Über Cäsium-Kupferchloride.

Von

H. L. WELLS und L. C. DUPEE.¹

Als Fortsetzung der in unserem Laboratorium ausgeführten Arbeiten über Doppelhalogenide haben wir uns mit den Cäsium-Kupferchloriden beschäftigt, welche bisher noch nicht untersucht worden sind. Das Resultat war die Auffindung von vier neuen Doppelsalzen, welche drei verschiedenen Klassen angehören. Die Schönheit der Krystalle, was Gröfse und Ausbildung anbelangt, sowie die unerwartet prächtigen Farben, die sie zum Teil zeigen, machte die Untersuchung zu einer besonders interessanten. Dafs die wasserfreien Salze gelb und rot gefärbt sind, ist vielleicht nicht besonders bemerkenswert, da ja das wasserfreie Kupferchlorid ebenfalls rotbraun ist; sehr überrascht waren wir jedoch, das wasserhaltige Salz $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ braun gefärbt zu finden, entgegen der Erfahrung, dafs krystallwasserhaltige Kupferoxydsalze blau oder grün sind.

Allerdings ist diese Braunfärbung nicht ohne Analogie, denn MEYERHOFFER² hat eine granatrote Verbindung der Zusammensetzung $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beschrieben, und SABATIER³ rotes Salz $\text{H}_2\text{CuCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sowie ENGELS⁴ granatrote Verbindung $\text{HCuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ machen in dieser Beziehung ebenfalls Ausnahmen. In Verbindung hiermit mufs bemerkt werden, dafs Kupferchlorid mit einem Überschufs von Cäsiumchlorid eine hellgelbe Lösung giebt, wenn dieselbe heifs und konzentriert ist. Bekanntlich zeigen Lösungen von Kupferchlorid in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure dieselbe Gelbfärbung.

Wir geben eine Zusammenstellung der Formeln der zu beschreibenden Salze mit ihren Färbungen:

Cs_2CuCl_4 ,	glänzend gelb,
$\text{Cs}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,	blaugrün,
$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,	braun,
CsCuCl_3 ,	granatrot.

Die bisher beschriebenen Kupfer-Doppelhalogenide, welche Alkalimetalle und Ammonium enthalten, gehören zu zwei von den Typen, die wir bei der Untersuchung der Cäsium-Kupferchloride gefunden haben. Wir geben eine Zusammenstellung aller Salze, die

¹ Nach dem Manuskripte deutsch von RICH. JOS. MEYER.

² *Monatsh. f. Chem.* **13**, 716. — ³ *Compt. rend.* **106**, 1724.

⁴ *Compt. rend.* **106**, 273.

wir in der Litteratur finden konnten. Vier von den Doppelfluoriden sind erst jüngst von HELMONT¹ beschrieben worden, das Lithium-Salz ist oben erwähnt worden, und die anderen Verbindungen finden sich in den üblichen Quellenbüchern.

Typus 2:1	Typus 1:1
$(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{CuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	KCuCl_3
K_2CuF_4	$\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)_2\text{CuF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{CuF}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
	KCuF_3
	RbCuF_3

Es ist bemerkenswert, daß diese Zusammenstellung Salze enthält, welche genau dreien von den Cäsiumverbindungen entsprechen, eine Übereinstimmung, welche besonders deutlich bei der Gruppe der Salze 2:1 mit 2 Mol. Wasser hervortritt.

Das Salz $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ interessiert besonders dadurch, daß es augenscheinlich das einzige bekannte Doppelhalogenid eines Alkali-metalls mit einem zweiwertigen Metalle ist, welches nach dem Verhältnis 3:2 zusammengesetzt ist.

Die Cäsiumsalze wurden systematisch untersucht, indem man ausging von einer Lösung von 50 g Cäsiumchlorid und hierzu 3 bis 5 g Kupferchlorid auf einmal hinzugab. Nach jeder Zugabe wurde eingedampft und das entstandene Produkt untersucht. Zu gleicher Zeit wurden andere Versuchsreihen angestellt, bei denen man umgekehrt von einer Lösung von 50 g Kupferchlorid ausging und Cäsiumchlorid zugab, im übrigen aber gerade so verfuhr, wie in dem anderen Falle. Dazu kam noch eine ganze Reihe anderer Versuche, bei denen manchmal mit Quantitäten Cäsiumchlorid bis zu 200 g gearbeitet wurde; eine Anzahl von Krystallisationen wurde auch bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure verschiedener Konzentration vorgenommen, so daß die Annahme gerechtfertigt erscheint, daß wir kein Doppelsalz, welches in warmer Lösung oder bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähig ist, übersehen haben.

Die Salze waren so gut krystallisiert und in Form und Farbe so charakteristisch, daß es nicht schwierig war, für die Analyse reine Proben auszusuchen. Bei der Trennung der Krystalle von der Mutterlauge wurden die üblichen Vorsichtsmafsregeln angewandt, die in den Arbeiten aus unserem Laboratorium des öfteren Erwähnung gefunden haben.

¹ Diese Zeitschr. 3, 115.

Bei der Analyse der Salze wurden Kupfer und Cäsium in derselben Probe bestimmt, das erstere als Sulfür, das letztere als normales Sulfat. Das Chlor wurde in einer getrennten Probe auf die übliche gewichtsanalytische Methode bestimmt.

Wasserfreies Cäsium-Kupferchlorid 2 : 1, Cs_2CuCl_4 .

Dieses Salz bildet prächtige, gelbe, orthorhombische Prismen, welche häufig eine Länge von mehreren Centimetern und eine Dicke von mehreren Millimetern erreichen. Die Krystalle waren häufig an einem Ende festgewachsen und parallel zu einander gruppiert, so daß sie flache Büschel bildeten. Ihre Bildung ging vor sich, wenn 50 g Cäsiumchlorid mit 5 bis 25 g Kupferchlorid zusammengebracht wurden. Das Salz läßt sich aus Wasser umkrystallisieren, wenn die Lösung so konzentriert genommen wird, daß sich schon beim Abkühlen Krystalle abscheiden. Aus verdünnteren Lösungen dagegen krystallisieren gewöhnlich ein oder auch beide wasserhaltigen Salze aus.

Die folgenden Analysen beziehen sich auf verschiedene Proben, welche unter ziemlich abweichenden Bedingungen gewonnen worden waren.

		Gefunden			Berechnet für Cs_2CuCl_4
Cs	—	56.33	56.14	56.18	56.42
Cu	13.52	13.45	13.47	13.48	13.46
Cl	30.07	29.99	30.04	30.03	30.12
		99.77	99.65	99.69	100.00

Wasserhaltiges Cäsium-Kupferchlorid 2 : 1, $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz ist blaugrün gefärbt und giebt, der Luft ausgesetzt, sein Wasser sehr schnell ab, wobei die Farbe in hellgelb umschlägt. Es ist ein gut krystallisiertes, durchsichtiges Salz, dessen Form aber infolge seiner Unbeständigkeit nicht festgestellt werden konnte. Es ist schwer darzustellen, wenigstens bei Sommertemperaturen, wie sie im Verlaufe dieser Untersuchung herrschten, so daß es nur gelegentlich beobachtet werden konnte.

Die Verbindung bildet sich bei der freiwilligen Verdunstung von Lösungen, welche nahezu die theoretisch erforderlichen Mengen von Cäsium- und Kupferchlorid enthielten.

Eine Probe, welche schnell zwischen Filtrierpapier abgepreßt wurde, ergab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Cäsium	51.28	52.40
Kupfer	12.53	12.50
Chlor	—	28.00
Wasser	7.20	7.10

Eine andere Probe, welche zu lange der Luft ausgesetzt worden war, gab 6.02 % Wasser; die entwässerte Verbindung gab folgende analytische Resultate:

	Gefunden	Berechnet
Cäsium	56.09	56.42
Kupfer	13.68	13.46

Cäsium-Kupferchlorid 3:2. $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Diese Verbindung wurde erhalten aus Lösungen, welche annähernd die theoretisch erforderlichen Mengen Cäsium- und Kupferchlorid enthielten. Sie bildet sich meist nur bei gewöhnlicher Temperatur, während, wenn die Lösung warm oder zu konzentriert ist, das eine oder beide wasserfreie Salze sich abscheiden. Das Salz krystallisiert in triklinen Krystallen, welche oft 1 oder 2 cm im Durchmesser haben. Die großen Krystalle sind tief braun gefärbt, kleinere Krystalle und Bruchteile erscheinen viel heller, während das Salz im gepulverten Zustande ausgesprochen gelb ist. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig, verliert jedoch, längere Zeit der Luft ausgesetzt, seinen Glanz. Bei 100° geht alles Wasser fort. Die folgenden Analysen beziehen sich auf Proben getrennter Darstellungen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Cäsium	—	49.36	48.96	49.23
Kupfer	15.68	15.90	15.74	15.67
Chlor	30.84	29.90	30.69	30.66
Wasser	4.22	4.38	4.38	4.44
		99.54	99.80	100.00

Cäsium-Kupferchlorid 1:1, CsCuCl_3 .

Die Bildung dieses Salzes vollzieht sich zwischen weiten Grenzen bis zu dem Punkte, wo die Lösung mit Kupferchlorid gesättigt ist. Es kann aus Wasser umkrystallisiert werden und bildet dünne hexagonale Prismen, welche in Pyramiden endigen. Die Farbe der Krystalle ist tief granatrot; dieselben erscheinen, mit Ausnahme der ganz dünnen Prismen, bei auffallendem Lichte schwarz. Die folgenden Analysen beziehen sich auf getrennt dargestellte Produkte:

	Gefunden			Berechnet für CsCuCl_3
Cäsium	43.67	—	43.58	43.89
Kupfer	21.16	21.17	21.06	20.96
Chlor	35.25	35.22	35.00	35.15
	100.08		99.64	100.00

Sheffield Scientific School, September 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. September 1893.