XVIII. Beiträge zur Kenntniss der Quecksilberhalogenide.

Von

J. S. van Nest in München¹⁾.

(Mit 10 Textfiguren.)

Über die Isomorphie der drei, unter gewöhnlichen Umständen verschieden krystallisierenden Dihalogenide des Quecksilbers fehlt bisher eine umfassende, systematische Untersuchung. Oppenheim²⁾ hat eine Mischung von der Zusammensetzung $HgBrJ$ dargestellt, welche von Groth³⁾ isomorph mit dem reinen Bromid gefunden wurde; Luczizky⁴⁾ hat ebenfalls Mischungen dargestellt, $2HgBr_2.HgJ_2$ und $5HgBr_2.2HgJ_2$ und als isomorph mit dem Bromid bestimmt.

Um vollständigere Resultate zu erhalten, ließ der Verf. Lösungen von $HgCl_2$ und $HgBr_2$ in Wasser und Aethylalkohol, ferner von $HgBr_2$ und HgJ_2 in Methylalkohol mit stufenweise geändertem Gehalte an den beiden Halogeniden langsam durch Verdunsten auskrystallisieren. Durch das »Kriechen«, zumal der alkoholischen Lösungen, gingen dabei allerdings große Substanzmengen für die Bildung meßbarer Krystalle verloren und die Zusammensetzung der Lösung konnte durch die Ausblühungen an und über dem Rande der Krystallisierschalen gegen die anfängliche geändert werden; daher wurden die jeweils gemessenen Krystalle analysiert und speciell die Halogene bestimmt, da die Quecksilberbestimmung allein zu ungenau erschien. Zum besseren Vergleiche wurden auch die drei reinen Halogenide nochmals krystallisiert.

Die Messungsergebnisse sind folgende: Mit dem rhombischen Mercurichlorid, Modification I, isomorph sind Mischungen mit Bromid bis zu einem

1) Auszug aus der Doctordissertation München 1909.

2) Oppenheim, Ber. d. d. chem. Ges. 1869, 2, 571.

3) Groth, ebenda und Chem. Kryst. 1906, 1, 217.

4) Luczizky in Groths Chem. Kryst. 1906, 1, 218.

Gehalte von ca. $43\frac{1}{2}\%$ $HgCl_2$ und $56\frac{1}{2}\%$ $HgBr_2$. Es sind das vorwiegend prismatische Krystalle von $m\{110\}$ mit schmalem $b\{010\}$, an den Enden immer vorherrschend $c\{004\}$, ferner $o\{111\}$ und $s\{204\}$ (Fig. 1—3). Nach $q\{041\}$ ist eine faserige, jedoch deutliche Spaltbarkeit vorhanden; die

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Ebene der optischen Axen ist $\{100\}$. Dann ergab sich in der Mischungsreihe eine Lücke; bei einer Zusammensetzung von ca. 39% $HgCl_2$ — 24% $HgCl_2$ erscheinen Krystalle einer neuen rhombischen Modification; sie sind prismatisch nach einem Brachydoma $u\{012\}$ mit schmalem $b\{010\}$, an den Enden $r\{104\}$ (Fig. 4). Außer der auch hier faserigen Spaltbarkeit nach $q\{041\}$ ist eine weitere deutliche nach $a\{100\}$ vorhanden, welche gerade die sonst der Modification I ähnlichen Krystalle besonders als eigene Formart charakterisiert. Die Ebene der optischen Axen ist gleichfalls $a\{100\}$. Nach einer abermaligen Lücke beginnen bei einer Zusammensetzung von ca. 10% $HgCl_2$ und 90% $HgBr_2$ rhombische Krystalle der

Fig. 4.

Fig. 5.

Modification II, als deren Endglied das reine Bromid erscheint. Es sind einfache rhombische Täfelchen von $c\{004\}$, begrenzt von $m\{110\}$ (Fig. 5) mit höchst vollkommener Spaltbarkeit nach c .

Die zwischen den Lücken liegende »intermediäre Modification« wird als Krystallform eines Doppelsalzes $HgCl_2 \cdot 2HgBr_2$ aufgefaßt, da sich die procentische Zusammensetzung der für diese Verbindung berechneten sehr nähert. Die isomorphe Aufnahme von $HgCl_2$ bzw. $HgBr_2$ erklärt ihre nicht absolut constante Zusammensetzung.

Übersicht der kristallographischen Eigenschaften der Mischungen von HgCl_2 und HgBr_2 .

Nr.	Gew.- o/o HgCl_2	Gew.- o/o HgBr_2	$m : n$ (110):(110)	$q : c$ (014):(004)	$a : b : c$	Krystallhabitus	Spalt- barkeit ebene	Axen- $\text{HgCl}_2 : \text{HgBr}_2$ wo $\text{HgCl}_2 = 1$	Sp. Gew. 200	Schmelz- temp.	Mod.
HgCl_2	100,00	—	710 531 $\frac{1}{2}$	460 56'	0,7254 : 1 : 1,0697	Langprismatisch nach m	(011)	(100)	5,454	2650	I.
14.	91,97	8,03	71 44	46 55	0,72299 : 1 : 1,0824	Kurzprism. nach m , Fig. 4	(011)	(100)	1 : 0,0657	2370	
13.	75,94	14,09	71 24	46 45 $\frac{1}{2}$	0,71902 : 1 : 1,0374	—	(011)	(100)	1 : 0,238	2340	
42.	74,69	25,31	71 6	47 3	0,71461 : 1 : 1,0617	Langprism. n. m , Fig. 2	(011)	(100)	1 : 0,255	2330	
41.	74,24	25,76	71 0	46 45	0,71329 : 1 : 1,0634	—	(011)	(100)	1 : 0,262	2330	I.
10.	73,09	26,90	70 49	46 32 $\frac{1}{2}$	0,71088 : 1 : 1,0666	Langprism. nach m , Fig. 3	(011)	(100)	1 : 0,283	2280	
9.	71,66	28,44	71 2	46 44	0,71378 : 1 : 1,0844	—	(011)	(100)	1 : 0,298	2280	
8.	60,94	39,09	70 48	47 25	0,71066 : 1 : 1,088	—	(011)	(100)	1 : 0,483	2200	
7.	52,03	47,97	70 46	46 41	0,71022 : 1 : 1,0605	—	(011)	(100)	1 : 0,698	2190	Inter- me- diäre
6.	43,77	56,23	70 31	46 18 $\frac{1}{2}$	0,70678 : 1 : 1,0464	—	(011)	(100)	1 : 0,968	2190	
5.	28,72	71,28	*64 16	45 41	0,62844 : 1 : 1,0242	Langprism. nach u , Fig. 4	(011)	(100)	1 : 1,869	2140	
4.	27,59	72,41	*64 50	45 52	0,6350 : 1 : 1,0308	—	(011)	(100)	1 : 1,97	2130	
3.	23,89	76,11	*64 44	45 49	0,62808 : 1 : 1,0289	—	(011)	(100)	1 : 2,39	2120	II.
2.	9,12	90,87	69 17	—	0,69093 : 1 : ?	Tafelig nach c , Fig. 5	(004)	(004)	1 : 7,5	2190	
1.	6,89	93,11	68 41	—	0,68322 : 1 : ?	—	(004)	(004)	1 : 10,17	2190	
HgBr_2	—	100,00	68 38	—	0,6826 : 1 : 1,7953	Tafelig nach c , aber flächenreicher	(004)	(004)	—	2220	

*) Berechnet.

Die Messungen derselben ergaben:

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 64^{\circ} 16'$		—
$u : u = (012) : (0\bar{1}2)$	—	$*54^{\circ} 14'$
$r : r = (101) : (10\bar{1})$	63 45	63 3
$u : r = (012) : (101)$	—	$*62^{\circ} 40\frac{1}{2}'$
$u : b = (012) : (010)$	62 53	62 44

Spröde. Spaltbarkeit nach $q\{011\}$ ziemlich deutlich, aber faserig, nach $a\{100\}$ deutlich.

Ebene der optischen Axen $\{100\}$.

Die Tabelle auf S. 265 enthält die Übersicht über die krystallographischen Verhältnisse dieser Gruppe.

Die Mischungen von Mercuribromid und -jodid ergeben eine ununterbrochene Reihe bis ca. 97% HgJ_2 von gelben Krystallen der Modification II. Es sind ebenfalls wieder einfache Täfelchen von $c\{001\}$ und $m\{110\}$ wie Fig. 5. Höchst vollkommen spaltbar nach $c\{001\}$, deutlich nach m . Erst bei einem Gehalte von weniger als 3% $HgBr_2$ erscheinen nur rote tetragonale Krystalle der Modification III, deren Endglied das rote HgJ_2 ist. Als Beimengung, neben den gelben Krystallen, treten jedoch rote tetragonale schon bei einem Mischungsverhältnisse von ca. 50% HgJ_2 auf.

Als rote Mischung mit viel Jodid und wenig Bromid sind mit größter Wahrscheinlichkeit auch die Krystalle Oppenheims zu betrachten, die er neben den gelben als $HgBrJ$ beschriebenen aus Acetonlösung erhalten hatte, und deren geringer Bromgehalt mangels einer genügend scharfen qualitativen Analysenmethode leicht übersehen werden konnte. Von Groth¹⁾ werden sie angegeben als »wahrscheinlich tetragonal anomal, aber nur

Fig. 6.

Fig. 7.

stellenweise einaxig, größtenteils zweiaxig ($2E$ bis zu 30°) und zeigen vielfach die Erscheinung über einander geschichteter zweiaxiger Lamellen mit senkrecht gekreuzten Axenebenen«. Verf. hat nun an einer seiner Mischungen quantitativ 2,87 $HgBr_2$ bestimmt; die Krystalle zeigen Habitus und

1) Groth, Chem. Kryst. 1906, 1, 249.

Übersicht der kristallographischen Eigenschaften der Mischungen von HgBr_2 und HgJ_2 .

Nr.	Gew.-% HgBr_2	Gew.-% HgJ_2	$m : m$ (444):(40)	$a : b : c$	Krystalhabitus	Spalt- barkeit	Äxen- ebene	$\text{HgBr}_2 : \text{HgJ}_2$ wo $\text{HgBr}_2 = 1$	Sp. Gew. 20°	Schmelz- temp.	Mod.
HgBr_2	100,00	—	68° 38'	0,6826 : 1 : 1,7853	Tafelig nach <i>c</i>	(004) (440)	(004)	—	6,064	2920	
XV.	90,02	9,97	68 18	0,67833 : 1	- - - Fig. 5	(004) (440)	(004)	1 : 0,0878	—	2050	
XIV.	84,13	18,86	68 7	0,67577 : 1	- - -	(004) (440)	(004)	1 : 0,1843	—	2050	
XIII.	80,79	19,20	68 0	0,67434 : 1	- - -	(004) (440)	(004)	1 : 0,1884	6,092	—	
XII.	76,34	23,66	67 49	0,67197 : 1	- - -	(004) (440)	(004)	1 : 0,245	6,232	2070	
XI.	66,85	33,15	67 34	0,66902 : 1	- - -	(004) (440)	(004)	1 : 0,393	6,165	2050	
X.	58,95	41,05	67 18	0,66566 : 1	- - -	(004) (440)	(004)	1 : 0,522	6,159	2050	
IX.	48,30	51,70	66 20	—	- - -	(004) (440)	(004)	1 : 0,848	6,179	2070	
VIII.	38,61	61,39	66 40½	0,6577 : 1	- - -	(004) (440)	(004)	1 : 1,26	—	—	
VII.	32,58	67,42	66 40	0,6577 : 1	- - -	(004) (440)	(004)	1 : 1,64	—	—	
VI.	30,03	69,97	65 28	0,6428 : 1	- - -	(004) (440)	(004)	1 : 1,847	6,283	2100	
V.	29,29	70,71	65 24	0,6419 : 1	- - -	(004) (440)	(004)	1 : 1,943	6,341	2130	
IV.	23,42	76,58	64 36	0,63217 : 1	- - -	(004) (440)	(004)	1 : 2,592	—	2120	
III.	22,35	77,65	64 24	0,6297 : 1	- - -	(004) (440)	(004)	1 : 2,755	—	2140	
II.	19,94	80,09	63 47	—	- - -	(004) (440)	(004)	1 : 3,189	—	2150	
I.	3,75	96,25	65 37½	—	- - -	(004) (440)	(004)	1 : 20,43	—	—	
HgJ_2 gelb	—	100,00	64 40½	0,62688 : 1 : 1,7893	Tafelig nach <i>c</i> , mit Bi- pyramiden, Fig. 8	(004)	(004)?	—	6,303	2450	
Rot. Mischung	2,87	97,12	—	1 : 1 : 2,009	Hexaedr. durch <i>a u. c</i> , Fig. 6	(004)	(444) (004)	1 : 26,83	6,259	2430	
HgJ_2 rot	—	100,00	—	1 : 1 : 2,008	Hexaedrisch durch <i>a u. c</i>	(004)	(444) (004)	—	6,2939	—	

1) Mikroskopische Messungen.

Winkel des roten Jodids mit nur minimalen Abweichungen von tetragonaler Symmetrie (Fig. 6 auf S. 266); an Spaltungsblättchen fand er genau dieselben optischen Verhältnisse wie Groth an den Krystallen von Oppenheim (s. Fig. 7 auf S. 266), so daß an der Identität kaum gezweifelt werden kann. Der geringe Bromgehalt bringt also eine geometrisch fast nicht mehr erkennbare Störung in der Krystallform hervor, verrät sich aber durch die optische Anomalie.

Die Zusammenstellung der krystallographischen Verhältnisse dieser Reihe gibt die Tabelle auf S. 267 wieder.

Da die Messung des gelben Mercurijodids von speciellem Interesse ist, sei sie hier noch besonders mitgeteilt. Zur Darstellung schloß der Verf. rotes Jodid in ein evacuirtes Glasrohr von ca. 2 cm Durchmesser ein und brachte dieses in ein etwas weiteres, außen mit einer Nickelindrahtspirale und dann mit dicken Asbestlagen umwickeltes, am einen Ende offenes Glasrohr. Mit einem elektrischen Strome von 0,15—0,2 Ampère konnte das Innere des Rohres auf 200°—250° erwärmt werden. Das rote Jodid sublimierte dann nach dem am offenen Ende des Heizrohres gelegenen Teile

Fig. 8.

des Innenrohres, wo es bei einer Dauer des Versuches von einigen Stunden in Kryställchen bis 2 mm Größe der gelben Modification erschien. Beim Abkühlen und Öffnen des Rohres wandelten sich die gelben

Krystalle allerdings wieder in die rote Modification um; dünnere Plättchen rollten sich dabei stark ein; die dickeren jedoch gaben für die Messung noch brauchbare Individuen von Paramorphosen der roten Jodidmodification nach der gelben. Sie sind

Rhombisch bipyramidal. $a : b : c = 0,6269 : 1 : 1,7893$.

Den Habitus zeigt Fig. 8. Andere Flächen als $c\{001\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$ und $x\{112\}$ wurden nicht beobachtet. Die Flächen geben leidliche Reflexe; gelegentlich beobachtet man eine schwache Aufbiegung in der Richtung der längeren Diagonale von c , wodurch der Winkel von $(110):(1\bar{1}0)$ etwas größer wird, als unten angegeben oder auch Verbiegungen, die an den Pyramidenwinkeln eine scheinbar schwach monokline Symmetrie hervorrufen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*64^{\circ}40\frac{1}{2}'$
$o : c = (111):(001)$	—	$*73^{\circ}28\frac{1}{2}'$
$x : c = (112):(001)$	$59^{\circ}48'$	$60^{\circ}4'$

Die Krystalle sind ziemlich vollkommen spaltbar nach c , und die Spaltungsblättchen zeigen das normale Axenbild einaxiger Krystalle. Die krystallographische c -Axe bleibt also in beiden Modificationen parallel sich selbst.

Die Übereinstimmung mit den Messungen Luczizkys an den Bromid-Jodidmischungen ist nur eine sehr mangelhafte. Der Grund dafür ist darin zu suchen, daß Luczizky nur Quecksilberbestimmungen gemacht und daraus die Zusammensetzung der von ihm gemessenen Verbindungen berechnet hat. Die Quecksilberbestimmung ist aber gerade bei jodhaltigen Körpern schwierig, und verhältnismäßig kleine Fehler ergeben bedeutende Abweichungen in der Zusammensetzung.

Kurz zusammengefaßt ergeben die Messungen für die Isomorphieverhältnisse der Mercuridihalogenide folgendes: Das Mercurichlorid ist dimorph; erstens rhombisch in der Modification I des reinen Salzes; zweitens auch rhombisch, aber in der Modification II des reinen Bromids, und dabei nur in Mischung mit diesem auftretend; die Mischungsreihe ist lückenhaft und enthält nochmals rhombische, vermutlich einem Doppelsalze angehörnde Krystalle. Das Mercuribromid ist trimorph; es bildet erstens Mischkrystalle

Fig. 9.

mit dem Chlorid in dessen eigentümlich rhombischer Form (Modification I); zweitens die rhombischen Krystalle der reinen Verbindung (Modification II). Drittens tetragonale Mischkrystalle in Mischung mit dem roten tetragonalen Jodid (Modification III). Nimmt man noch eine beschränkte Mischbarkeit

des Chlorids und Bromids mit den Krystallen der »intermediären« Modification an, so würden jene beiden Salze noch je eine Modification mehr besitzen. Das Jodid endlich ist dimorph; es erscheint erstens in der gelben rhombischen Modification sowohl in isomorpher Mischung mit dem Bromid als auch in reinen, aber bei gewöhnlicher Temperatur labilen gelben Krystallen. Zweitens tritt es in der normalen roten, tetragonalen Modification auf.

Ein graphisches Schema dieser Verhältnisse mit Angabe der zugehörigen Schmelzpunkte der reinen Verbindungen und Mischungen enthält Fig. 9 auf S. 269.

Zur weiteren Charakterisierung der von ihm studierten Verbindungen bestimmt Verf. soweit es ihm möglich war, die Schmelztemperaturen, spezifischen Gewichte und Umwandlungspunkte der Mercurihalogenide und ihrer Mischungen. Die Bestimmung der Schmelzpunkte ist bei der Sublimierbarkeit der Quecksilberverbindungen sehr unsicher und auch die Angaben des Verfs. nur innerhalb $\pm 5^{\circ}$ sicher; doch lassen sich die Resultate in den oben angegebenen Curven vereinigen. Charakteristisch ist, daß die Schmelzpunkte der »intermediären« Modification außerhalb des normalen Curvenzuges liegen.

Die Dichtebestimmungen führte der Verf. mit dem Muthmannschen Pyknometer mit Nitrobenzol oder Petroleum als Füllflüssigkeit aus. Die Resultate sind schon in den Tabellen auf S. 265 und 267 angeführt. Das spezifische Gewicht des gelben Jodids wurde nach der Mischungsregel von Retgers aus Bromid-Jodidkrystallen berechnet und zu 6,303 gefunden.

Eine zweite Bestimmung gründete der Verf. auf die Messung der Volumensänderung einer gewogenen Menge roten Jodids im Dilatometer. Aus dieser und dem bekannten spezifischen Gewichte des roten Jodids läßt sich die Dichte des gelben leicht berechnen. Da die durch die Umwandlung bewirkte Volumensänderung am Umwandlungspunkte, also bei 128° , gemessen wurde, das spezifische Gewicht des roten Jodids aber bei 20° (6,2937), so haftet dem für gelbes Jodid gefundenen Werte ein kleiner Fehler an, da die hier vorausgesetzte Annahme, daß das spezifische Gewicht des gelben Jodids um den gleichen Betrag wie das rote bei der Abkühlung von 126° bis auf 0° zunimmt, in Wirklichkeit kaum zutreffend sein dürfte. Immerhin ist der gefundene Wert 6,282 vertrauenswürdiger als der aus den Mischungen berechnete 6,303, und schließt sich auch am besten den Messungen Rodwells¹⁾ an.

Die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen ergab nur für die roten Jodid-Bromidmischungen ein positives Resultat. Dagegen gelang es nicht, weder durch Beobachtung im Erhitzungsmikroskope, noch mit dem

1) Rodwell, Phil. Trans. 1882, **173**, 1144.

Dilatometer, bei den Chlorid-Bromidmischungen irgend eine Umwandlung von Modification I in II oder umgekehrt zu beobachten. Ebenso konnten durch starkes Abkühlen mit festem Kohlendioxyd die gelben Bromid-Jodidkrystalle nicht in rote übergeführt werden. Die sehr bromarmen Jodidmischungen zeigen aber deutlich eine tiefere Umwandlungstemperatur als das reine Jodid, dessen Umwandlungspunkt dilatometrisch zu 127° – 128° gefunden wurde.

In einem Anhang beschreibt der Verf. seine Versuche zur künstlichen Darstellung von Oxychloriden des zweiwertigen Quecksilbers. Er wollte durch deren Vergleichung mit den natürlichen deren kristallographische Natur genauer feststellen. Der Zweck seiner Arbeit wurde jedoch durch eine Mitteilung von Hillebrand und Schaller¹⁾ über Quecksilberminerale aus Terlingua insofern vereitelt, als diese Autoren für den Kleinitt die Zusammensetzung einer Quecksilber-Ammoniumverbindung mit Chlor und Schwefelsäure, für Terlinguait die eines Oxydchlorids von ein- und zweiwertigem Quecksilber nachwiesen; ein Vergleich dieser Mineralien mit künstlichen Mercurioxychloriden war also gegenstandslos geworden. Doch teilt der Verf. seine Beobachtungen kurz mit.

Ein Trimercuridioxychlorid $HgCl_2 \cdot 2HgO$ erhielt er ähnlich wie Arctowski²⁾ bei ca. 48stündigem Eintauchen eines eben geschliffenen Marmorstückes in 5%ige Mercurichloridlösung; der Marmor hatte sich hierbei mit kleinen, schwarzen, metallglänzenden Kryställchen überzogen; sie waren leicht löslich in Säuren und gaben mit Ammoniak einen rein weißen Niederschlag, ein Beweis für die Abwesenheit einwertigen Quecksilbers. Die Analyse ergab 84,56, 84,53, 85,39% Hg , 10,28, 10,10% Cl , berechnet 85,38% Hg , 10,07% Cl .

Krystallform: Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1,9782 : 1 : 1,0452; \quad \beta = 125^{\circ} 57'.$$

Prismatische Krystalle von $m\{110\}$, schmal $n\{210\}$, $b\{010\}$, an den Enden $c\{001\}$, $x\{\bar{2}11\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*63° 58'
$m : n = (110) : (210)$	19° 8'	19 11
$c : x = (001) : (\bar{2}11)$	—	*72 29
$c : m = (001) : (110)$	—	*74 53
$x : m = (\bar{2}11) : (110)$	68 10½	68 4
$x : n = (\bar{2}11) : (210)$	40 1	40 14

1) W. E. Hillebrand und W. T. Schaller, Journ. Am. Chem. Soc. 1907, 29 [8], 1180. 2) H. Arctowski, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, 9, 178.

Fig. 10.

Eine Substanz der gleichen Zusammensetzung wurde schon von Blaas¹⁾ gemessen und gleichfalls als monoklin prismatisch gefunden. Doch läßt sich zwischen den beiden Messungen keine Übereinstimmung, weder in den Winkeln noch in der Ausbildung der Krystalle feststellen, so daß anscheinend das Trimercuridioxychlorid in zwei verschiedenen monoklin prismatischen Modificationen auftritt.

Ferner stellte der Verf. noch das Tetramercuritrioxychlorid $HgCl_2 \cdot 3HgO$ und das Pentamercuritetraoxychlorid $HgCl_2 \cdot 4HgO$ dar. Doch konnte er an den nur in kleinen krystallinischen Blättchen auftretenden Substanzen keine näheren krystallographischen Bestimmungen ausführen.

---

¹⁾ Blaas, Tscherm. min. u. petr. Mitt. 1879, **2**, 177. Ausz. diese Zeitschr. **5**, 283. — Groth, Chem. Kryst. 1906, **1**, 292.