Über die Doppelchloride, Bromide und Jodide von Cäsium und Zink und von Cäsium und Magnesium.

Von

H. L. WELLS und G. F. CAMPBELL.¹

Die Cäsium-Quecksilber- und die Cäsium-Cadmiumhaloide sind in unserem Laboratorium bereits eingehend studiert worden, und es schien wünschenswert, die Untersuchung auf die Zink- und Magnesiumverbindungen auszudehnen und so das Studium der Cäsium-Doppelhaloide dieser Familie von zweiwertigen Metallen zu vervollständigen, soweit es sich auf die Chloride, Bromide und Jodide bezieht.

Wir haben folgende Salze erhalten:

Typus 3:1	Typus 2:1	Typus 1:1
Cs_3ZnCl_5	Cs_2ZnCl_4	?
Cs_3ZnBr_5	Cs_2ZnBr_4	?
Cs_3ZnJ_5	Cs_2ZnJ_4	?
—	—	$\text{CsMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
—	—	$\text{CsMgBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

In allen Fällen fand eine systematische und eingehende Untersuchung statt, und es ist bemerkenswert, daß, während Quecksilber sechs und Cadmium drei Typen von Cäsium-Doppelsalzen giebt, mit Zink zwei und mit Magnesium nur ein einziger Typus erhalten werden konnten. Es ist klar, daß die Mannigfaltigkeit dieser Doppelsalze mit dem Atomgewicht des zweiwertigen Metalles wächst. Die Existenz von Zinksalzen vom Typus 1:1 ist sehr wahrscheinlich, aber die betreffenden Produkte wurden nur aus extrem konzentrierten Zinkhaloidlösungen erhalten, deren sirupöse Natur eine genaue Analyse ausschloß.

Die bisher beschriebenen Doppelsalze von Zink und Magnesium mit Alkalimetallen, soweit wir dieselben in der Litteratur finden konnten, sind folgende:

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

Typus 3:1
 $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$

Typus 2:1
 $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$
 $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 K_2ZnCl_4
 $(\text{NH}_4)_2\text{ZnBr}_4$
 $(\text{NH}_4)_2\text{ZnJ}_4$
 $\text{Na}_2\text{ZnJ}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 K_2ZnJ_4
 K_2ZnF_4
 $(\text{NH}_4)_2\text{ZnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Typus 1:1
 $\text{NH}_4\text{ZnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 KZnJ_3
 $\text{NaZnJ}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
 NaZnF_3
 KZnF_3
 $\text{NH}_4\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 $\text{NaMgCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 $\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 $\text{NH}_4\text{MgBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 $\text{KMgBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 $\text{NH}_4\text{MgJ}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 $\text{KMgJ}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 NaMgF_3

Es giebt nur ein einziges Salz 3:1, welches unseren neuen Cäsiumverbindungen von diesem Typus entspricht. Dasselbe ist von MARIIGNAC beschrieben worden. Ferner sind einige Zinksalze vom Typus 1:1 bekannt; dabei ist bemerkenswert, daß Cäsium-Zinksalze von diesem Typus nicht in reinem Zustande erhalten werden konnten, obwohl frühere Versuche in unserem Laboratorium gezeigt haben, daß das Cäsium im allgemeinen weniger lösliche und beständigere Doppelhaloide bildet, als die anderen Alkalimetalle. Sämtliche früher beschriebenen Magnesiumsalze gehören zum Typus 1:1,¹ dem auch unsere Cäsiumsalze angehören, und krystallisieren, wie diese, mit 6 Mol. Wasser.

Das Cäsium-Magnesiumbromid bildet sich unter bedeutend enger begrenzten Bedingungen, als das Chlorid, während ein Jodid überhaupt nicht dargestellt werden konnte, da das Cäsiumjodid aus den sirupösen Lösungen von Magnesiumjodid unverändert auskrystallisierte. Dieses Verhalten war durchaus unerwartet im Hinblick auf die Thatsache, daß Ammonium- und Kaliumdoppeljodide bekannt sind; wir haben hier also den Fall, daß das Cäsium, im Widerspruch mit seiner gewöhnlichen Neigung zur Bildung von Doppelsalzen, sich anders verhält, wie die übrigen Alkalimetalle. Es ist möglich, daß größere Differenzen zwischen den Atomgewichten des Alkalimetalles und des weniger positiven Metalles ungünstig auf die Bildung von Doppelsalzen einwirken müssen; eine Gesetzmäßigkeit läßt sich hieraus jedoch erst dann ableiten, wenn mehr Thatsachen in dieser Richtung vorliegen.

¹ LERCH hat gezeigt (*Journ. pr. Chem.* [2] 28, 338), daß die Salze $2\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ von LÖWIG nicht existieren.

Die Bildung der Cäsium-Magnesiumsalze geht mit wachsender Leichtigkeit vor sich vom Jodid zum Chlorid. Eine derartige Steigerung in der Mannigfaltigkeit der Salze, wie in der Leichtigkeit ihrer Darstellung hat sich in einer Anzahl von Doppelsalzreihen, welche in unserem Laboratorium studiert worden sind, herausgestellt, und die wohlbekannte Neigung der Fluoride, Doppelsalze zu bilden, zeigt, daß die besprochene Steigerung sich vermutlich auch auf diese Verbindungen ausdehnt.

**3 : 1 Cäsium-Zinkchlorid, Bromid und Jodid Cs_3ZnCl_5 ,
 Cs_3ZnBr_5 und Cs_3ZnJ_5 .**

Diese drei Salze krystallisieren in farblosen Prismen von offenbar monoklinem Habitus. Sie entstehen durch Lösung der Bestandteile in den berechneten Mengen, mit der Einschränkung, daß beim Jodid das für das Salz 3 : 1 berechnete Verhältnis die Verbindung vom Typus 2 : 1 liefert, falls die Lösung zu verdünnt ist.

Die obigen Salze bilden sich bei successiver Steigerung der relativen Mengen Cäsiumhaloid fortgesetzt, bis letzteres auskrystallisiert, ein Beweis, daß Doppelsalze mit höherem Cäsiumgehalt nicht existieren. Die Grenzen, zwischen denen sich die Bildung des Jodids vollzieht, sind bedeutend weiter, als bei den anderen beiden Salzen; die Krystalle sind auch gewöhnlich größer ausgebildet. Alle Salze erfordern zu ihrer Darstellung konzentrierte Cäsiumhaloidlösungen, besonders das Chlorid ist schwierig in für die Analyse genügender Menge zu erhalten, obwohl 1—200 g Cäsiumsalz angewandt wurden. Die folgenden Analysen beziehen sich auf Proben getrennter Darstellungen.

	Gefunden:		Berechnet für Cs_3ZnCl_5 :	
Cäsium	62.46	—	62.20	
Zink	10.08	9.80	10.13	
Chlor	27.43	27.34	27.67	
	Gefunden:		Berechnet für Cs_3ZnBr_5 :	
Cäsium	47.12	—	46.18	
Zink	7.32	7.54	7.52	
Brom	45.91	46.54	45.85	46.30
	Gefunden:		Berechnet für Cs_3ZnJ_5 :	
Cäsium	36.54	36.20	36.08	36.30
Zink	5.77	5.95	5.74	5.92
Jod	56.89	57.16	—	57.78

**2 : 1 Cäsium-Zinkchlorid, Bromid und Jodid, Cs_2ZnCl_4 ,
 Cs_2ZnBr_4 und Cs_2ZnJ_4 .**

Diese Salze bilden farblose Tafeln, die in der Größe abnehmen vom Jodid zum Chlorid. Sie entstehen sämtlich sofort, wenn größere

Mengen Zinkhaloid angewandt werden, als zur Bildung der Verbindungen 3:1 erforderlich ist, und lassen sich aus Wasser unverändert umkrystallisieren. Die Bildung vollzieht sich innerhalb weiter Grenzen, wenn ein Überschufs von Zinkhaloid zugegeben ist, bis die Lösungen sirupös werden. In außerordentlich konzentrierten, sirupösen Lösungen wurden Krystalle von abweichendem Aussehen beobachtet, jedoch ließen sich, was im Hinblick auf die Natur dieser Lösungen verständlich ist, zufriedenstellende Analysen dieser Produkte nicht ausführen. Es ist wahrscheinlich, daß in derselben die Salze 1:1 vorlagen, analog den Cadmiumsalzen desselben Typus.

Die folgenden Analysen beziehen sich auf Proben verschiedener Darstellungen.

	Gefunden:		Berechnet für Cs_2ZnCl_4 :
Cäsium	55.97	56.09	56.26
Zink	13.49	13.87	13.72
Chlor	29.89	29.97	30.02
	Gefunden:		Berechnet für Cs_2ZnBr_4 :
Cäsium	40.68	—	40.86
Zink	9.53	9.72	9.98
Brom	49.30	49.17	49.16
	Gefunden:		Berechnet für Cs_2ZnJ_4 :
Cäsium	31.49	31.55	31.70
Zink	7.61	7.82	7.75
Jod	60.43	—	60.55

Cäsium-Magnesiumchlorid und Bromid, $\text{CsMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
und $\text{CsMgBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Diese Salze bilden farblose, rektanguläre Tafeln oder flache Prismen von häufig streifigem Aussehen. Eine eingehende Untersuchung gab keine Anhaltspunkte für die Existenz von Salzen anderer Typen. Das Chlorid bildet sich innerhalb weit begrenzter Bedingungen, das Bromid in engeren Grenzen, während ein Doppeljodid überhaupt nicht dargestellt werden konnte.

Die folgenden Analysen beziehen sich auf verschiedene Proben:

	Gefunden:			Berechnet für $\text{CsMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Cäsium	37.14	—	35.66	35.77
Magnesium	6.80	—	—	6.83
Chlor	29.84	30.13	29.70	29.55
Wasser	—	30.93	—	—
	Gefunden:			Berechnet für $\text{CsMgBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:
Cäsium	27.23	27.67	—	26.32
Magnesium	4.96	4.50	5.07	4.81
Brom	48.93	48.65	—	47.51
Wasser	18.32	—	22.33	21.37

Zum Schluß soll bemerkt werden, daß Herr Dr. H. L. WHEELER in unserem Laboratorium versucht hat, ein Cäsium-Beryllium-Doppelchlorid darzustellen. Er fand, daß die einfachen Salze aus hinreichend konzentrierten Lösungen nebeneinander auskrystallisieren; Anhaltspunkte für die Existenz irgend welcher Doppelsalze wurden nicht gewonnen, auch nicht bei ganz niedrigen Temperaturen. Daraus geht hervor, daß das Beryllium dem bereits früher ausgesprochenen Gesetze folgt, daß in der Gruppe der zweiwertigen Metalle Be, Mg, Zn, Cd, Hg die Neigung zur Doppelsalzbildung mit den Atomgewichten wächst.

Sheffield, Scientific School. New Haven, Conn., August 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. September 1893.