siehe z. B. H. LEY und K. SCHAEFER, Zeitschr. physik. Chem. 42, 690.

Quecksilber-Kohlenstoffbindung vorhanden ist, erhält durch das optische Verhalten dieses Salzes eine wesentliche Stütze.

Von den unter 1. genannten Salzen läßt sich beim Merkuriperchlorat ohne weiteres die Absorption des Merkuriions im Ultraviolett bestimmen, da die verdünnten Lösungen nach den Messungen von LEY und HEIMBUCHER¹ sehr weitgehend dissoziiert sind.

Betrachten wir ein sehr wenig dissoziiertes Salz HgX_2 , so wird im allgemeinen dessen Absorption von derjenigen der ionogenen Bestandteile Hg^{++} und $2\text{X}'$ differieren. Je nachdem die Absorption des Salzes HgX_2 stärker oder schwächer ist als die der Bestandteile, wird die Salzbildung von einem bathochromen oder hypsochromen Effekt begleitet sein.

Um bei den verschiedenen Merkurisalzen die Abweichungen vom additiven Schema festzustellen, wurden 1. Lösungen des Salzes HgX_2 bei bestimmter Konzentration und variabler Schichtdicke, 2. die hintereinander geschalteten Lösungen Hg^{++} und $2\text{X}'$ bei entsprechenden Konzentrationen und solchen Schichtdicken auf Absorption untersucht, daß der Lichtstrahl in beiden Fällen gleiche absorbierende Anteile durchsetzt.² Bei diesen Schaltungsversuchen wurde als stark dissoziiertes Merkurisalz das Perchlorat benutzt, dessen Anion ClO_4 keine merkliche Absorption besitzt. Die Lösungen dieses Salzes wurden mit denen der Kaliumsalze KX kombiniert. Die Lichtabsorption des Kaliums kann für unsere Zwecke auch vernachlässigt werden.

Das stark dissoziierte Merkuriperchlorat ist, wie Fig. 3 zeigt, sehr durchlässig; es wurde in 0.1- und 0.01-molarer Lösung in Wasser untersucht.

Die Merkurihalogenide und Merkurirhodanid wurden in alkoholischer Lösung auf Absorption untersucht (s. Fig. 1). In der Reihe: HgCl_2 , HgBr_2 , $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, HgJ_2 nimmt die Durchlässigkeit beträchtlich ab und die Absorptionskurven weisen, falls man nur die größeren Schichtdicken berücksichtigt, einen analogen Verlauf auf. Merkurijodid zeigt in alkoholischer Lösung bei 3600 (rec. Å) ein deutliches Band, das auch in der ätherischen Lösung beobachtet wurde. Es soll besonders betont werden, daß das rote bzw. oberhalb 126° gelbe Salz in Lösung keine sichtbare Absorption aufweist. Nach Versuchen des Herrn Dr. SAMM im hiesigen Institut löst absoluter

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 10, 301.

² Siehe БУК, *Zeitschr. physik. Chem.* 61, 1; 68, 323. — K. SCHAEFER, *Zeitschr. wiss. Phot.* 8, 223.

Alkohol bei höheren Temperaturen beträchtliche Mengen Merkurijodid; so läßt sich bei 180° eine annähernd gesättigte Lösung von ca. 36% HgJ_2 bei 145° eine solche von ungefähr 21% HgJ_2 herstellen; wie der Augenschein lehrte, sind die Lösungen farblos. Es ist bemerkenswert, daß die Kurve des Bromids fast genau in der

Fig. 1.

Mitte zwischen der des Chlorids und Jodids verläuft.¹ Wie die folgende kleine Tabelle zeigt, sind die Unterschiede der Schwingungszahlen HgJ_2 — HgCl_2 etwa doppelt so groß wie die entsprechenden

¹ Es ist hier vielleicht die Bemerkung am Platze, daß die Haloidverbindungen des Quecksilbers Elektrolumineszenzspektren zeigen, die insofern den Absorptionsspektren ähnlich angeordnet sind, als dem Bromid ein mittleres Spektrum zukommt. Das Chlorid gibt eine grüne Bande mit dem Kopf bei 564 $\mu\mu$, das Bromid eine grünblaue Bande bei 503 $\mu\mu$, das Jodid eine blaue Bande bei 445 $\mu\mu$. Die Unterschiede der Wellenlängen betragen: HgCl_2 — HgBr_2 : 59 $\mu\mu$; HgBr_2 — HgCl_2 : 60 $\mu\mu$.

Werte: HgBr_2 — HgCl_2 , die Konzentration der Lösungen ist 0.01-molar.

Schichtdicke mm	HgJ_2 — HgCl_2 $1/\lambda$	HgBr_2 — HgCl_2 $1/\lambda$
	(rec. Å)	
100	960	500
80	970	510
63	980	510
50	1000	510
40	1000	520
31.5	1000	530
25	990	530
20	980	530
Mittel: 985		520

Die Absorptionskurve des Rhodanids verläuft zwischen der des Bromids und Jodids. Dieselbe Reihenfolge wird auch bei anderen physikalischen, bzw. physikochemischen Konstanten, z. B. den Komplexkonstanten usw. angetroffen. Die Bildung der undissoziierten Salze HgX_2 aus Hg^{++} und $2\text{X}'$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{SCN}$) ist in optischer Beziehung somit von einem bathochromen Effekt begleitet, der am stärksten ist beim Jodid und Rhodanid, geringer ausgebildet beim Bromid und am schwächsten beim Chlorid vorhanden ist.

In den folgenden Tabellen sind die Endabsorptionen der Lösungen verzeichnet; unter I die Absorptionen der Salze HgX_2 (0.01 molar), unter II die Absorptionen der hintereinander geschalteten Lösungen $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ (0.02-molar) und KX (0.04-molar); d bedeuten die Schichtdicken in mm, die bei den Versuchen II natürlich gleich waren.

d	I	d	II	III
	HgCl_2 in H_2O		$\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ in H_2O und KCl in H_2O	Differenz
100	3920	50	4039	120
80	3940	40	4073	130
63	3960	31.5	4100	140
50	3975	25	4152	180
40	4000	20	4185	185
31.5	4020	16	4237	220
25	4040	12.5	4286	250
20	4060	10	4295	240

Die in der Rubrik III verzeichneten Differenzen zwischen II und I bilden einen gewissen Maßstab für die Größe des batho-

d	I HgBr_2 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	d	II $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ in H_2O und KBr in H_2O	III Differenz
100	3320	50	3870	550
80	3335	40	3900	565
63	3350	31.5	3960	610
50	3365	25	4030	665
40	3380	20	4110	730
31.5	3400	16	4195	795
25	3420	12.5	4280	860
20	3440	10	4300	860

d	I HgJ_2 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	d	II $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ in H_2O und KJ in H_2O	III Differenz
100	2740	50	3715	975
80	2755	40	3730	975
63	2770	31.5	3760	900
50	2790	25	3790	1000
40	2815	20	3810	995
31.5	2835	16	3830	995
25	2860	12.5	3850	990
20	2880	10	3870	990

d	I $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	d	II $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ in H_2O und KSCN in H_2O	III Differenz
100	3100	50	3900	800
80	3125	40	3920	975
63	3145	31.5	3940	975
50	3170	25	3960	790
40	3215	20	3980	765
31.5	3240	16	3990	750
25	3270	12.5	4000	730
20	3290	10	4030	740

chromen Effekts. Bei diesen Versuchen ist zu beachten, daß sich der Einfluß des Lösungsmittels nicht gut ausschalten ließ. Die Salze HgBr_2 , HgJ_2 und $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ mußten ihrer geringen Wasserlöslichkeit wegen in alkoholischer Lösung untersucht werden, andererseits mußten die unter II genannten Salze in wässriger Lösung verwendet werden. Da somit die Lösungsmittel nicht identisch sind, sind auch die unter III gegebenen Zahlen nicht ganz vergleichbar, denn wie der Versuch mit Merkurichlorid ergab, ist die wässrige Lösung durchlässiger als die alkoholische. Für eine 0.01-molare Lösung wurden folgende Zahlen (rec. Å) gefunden:

Schichtdicke in mm	Wasser	Alkohol
100	3920	3850
80	3940	3870
50	3980	3900
40	4000	3940
25	4040	3980
20	4060	4000
12.5	4120	4040

Die Abweichungen sind zum (allerdings geringeren) Teil auch wohl auf die Eigenabsorption des Alkohols zurückzuführen, die sich bei diesen Wellenlängen schon etwas bemerkbar macht.

Fig. 2.

Von den Säureamid- und Säureimidverbindungen wurden Quecksilber-propionamid und Quecksilber-succinimid untersucht. Die Resultate der Messungen sind in Fig. 2 wiedergegeben. In beiden Fällen absorbieren die Salze stärker als die Wasserstoffverbindungen.

Die Absorption des Mercuricyanids im Ultraviolett ist sehr gering; jedenfalls ist es wesentlich durchlässiger als Quecksilberchlorid und Mercuriion. In 0.1-molarer Lösung (2.52 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in 100 ccm Wasser) absorbierte Mercuricyanid bei einer Schichtdicke von 100 mm etwa von der Schwingungszahl 4460; bei Wieder-

holung des Versuchs mit einem anderen Präparate wurde unter gleichen Bedingungen etwa 4420 beobachtet. Von 4300 ab zeigte sich eine Schwächung der Eisenlinien; bei letzterer Schwingungszahl war übrigens auch bei reinem Wasser eine Schwächung der Linien zu beobachten, während Absorption von etwa 4600 ab erfolgte; es zeigte sich somit das immerhin überraschende Resultat, daß Mercuricyanidlösung nicht wesentlich stärker absorbiert als Wasser,

Fig. 3.

daß somit der Einfluß des Metalls in der Bindung mit dem Cyanrest bei der Absorption fast völlig zurücktritt.

Wir haben ferner mit der Absorption des Quecksilberchlorids I diejenigen des Quecksilbermethylchlorids und Quecksilberäthylchlorids II verglichen,

Verbindungen mit teilweiser Metall-Kohlenstoffbindung.

Wie die Absorptionskurven auf Fig. 3 zeigen, sind diese Salze wesentlich durchlässiger als Merkurichlorid, und zwar absorbiert, wie zu erwarten, die Methylverbindung weniger als das Äthylderivat. In diesem Zusammenhange möge auch an die früher von LEY und v. ENGELHARDT¹ ausgeführte Messung des Quecksilber-diphenyls $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ erinnert werden. Die Absorption dieser Verbindung ist im Vergleich mit der des Benzols nur wenig nach längeren Wellen verschoben, ein Beweis dafür, daß die Verknüpfung des Metallatoms mit Kohlenstoff selbst bei stark absorbierenden Gruppen wie C_6H_5 keine wesentlich bathochromen Effekte bewirkt (C_6H_5 absorbiert wesentlich stärker als HJ , während für $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und HgJ_2 die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen).

Aus allen diesen Beobachtungen ist wohl der Schluß

zu ziehen, daß dem Mercuricyanid die Formel I mit Metallkohlenstoffbindung, nicht aber die Konstitution II zukommt, wofür auch andere Tatsachen sprechen.²

Die bei den Merkurisalzen aufgefundenen sehr beträchtlichen Abweichungen vom additiven Schema in optischer Beziehung lassen sich weder durch Annahme von Assoziation — durch Bildung von Komplexen $(\text{HgX}_2)_n$ — noch durch Annahme von innerer Komplexsalzbildung deuten, die neuerdings zur Erklärung bathochromer Effekte wiederholt herangezogen ist. Alle untersuchten Salze besitzen früheren Untersuchungen zufolge in Lösung einfache Molekulargröße. Auch die Differenzen in den Dissoziationsgraden dieser fast völlig undissoziierten Stoffe können die sehr beträchtlichen Differenzen in den Absorptionsspektra nicht erklären, was noch besonders durch das Verhalten des Mercuricyanids deutlich wird.

Zur Erklärung bleibt somit nur die Annahme, daß durch bloße Verkettung mehrerer absorptionsfähiger Gruppen (Hg und X) — ohne daß die Annahme sekundärer Affinitätskräfte nötig wäre — bathochrome, und wie es bei der Cyangruppe besonders auffällig ist, auch hypochrome Effekte zustande kommen; diese Effekte scheinen einer Deutung auf elektro-atomistischer Grundlage fähig zu sein.³

¹ *Zeitschr. physik. Chem.* 74, 1.

² Vgl. LEY u. SCHAEFER, *Berl. Ber.* 35, 1911; *Zeitschr. phys. Chem.* 42, 690.

³ Siehe z. B. H. LEY, *Konstitution und Farbe*, Leipzig 1911, S. 88 ff.

Zweifellos werden auch auf rein organisch-chemischem Gebiete durch ähnliche Annahmen gewisse abnorme optische Effekte erklärt werden können, worauf an anderer Stelle eingegangen werden soll.

Wie weit diese optischen Effekte bei den Merkurisalzen durch gleichzeitige Hydratationen beeinflußt werden, soll vorläufig nicht diskutiert werden.

Absorption des Merkuroions.

Im Anschluß an die Absorptionsmessung des Merkuriperchlorats wurde auch — obgleich diese Untersuchung aus dem Rahmen der ursprünglichen Arbeit herausfällt — die Merkuroverbindung auf ihre Lichtabsorption gemessen. Da im Perchlorat eines der wenigen leicht löslichen und stark dissoziierten Oxydulsalze des Quecksilbers vorliegt, hatte die Untersuchung mit Rücksicht auf die Absorption des Merkuroions Interesse.

Die Lösung wurde aus derjenigen des Merkuriperchlorats durch längeres Schütteln mit Quecksilber erhalten; bekanntlich gehen die Merkuriionen unter diesen Umständen bis auf eine sehr geringe Konzentration, die dem Gleichgewichte: $2\text{Hg}^{++} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{++}$ entspricht, in Merkuroionen (Hg_2^{++}) über.

Die Untersuchung der Lösung, die 0.1-normal bezogen auf Hg_2 war (somit dieselbe Menge Quecksilber enthielt wie die 0.1-molare Merkuriperchloratlösung), zeigte, daß Merkuroion wesentlich stärker absorbiert als Merkuriion (siehe Fig. 3). Bei anderen Ionen, die in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten, wie Fe^{++} und Fe^{+++} , zeigt das niederwertige Ion eine geringere Absorption als das höherwertige. Falls dieses etwa die Regel sein sollte, so würde der obige Befund beim Merkuriperchlorat eine Stütze für die Ansicht bilden, daß dem Merkuroion die Konstitution eines zweiwertigen Komplexions: $(\text{Hg.Hg})^{++}$ und nicht die eines einwertigen Ions: Hg^{++} zukäme.¹

Methodisches.

Die Ausführung der Absorptionsmessungen im Ultraviolett geschah nach der Methode von HARTLEY-BALY mit Eisenbogen als Lichtquelle unter Verwendung eines großen Quarzspektrographen von STEINHEIL. Der Eisenbogen wurde mit ca. 3 Amp. betrieben und befand sich 60 cm vom Spalt des Spektrographen entfernt;

¹ Ogg, *Zeitschr. physik. Chem.* 27, 393; vgl. hierzu die Messungen von P. TH. MÜLLER und E. CARRIÈRE über die Atomrefraktion und Dispersion des Quecksilbers in den Merkuro- und Merkurisalzen, *Compt. rend.* 154, 695.

unter diesen Umständen wurde 25 Sekunden lang belichtet (Colorplatten von Westendorp & Wehner).

Die auf S. 332 beschriebenen Schaltversuche wurden zuerst so ausgeführt, daß zwei Balygefäße hintereinander in den Gang der Lichtstrahlen gestellt wurden, später wurde das von K. SCHAEFER¹ empfohlene doppelte Balygefäß verwendet.

Die verwendeten Präparate wurden wiederholt umkristallisiert, und zwar das Merkurichlorid, -Propionamid und -Succimid aus Wasser, die übrigen Merkurisalze aus Alkohol.

Merkuriperchlorat wurde in Lösung dargestellt. Aus einer Lösung von Merkurichlorid wurde das Oxyd mittels reiner Natronlauge ausgefällt und dieses in wässriger Überchlorsäure gelöst, die vorher auf Absorption untersucht und als rein befunden wurde. Durch einen kleinen Überschuß an Säure, der optisch nicht wirksam ist, wird die Hydrolyse des Salzes zurückgedrängt. Der Gehalt der Lösung, die etwa 0.3-molar war, wurde durch Ausfällen des Metalls mit Schwefelwasserstoff genau ermittelt.

Die Resultate der Untersuchung lassen sich etwa folgendermaßen zusammenfassen:

Das Merkuriion zeigt wesentlich schwächere Absorption als das Merkuroion.

In der Reihe der Halogenverbindungen wird die Absorption vom Merkurichlorid zum Jodid nach längeren Wellen verschoben, dem Bromid kommt eine Mittelstellung zu; die Bildung der Merkurihalogenide aus den Ionen ist mit einem bathochromen Effekt verknüpft, der beim Jodid sehr beträchtlich ist.

Merkuricyanid ist äußerst durchlässig und absorbiert beträchtlich weniger als Merkuriion, was am besten durch die Annahme einer Metall-Kohlenstoffbindung in diesem Salze erklärt werden kann, der unter Umständen ein hypsochromer Effekt zukommt.

¹ *Zeitschr. wiss. Photogr.* 8, 223.

Münster i. W., Chemisches Institut der Universität.