

Über die Cäsium-Mercuri-Halogenide.

Von

H. L. WELLS.¹

Es darf erwartet werden, daß vollständigere Reihen von Doppel-Halogeniden mit Cäsium als mit anderen Alkali-Metallen darstellbar sind, da jenes als das äußerste Glied der Kalium-Gruppe das elektro-positivste der bekannten Elemente ist, und da Cäsium-Doppelsalze im allgemeinen schwerer löslich sind, als die entsprechenden Verbindungen anderer Alkali-Metalle. Ein gründliches Studium solcher Salze erscheint daher schon deshalb erwünscht, weil bis jetzt wenig Arbeiten in dieser Richtung ausgeführt wurden; das ist der Grund, warum vorliegende Untersuchung der Cäsium-Mercuri-Chloride, -Bromide und -Jodide unternommen worden ist.

Im folgenden gebe ich eine möglichst vollständige Zusammenstellung der früher beschriebenen Mercuri-Doppel-Halogenide mit Alkali-Metallen und Ammonium, d. h. soviel ich deren in der Literatur auffinden konnte:

Na_2HgCl_4	NH_4HgCl_3	RbHg_2Cl_5
Rb_2HgCl_4	RbHgCl_3	$\text{KHg}_2\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Cs_2HgCl_4	KHgBr_3	
$(\text{NH}_4)_2\text{HgBr}_4$	$\text{NH}_4\text{Hg}(\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$	
K_2HgBr_4	$\text{KHgCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Hg}_3\text{Cl}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Na_2HgJ_4	$\text{KHgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
K_2HgJ_4	$\text{NaHg}(\text{Cl}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$	
$(\text{NH}_4)_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{HgJ}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Hg}_9\text{Cl}_{20}$
$\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{KHgJ}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Rb}_2\text{HgCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
$(\text{NH}_4)_2\text{HgJ}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		

Die größere Zahl dieser Verbindungen läßt sich nach zwei Typen, ohne, oder mit wechselndem Krystallwasser-Gehalt, anordnen. Dann finden sich noch zwei Salze nach einem dritten Typus, während die zwei übrigen, mehr komplizierten Körper allein stehen. Die beiden letzten beschrieb HOLMES.²

Es wurde versucht, womöglich alle Cäsium-Mercuri-Halogenide darzustellen, aber es kann nicht behauptet werden, das dem wirklich

¹ Ins Deutsche übertragen von F. W. SCHMIDT.

² *Chem. News.* 5, 351.

so ist, indem negative Resultate kein abschließendes Urteil zulassen. Es wird nicht notwendig sein, auch die erfolglosen Experimente, welche Mischungen oder zweifelhafte Produkte zu Tage förderten, auseinanderzusetzen. Es mag genügen, wenn ich sage, daß nach neuen Doppel-Halogeniden wiederholt und in jeder Richtung gesucht wurde, und daß jeder Hinweis auf ein unbekanntes Salz verfolgt wurde, bis ein homogenes Produkt erhalten und analysiert war.

In der folgenden Tabelle sind die noch zu beschreibenden Salze verzeichnet; eines derselben, Cs_2HgCl_4 , hat bereits GODEFFROY¹ dargestellt.

I.	II.	III.
Cs_8HgCl_5	Cs_2HgCl_4	CsHgCl_3^2
Cs_8HgBr_5	Cs_2HgBr_4	CsHgBr_3^2
Cs_8HgJ_5	Cs_2HgJ_4	CsHgJ_3
$\text{Cs}_8\text{HgCl}_3\text{Br}_2$	$\text{Cs}_2\text{HgCl}_2\text{Br}_2$	CsHgClBr_2^2
$\text{Cs}_8\text{HgBr}_3\text{J}_2$	$\text{Cs}_2\text{HgBr}_2\text{J}_2$	CsHgBrJ_2
	$\text{Cs}_2\text{HgCl}_2\text{I}_2$	
IV.	V.	IV.
	CsHg_2Cl_5	$\text{CsHg}_5\text{Cl}_{11}$
	CsHg_2Br_5	
$\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{J}_8$	CsHg_2J_5	
	$\text{CsHg}_2\text{ClBr}_4$	$\text{CsHg}_5\text{ClBr}_{10}$

Diese Salze bestätigen die Zusammensetzung aller bisher bekannten Alkali-Mercuri-Halogenide, wie sie in der vorhergehenden Tabelle verzeichnet sind, mit Ausnahme der einen Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}_9\text{Cl}_{20}$. Es besteht jedoch sehr große Wahrscheinlichkeit, daß die richtige Formel $\text{NH}_4\text{Hg}_5\text{Cl}_{11}$ ist, denn HOLMES erhielt bei seinen Ammoniumbestimmungen Zahlen, welche etwas niedriger, als die Theorie erfordert, ausfielen; außerdem wird es wohl kaum möglich sein, durch die Analyse zwischen beiden Formeln zu entscheiden, wie aus der folgenden Berechnung hervorgeht:

	Berechnet für $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}_9\text{Cl}_{20}$.	Berechnet für $\text{NH}_4\text{Hg}_5\text{Cl}_{11}$.	Differenz
Quecksilber	70.70	71.00	0.30
Ammonium	1.41	1.27	0.14

Die Differenzen zwischen den Zahlen für Quecksilber und Cäsium in den korrespondierenden Formeln betragen 0.80 und 0.85, so daß augenscheinlich die Cäsium-Verbindung ein weit besseres Mittel darbietet, die Zusammensetzung des Salzes zu bestimmen.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 8, 9.

² Diese Verbindungen sind dimorph.

Der erste Typus, Cs_3HgCl_5 , ist neu. Diese Verbindungen sind auch schon deshalb interessant, weil sie Ausnahmen bilden von REMSENS Gesetz¹ über die Zusammensetzung der Doppel-Halogenide.

Das Salz $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{J}_8$ bildet, obgleich es unter den Cäsiumverbindungen allein steht, doch einen sehr gut charakterisierten Körper, und es gehört das von HOLMES dargestellte Salz $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}_3\text{Cl}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zu demselben Typus.

Die Resultate der Arbeit über die Cäsium-Mercurisalze bestätigen also die Erwartungen über den Wert des Cäsiums als Mittel zum Studium von Alkali-Doppel-Halogeniden, indem alle früher gefundenen Typen auch bei diesem Metall erhalten werden konnten und ein neuer Typus entdeckt wurde, was ohne die Cäsium-Verbindung wohl nicht möglich gewesen wäre.

Darstellungsmethoden.

Die Verbindungen wurden dargestellt durch Auflösen von Mercuri-Halogeniden in heißen Lösungen von Cäsium-Halogeniden und Abkühlen bis zur Krystallisation, oder, wie in einigen Fällen, durch Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur. Die relative Menge der zwei Halogenide, sowie die Konzentration haben beide einen wichtigen Einfluss auf das schliesslich sich ergebende Salz. In den meisten Fällen entspricht Verdünnen mit Wasser einem Zusatz von Quecksilbersalz, während Konzentrieren denselben Effekt, wie das Zufügen von Cäsium-Halogenid, hervorbringt. Es wurde beobachtet, dass, für den Fall aus einer Lösung beim Abkühlen mehr als ein Salz sich abscheidet, die Verbindungen mit mehr Quecksilber-Halogenid sich zuerst bilden. Dies zeigt, dass das Abkühlen einer Lösung äquivalent ist einem Zusatz von Cäsium-Salz.

Nur wenige der Verbindungen können ohne Veränderung aus Wasser umkrystallisiert werden, indem die meisten zu ihrer Bildung die Gegenwart eines Überschusses von Cäsium-Halogenid, oder in zwei, respektive drei Fällen, von Mercuri-Halogenid erfordern. Die Krystallisation aus Wasser lässt sich daher häufig verwenden, um ein Salz aus dem anderen darzustellen.

Alle Verbindungen wurden mit Lösungen der normalen Salze ohne Anwendung von Säuren erhalten. Einige sind in alkoholischer Lösung dargestellt worden, aber dieses Lösungsmittel besitzt, wie

¹ *Am. Chem. Journ.* **11**, 296; **14**, 85.

sich beobachten liefs, keine besonderen Vorteile, ausgenommen bei der Darstellung von CsHg_2J_3 .

Analytische Methoden.

Die Salze wurden jedesmal sorgfältig untersucht, um sicher zu sein, daß keine Mischungen vorlagen. Oft erhielt man ja gemischte Salz-Krystallisationen, aber ich bin überzeugt, daß die analysierten Körper rein waren. Die zur Analyse benutzten Krystalle wurden immer rasch und gründlich von ihrer Mutterlauge befreit, durch wiederholtes Pressen zwischen weichem Filtrierpapier, wobei man sie zugleich zur Entfernung der Flüssigkeits-Einschlüsse zerdrückte. Während dieses Trocken-Prozesses setzte man die Substanzen so wenig als möglich der Luft aus, um eine etwaige Verdampfung der anhängenden Flüssigkeit vor ihrer Entfernung zu vermeiden. Nachdem auf diese Weise die Salze so gut als möglich getrocknet worden waren, wurden dieselben gewöhnlich eine oder zwei Stunden an der Luft liegen gelassen, wodurch die letzten Spuren Flüssigkeit sich entfernen liefsen; in einigen wenigen Fällen jedoch, wo ich wünschte, konstatieren zu können, daß kein leichtflüchtiges Krystallwasser vorhanden wäre, wurde dies unterlassen.

Für gewöhnlich wurde ungefähr 1 g Substanz zur Analyse verwendet. In keinem Fall mußte eine Analyse wegen Substanz-Verlust aufgegeben werden. Die Chloride und Bromide liefsen sich leicht in Wasser auflösen, und beim Analysieren der jodhaltigen Verbindungen war es notwendig in alkoholhaltigem Wasser zu lösen. Das Quecksilber wurde jedesmal als Sulfid bestimmt, indem man den Niederschlag auf einem Asbestfilter in einen GOOCH-Tiegel sammelte, bei 100° trocknete und nachher zur Wägung brachte. Das Cäsium bestimmte man gewöhnlich im Filtrat vom Mercurisulfid und wog es stets als Sulfat. Bei dieser Operation wurde der Überschufs an Schwefelsäure entfernt durch Glühen in einem ammoniakhaltigen Luftstrom, eine Methode, die KRÜSS bei Kaliumsulfat benutzte. In einigen Fällen, wo Cäsium allein zur Bestimmung gelangte, wurde die Substanz direkt in einen Platintiegel eingewogen, Schwefelsäure zugegeben, deren Überschufs und das Quecksilber durch Verdampfen, sowie Erhitzen entfernt, schliesslich das Cäsium als normales Sulfat gewogen. Die Halogene wurden stets in verschiedenen Portionen bestimmt und als Silbersalze gewogen. Waren zwei Halogene vorhanden, so bestimmte man dieselben durch Erhitzen der gemischten Silber-Halogenide im Chlorstrom bis zu konstantem Gewicht.

Doppel-Chloride.

Die Chloride sind alle weifs von Farbe und beständig beim Liegen an der Luft. Werden sie aus Wasser umkrystallisiert, so liefern sie schliesslich alle $CsHgCl_3$.

Cs_3HgCl_3 wird dargestellt durch Auflösen einer verhältnismässig kleinen Menge von Mercurichlorid in einer fast gesättigten Chlorcäsium-Lösung. Es scheidet sich beim Abkühlen aus, aber die besten Krystalle erhält man durch langsame Verdunstung. Wenn zu viel von der Quecksilber-Verbindung zugefügt wurde, oder, wenn zu viel Wasser vorhanden ist, dann entstehen andere Doppelsalze oder gemischte Produkte. Auf der anderen Seite, wenn die Lösung zu wenig Sublimat enthält, krystallisiert Cäsiumchlorid aus. Die Grenzen der Bedingungen, unter welchen das Salz gebildet wird, sind enge gezogen, aber durch wiederholte Versuche, wobei kleine, aus den vorhergehenden Resultaten sich ergebende Abweichungen zur Anwendung kommen, wird ein reines Produkt leicht erhalten. Es besteht aus dünnen, radial angeordneten Prismen, welche leicht von den Verbindungen, mit denen es sich gerne vermischt, unterschieden werden können.

Die folgende Analyse führte man mit einem Produkt aus, das rasch zwischen Papier, aber nicht an der Luft, getrocknet wurde. Der kleine Wassergehalt wird wahrscheinlich nur von Feuchtigkeit verursacht. Man bestimmte das Wasser durch direkte Wägung im Chlorcalcium-Rohr.

	Gefunden	Berechnet für Cs_3HgCl_3 .
Cäsium.....	51.15	51.38
Quecksilber.....	24.84	25.76
Chlor.....	21.79	22.86
Wasser.....	1.69	0.00
	<hr/> 99.47	<hr/> 100.00

Cs_2HgCl_4 entsteht beim Abkühlen einer heissen Lösung, wenn etwas mehr Mercurichlorid oder Wasser zur Darstellung benutzt wird, als beim vorhergehenden Salze. Die Bedingungen für seine Bildung sind enge begrenzt. Es bildet grosse, aber gewöhnlich sehr dünne Blättchen, die leicht von den anderen Doppel-Chloriden zu unterscheiden sind. Ein Produkt wurde zur Analyse zwischen Papier getrocknet.

	Gefunden	Berechnet für Cs_2HgCl_4 .
Cäsium	44.06	43.75
Quecksilber.....	—	32.90
Chlor.....	22.87	23.35
Wasser.....	0.52	0.00
		<hr/> 100.00

$CsHgCl_3$ ist dimorph, da es, je nach den Umständen, in regulären oder rhombischen Krystallen erscheint. Die reguläre Form wird unter weit variierenden Bedingungen gebildet durch Abkühlen verdünnter wässriger Lösungen, wenn Chlorcäsium im bedeutenden Überschuss vorhanden ist. Die rhombische Form scheidet sich ab, wenn Cäsiumchlorid nicht stark überschüssig ist, sowie durch ein- oder mehrmalige Krystallisation aller Doppel-Chloride aus Wasser. Diese Form läßt sich aus Wasser, so oft als gewünscht umkrystallisieren.

Die Verbindung ist in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich, aber sie löst sich in Alkohol, der mit ungefähr einem Drittel seines Volums an Wasser verdünnt wurde, wobei zu bemerken ist, daß beim Abkühlen einer solchen Lösung die kubische Form zum Vorschein kommt.

Die Kuben bilden oft seltsame Aggregate vom Aussehen einer Pyramide. Die rhombischen Krystalle zeigen großen Glanz und sind sehr modifiziert; sie bilden gewöhnlich Gruppen spiefsartig, aneinandergereihter Individuen.

Drei Produkte wurden analysiert: *A*, nur zwischen Papier getrocknete Würfel; *B*, Würfel aus Alkohol; *C*, rhombische Krystalle, lufttrocken.

	Gefunden			Berechnet für $CsHgCl_3$.
	A.	B.	C.	
Cäsium	30.29	30.26	29.92	30.26
Quecksilber.....	44.80	—	45.63	45.51
Chlor.....	23.40	—	24.03	24.23
Wasser.....	1.42	—	—	0.00
	<hr/> 99.91		<hr/> 99.58	<hr/> 100.00

Da die rhombische Form dieser Verbindung nicht von Wasser zersetzt wird, konnte ihre Löslichkeit bestimmt werden. Man analysierte nämlich die Mutterlauge einer dritten, bei ungefähr 17° ausgeführten Krystallisation. Von dieser Lösung erhielten 100 Teile 0.4255 Teile Cäsium, entsprechend 1.406 Teilen $CsHgCl_3$.

$CsHg_2Cl_5$ wurde erhalten durch Auflösen von 24 g $CsHgCl_3$ und 16 g $HgCl_2$ (etwas mehr als ein Molekül des letzteren) in ungefähr 150 ccm heißen Wassers und Abkühlen. Eine ergiebige Krystallisation von Nadeln resultierte, welche unzweifelhaft homogen war.

	Gefunden	Berechnet für
		$CsHg_2Cl_5$.
Cäsium	18.13	18.72
Quecksilber.....	56.32	56.30
Chlor.....	24.68	24.98
	<hr/> 99.13	<hr/> 100.00

Das Salz wird von Wasser nicht besonders leicht zersetzt, aber durch wiederholte Krystallisationen wurde die rhombische Form des $CsHgCl_3$ gebildet.

$CsHg_5Cl_{11}$ wurde dargestellt, indem man kochendes Wasser mit 12.5 g $HgCsCl_3$ und 38.5 g $HgCl_2$ (ungefähr ein Molekül $CsCl$ auf sechs Moleküle $HgCl_2$) beinahe sättigte und hierauf abkühlte. Die Verbindung entstand in so gut ausgebildeten Prismen, daß Zweifel hinsichtlich ihrer Homogenität nicht aufkommen konnten. Zwei Produkte wurden analysiert.

	Gefunden		Berechnet für
			$CsHg_5Cl_{11}$.
Cäsium	8.68	8.51	8.73
Quecksilber.....	65.59	—	65.64
Chlor	24.97	—	25.63
	<hr/> 99.24		<hr/> 100.00

Einmaliges Umkrystallisieren dieses Salzes aus Wasser ergab eine Mischung von Krystallen, und diese lieferte bei Wiederholung der Operation $CsHg_2Cl_5$, welches noch etwas von der ursprünglichen Verbindung enthielt, denn die Analyse hatte folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für
		$CsHg_2Cl_5$.
Cäsium	15.57	18.72

Doppel-Bromide.

Alle diese Salze sind weiß, oder fast weiß, mit Ausnahme von $CsHgBr_3$, welches eine limonengelbe Farbe besitzt. Letztere Färbung ist bemerkenswert, da sowohl $CsBr$ als auch $HgBr_2$ rein weiß sind.

Alle Doppel-Bromide liefern $CsHg_2Br_5$, wenn sie ein- oder mehrmals aus Wasser umkrystallisiert werden. Es sei darauf

hingewiesen, daß dieses Salz zu einem anderen Typus gehört, als das mit Wasser beständige Doppel-Chlorid; aber, wenn man Alkohol zum Umkrystallisieren benutzt, so bildet sich das dem oben erwähnten Doppel-Chlorid entsprechende Bromid.

Cs_3HgBr_5 . — Die Darstellung dieses Salzes ist vollständig analog jener des korrespondierenden Chlorids; ebenso hat dasselbe gleiches Aussehen.

	Gefunden		Berechnet für	
			Cs_3HgBr_5 .	
Cäsium	39.83		39.94	
Quecksilber.....	19.50		20.02	
Brom	39.60		40.04	
	<u>98.93</u>		<u>100.00</u>	

Cs_2HgBr_4 wird erhalten ähnlich dem Chlorid, aber die Versuchsbedingungen, unter denen es sich bildet, haben erheblich weiteren Spielraum. Analog dem Chlorid bildet es gewöhnlich sehr dünne Blättchen, manchmal jedoch lassen sie sich in der für Messungen nötigen Dicke herstellen. Drei verschiedene, unter beträchtlich variierenden Bedingungen gewonnene Produkte wurden analysiert.

	Gefunden			Berechnet für	
				Cs_2HgBr_4 .	
Cäsium	33.84	34.43	33.69	33.84	
Quecksilber.....	25.68	25.11	25.45	25.45	
Brom.....	40.48	40.40	40.52	40.71	
	<u>100.00</u>	<u>99.94</u>	<u>99.66</u>	<u>100.00</u>	

$CsHgBr_3$. — Diese Verbindung ist dimorph, aber, während die eine Form, ähnlich dem einen Chloride, dem regulären Systeme angehört, krystallisiert die andere monoklin und hat augenscheinlich keine Beziehung zu dem rhombischen Chlorid. Genau wie bei dem Chlorid, entsteht die reguläre Form, wenn Überschufs vom Cäsium-Halogenid vorhanden ist; die zweite Form wird gebildet, wenn ein geringerer Überschufs zur Anwendung gelangt. Unähnlich dem entsprechenden Chloride, zersetzt sich die zweite Form des Bromides beim Krystallisieren aus Wasser, wobei das Salz $CsHg_2Br_5$ sich abscheidet; jedoch kann, wie schon oben bemerkt wurde, die entgegengesetzte Umwandlung hervorgebracht werden, indem man das zuletzt erwähnte Salz aus Alkohol umkrystallisiert. Die Grenzen für die Bildung des regulären Bromides sind weit genug, aber die andere Form läßt sich nur schwierig in reinem Zustand darstellen, so daß die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheint, daß die analysierten

monoklinen Krystalle mit einer kleinen Menge regulärer vermischt waren.

	Gefunden		Berechnet für
	Regulär	Monoklin	CsHgBr ₃ .
Cäsium	23.18	22.89	23.21
Quecksilber	34.95	35.54	34.90
Brom	41.70	41.63	41.89
	<u>99.83</u>	<u>100.06</u>	<u>100.00</u>

CsHg₂Br₅. — Das Umkrystallisieren irgend eines der anderen Doppel-Bromide aus Wasser liefert dieses Salz, so daß dasselbe beliebig oft ohne Zersetzung krystallisiert werden kann. Es bildet sehr kleine, dünne Blättchen mit einem sehr schwachen Stich ins Gelbe. Bei freiwilliger Verdunstung der Mutterlauge von einer einmaligen Krystallisation resultierten etwas gröfsere Krystalle. Drei verschiedene Produkte wurden analysiert.

	Gefunden			Berechnet für
				CsHg ₂ Br ₅ .
Cäsium	14.60	14.69	13.24	14.26
Quecksilber	42.71	—	—	42.87
Brom	42.55	—	—	42.87
	<u>99.86</u>			<u>100.00</u>

Die Mutterlauge von einer dritten Krystallisation aus Wasser (ungefähr 16^o) enthielt 0.1151% Cäsium, was einer Löslichkeit von 0.807 Teilen CsHg₂Br₅ in 100 Teilen der Lösung entspricht. Das Salz löst sich nur spärlich in heifsem, starkem Alkohol, und beim Abkühlen dieser Lösung scheidet sich die Verbindung CsHgBr₃ aus:

	Gefunden	Berechnet für CsHgBr ₃ .
Cäsium	22.68	23.21

Die so erhaltenen Krystalle waren nicht groß genug, um gemessen werden zu können, aber es wurde durch die mikroskopische Untersuchung wahrscheinlich gemacht, daß sie aus der monoklinen Form dieser Verbindung beständen. Es ist dies gegenüber der Thatsache interessant, daß aus alkoholischen Lösungen die reguläre Form von CsHgCl₃ krystallisiert.

Keine befriedigenden Produkte konnten beim Zusammenkrystallisieren von CsHg₂Cl₃ und HgBr₂ erhalten werden.

Doppel-Jodide.

Die Salze sind alle gelb; CsHg₂J₅ und Cs₂Hg₃J₈ haben fast das Aussehen von gelbem Kaliumchromat, während die anderen mit

dem Anwachsen des Cäsiumjodid-Gehaltes ablassen. Alle werden durch Wasser zersetzt, indem sich Verbindungen mit mehr Mercurijodid als im ursprünglichen Salz bilden, oder schliesslich sogar Mercurijodid selbst auskrystallisiert. Es ist deshalb möglich, daß sich aus irgend einem dieser Doppelsalze durch Umkrystallisieren aus Wasser und Verdampfen der gebildeten Lösungen nicht allein die vollständige Reihe der fünf Doppel-Jodide, sondern auch die als Komponenten dienenden einfachen Jodide darstellen lassen, ohne neues Material in Anwendung bringen zu müssen. Bemerkenswert ist ferner, daß die Jodide auch dadurch von den Bromiden und Chloriden verschieden sind, daß von ihnen keine einzige Verbindung mehrmals aus Wasser umkrystallisiert werden kann. Diese Eigentümlichkeit rührt ohne Zweifel von der verhältnismässigen Schwerlöslichkeit des Mercurijodides her. In den meisten Fällen zeigen die Analysen der jodhaltigen Salze einen kleinen Überschufs von Quecksilber und einen Ausfall an Halogen. Es liefs sich nicht ermitteln, ob dies von irgend einer Verunreinigung in den Salzen, oder von analytischen Fehlern verursacht wurde. Jedoch darf es als sehr unwahrscheinlich betrachtet werden, daß analytische Ungenauigkeiten so vielfache Differenzen von der Theorie hervorgebracht haben, denn die benutzten Methoden waren dieselben, wie die bei den Chloriden und Bromiden verwendeten, mit Ausnahme davon, daß Alkohol als Lösungsmittel in Anwendung kam, und es fiel, da Halogen, sowie Quecksilber stets in verschiedenen Portionen zur Bestimmung gelangten, die Addition der Analyse gewöhnlich befriedigend aus.

Cs_3HgJ_5 . — Dieses Salz erfordert analog dem korrespondierenden Chlorid und Bromid zu seiner Herstellung eine sehr konzentrierte Lösung von Cäsium-Halogenid und zugleich eine verhältnismässig kleine Menge der Quecksilber-Verbindung. Es krystallisiert gut und kann sowohl durch Abkühlen, wie durch freiwillige Verdunstung erhalten werden. Die Krystalle bilden eigentümliche, spitze Pyramiden.

	Gefunden	Berechnet für Cs_3HgJ_5 .
Cäsium	33.02	32.33
Quecksilber.	16.33	16.21
Jod	50.42	51.46
	<u>99.77</u>	<u>100.00</u>

Sein spezifisches Gewicht wurde in Benzol bestimmt zu 4.605.

Löst man dieses Salz in einer kleinen Menge heißen Wassers, so krystallisiert die Verbindung Cs_2HgJ_4 beim Abkühlen aus, aber unter Anwendung einer etwas größeren Menge Wasser bleibt dabei alles gelöst.

Cs_2HgJ_4 . — Dieses Salz entsteht in weiten Grenzen der Versuchsbedingungen, indem man Lösungen der Komponenten, welche Jodcäsium im Überschuss enthalten, abkühlt. Die monoklinen Krystalle variieren im Habitus, da sie entweder lange Prismen, oder fast quadratische Blättchen oder intermediäre Formen bilden. Oft erhält man sie von bedeutender GröÙe, so daß sie sich über den ganzen Boden des Gefäßes, welches die Lösung enthält, ausdehnen und noch an den Enden sich aufwärts biegen.

	Gefunden	Berechnet für	
		Cs_2HgJ_4	
Cäsium	27.32	27.39	27.31
Quecksilber	21.57	21.21	20.53
Jod	<u>51.41</u>	<u>51.49</u>	<u>52.16</u>
	100.30	100.09	100.00

Zwei Bestimmungen des spezifischen Gewichtes in Benzol ergaben die Zahlen 4.799 und 4.812.

Das Salz wird von Wasser zersetzt, wobei, je nach der verwendeten Wassermenge, entweder eines der Salze mit mehr Mercurijodid oder Mercurijodid selbst sich abscheidet. Von Alkohol wird es weder gelöst noch zersetzt.

$\text{CsHgJ}_3(\cdot\text{H}_2\text{O})$. — Dieses Salz resultiert nur innerhalb sehr enger Grenzen aus Lösungen, die etwas mehr Mercurijodid oder Wasser als die zur Herstellung des vorigen Salses dienenden enthalten. Diese Bedingungen lassen sich vielleicht am leichtesten erreichen dadurch, daß man letzteres Salz in einer kleinen Menge heißen Wassers auflöst und dann abkühlt. Oft kommt es vor, daß die drei Salze $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{J}_8$, CsHgJ_3 und Cs_2HgJ_4 successiv ausgeschieden werden, wie sich die Lösung nach und nach abkühlt, weshalb es in Erwägung dessen schwierig ist, das Salz in reinem Zustand darzustellen; jedoch gelangte man nach einer großen Zahl von Versuchen unter variierenden Bedingungen zu einem reinen Produkt. Die Verbindung bildet sehr dünne, durchsichtige Blättchen, welche gewöhnlich von einem Punkt aus sich radial verteilen und oft von beträchtlicher GröÙe sind. Durch Pressen zwischen Papier werden sie rasch opak. Es ist nicht gewiß, ob dies von einer molekularen Umlagerung, oder von Krystallwasser-Verlust herrührt, denn wegen

der außerordentlichen Dünne der Krystalle war es unmöglich, zu entscheiden, ob eine geringe Menge Feuchtigkeit, oder wirklich ein Molekül leicht flüchtigen Krystallwassers vorliege. Zwei Produkte wurden analysiert. *A* war lufttrocken nach dem Pressen zwischen Papier; *B* war rasch zwischen Papier getrocknet worden.

	Gefunden	Berechnet für	Gefunden	Berechnet für
	A.	CsHgJ ₃ .	B.	CsHgJ ₃ .H ₂ O.
Cäsium	18.81	18.63	18.25	18.17
Quecksilber	29.29	28.01	28.74	27.33
Jod	51.50	53.36	50.98	52.05
Wasser	—	0.00	2.51 ¹	2.45
	<u>99.60</u>	<u>100.00</u>	<u>100.48</u>	<u>100.00</u>

Wie alle anderen Jodide, wird auch dieses Salz von Wasser zersetzt.

Cs₂Hg₃J₈ wird gebildet unter sehr verschiedenen Bedingungen. Am besten läßt es sich darstellen durch Auflösen von Cs₂HgJ₄ in der gleichen Menge heißen Wassers und Abkühlen. In fein vertheiltem Zustand erhält man es auch beim Behandeln des gleichen Salzes mit nicht zuviel kaltem Wasser. Die Krystalle variieren bedeutend im Habitus, aber sie können leicht von den anderen Jodiden unterschieden werden. Eine charakteristische Form ist das dreiseitige Blättchen, aber mitunter finden sich auch Blättchen von anderer Form und mehr oder weniger verlängerte Prismen. Die folgenden Analysen wurden mit verschiedenen Produkten ausgeführt. Substanz *C* war durch Behandeln von Cs₂HgJ₄ mit kaltem Wasser dargestellt worden.

	Gefunden			Berechnet für
	A	B.	C.	
Cäsium	13.89	—	14.14	14.07
Quecksilber	33.76	—	—	33.83
Jod	<u>52.07</u>	52.10	<u>52.63</u>	<u>52.96</u>
	<u>99.72</u>		<u>100.86</u>	<u>100.00</u>

Eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes in Benzol ergab 5.14.

Das Salz löst sich in Alkohol. Von Wasser wird es zersetzt unter teilweiser Abscheidung von Mercurijodid. Aus den so erhaltenen Lösungen können die Salze mit weniger Mercurijodid durch Verdampfen bereitet werden.

CsHg₂J₅. — Wenn eine heiße wässrige Lösung von Cäsiumjodid gesättigt wird mit Mercurijodid, so bildet sich beim Abkühlen

¹ Bestimmt durch Verlust bei 100°.

diese Verbindung, aber unter dieser Bedingung vermischt sich die Substanz gewöhnlich mit HgJ_2 und oft mit $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{J}_8$. Verwendet man jedoch schwachen Alkohol als Lösungsmittel, so resultiert ohne Schwierigkeit ein reines Produkt. Es besteht aus dünnen gelben Prismen, die beim Liegen in einer wässerigen Mutterlauge eine rote Farbe annehmen. Dieselben sind beständiger in eineralkoholischen Flüssigkeit; wenn man sie aber durch Pressen zwischen Papier trocknet, so nehmen sie rasch die rote Farbe von Mercurijodid an, ohne ihre ursprüngliche Form zu verlieren. Wahrscheinlich rührt diese spontane Zersetzung von der Bildung von $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{J}_8$ und HgJ_2 her. Es mußte das rot gewordene Material zur Analyse verwendet werden.

	Gefunden.	Berechnet für CsHg_2J_5 .
Cäsium	11.47	11.39
Quecksilber	35.73	34.25
Jod	52.93	54.36
	<hr/>	<hr/>
	100.13	100.00

Gemischte Doppel-Halogenide.

Ausdauernde Arbeit wurde dem Studium dieser Verbindungen gewidmet, um zu erforschen, in welchem Umfang dieselben dargestellt werden könnten. Die Resultate zeigen, daß Cäsiumchlorid und Mercuribromid sich leicht vereinigen, obgleich die Neigung zum gegenseitigen Austausch der Halogene und zur Bildung ungemischter Salze vorhanden ist. Ferner möge noch bemerkt sein, daß alle Chloro-Bromide beim Umkrystallisieren aus Wasser schließlic Mercuribromid liefern, trotzdem ein Doppel-Chlorid, sowie ein Doppel-Bromid der gleichen Behandlung unterworfen, keine Zersetzung erleiden.

Die Anzahl der Bromo-Jodide ist geringer als die der ungemischten Salze, denn für den Fall, daß man versucht, Verbindungen mit größerem Gehalt an Mercurijodid zu gewinnen, findet ein Austausch der Halogene statt, und man erhält fast reine Doppel-Jodide.

Nur eine einzige Verbindung von Mercurijodid mit Cäsiumchlorid war darstellbar. Es ist dies $\text{Cs}_2\text{HgCl}_2\text{J}_2$, und der Typus, zu welchem der Körper gehört, darf deshalb wohl als einer der beständigsten unter den Cäsium-Mercuri-Halogeniden betrachtet werden.

Selbstverständlich werden die gemischten Salze nicht so leicht gebildet, wie die ungemischten, und die Neigung, gemischte Verbindungen entstehen zu lassen, wird um so geringer, je unähnlicher die in Betracht kommenden Halogene sind.¹

Bei der Darstellung dieser Salze mit zwei verschiedenen Halogenen wurde das Halogen von höherem Atomgewicht stets in der Form der Mercuri-Verbindung in Anwendung gebracht. Die Darstellungsmethoden sind genau dieselben, nach welchen bei den ungemischten Salzen verfahren wurde, so dafs man sich die Details ihrer Beschreibung meistens ersparen konnte.

Chloro-Bromide.

Im Äufseren gleichen alle Chloro-Bromide denjenigen ungemischten Salzen, zwischen welchen sie ihrer Zusammensetzung nach stehen, und sind alle farblos, ausgenommen CsHgClBr_2 , welches eine blafs-gelbe Farbe besitzt.

$\text{Cs}_3\text{HgCl}_3\text{Br}_2$. —

	Gefunden	Berechnet für $\text{Cs}_3\text{HgCl}_3\text{Br}_2$
Cäsium	48.12	46.10
Quecksilber	23.80	23.11
Chlor	16.24	12.30
Brom	11.82	18.49
	<u>99.98</u>	<u>100.00</u>

Das Produkt wurde mittelst eines grossen Überschusses von Chlorcäsium gewonnen und enthält daher eine beträchtliche Menge des Doppel-Chlorides. Die Analyse entspricht fast der Formel $2\text{Cs}_3\text{HgCl}_3\text{Br}_2 + \text{Cs}_3\text{HgCl}_5$.

$\text{Cs}_3\text{HgCl}_2\text{Br}_2$. — Zwei Produkte verschiedenen Herkommens wurden analysiert.

	Gefunden		Berechnet für $\text{Cs}_3\text{HgCl}_2\text{Br}_2$
Cäsium	40.34	38.86	38.16
Quecksilber	28.79	28.58	28.69
Chlor	12.94	10.48	10.19
Brom	17.43	22.07	22.96
	<u>99.50</u>	<u>99.99</u>	<u>100.00</u>

Die Zusammensetzung eines dieser Produkte stimmt sehr gut mit der Formel überein, während das andere, welches bei Gegenwart

¹ Dieser Punkt wurde schon bei den Cäsium-Tribalogeniden — WELLS und PENFIELD, *diese Zeitschr.* 1, 102 — diskutiert.

eines größeren Überschusses an Chlorcäsium dargestellt wurde, etwas Cs_2HgCl_4 enthält.

CsHgClBr_2 . — Das Salz tritt, wie das Chlorid und Bromid, dimorph auf. Die eine Form ist regulär, wie bei den anderen Salzen, aber die zweite Form ist analog dem Chlorid und nicht dem Bromid. Beide Varietäten haben eine blaß-gelbe Farbe.

	Gefunden				Berechnet für CsHgClBr_2 .
	reguläre Form	rhombische Form verschiedene Produkte			
Cäsium	26.50	26.97	26.74	26.01	25.17
Quecksilber	38.75	40.21	40.05	38.91	37.84
Chlor	9.23	11.32	11.42	8.53	6.72
Brom	25.21	21.63	21.94	26.65	30.27
	<u>99.69</u>	<u>100.13</u>	<u>100.15</u>	<u>100.10</u>	<u>100.00</u>

Diese Produkte enthalten augenscheinlich etwas Chlorid. Die Analysen der beiden ersten Produkte der rhombischen Form entsprechen vollständig der Formel $2\text{CsHgClBr}_2 + \text{CsHgCl}_3$.

$\text{CsHg}_2\text{ClBr}_4$. — Zwei unter verschiedenen Bedingungen gewonnene Produkte unterwarf man der Analyse.

	Gefunden		Berechnet für $\text{CsHg}_2\text{ClBr}_4$.
Cäsium.....	15.48	15.23	14.97
Quecksilber....	45.72	45.06	45.02
Chlor.....	5.75	3.71	3.99
Brom.....	32.30	36.06	36.02
	<u>99.25</u>	<u>100.06</u>	<u>100.00</u>

$\text{CsHg}_5\text{ClBr}_{10}$. — Diese Verbindung entsteht beim Umkrystallisieren der vorherbeschriebenen aus Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $\text{CsHg}_5\text{ClBr}_{10}$.
Cäsium.....	6.23	6.76
Quecksilber.....	52.74	50.80
Chlor.....	2.85	1.80
Brom.....	38.19	40.64
	<u>100.04</u>	<u>100.00</u>

Das diesem Salz korrespondierende Chlorid ist bekannt, aber die Mühe, ein Bromid vom gleichen Typus herzustellen, war vergeblich. Es bildet längliche, viel kleinere Krystalle wie das Chlorid. Als Endprodukt beim Umkrystallisieren aus Wasser resultiert Mercuribromid.

Bromo-Jodide.

Nur drei dieser Verbindungen sind dargestellt worden. Versuche, welche ausgeführt wurden, um Verbindungen mit größeren Mengen Mercurijodid zu erhalten, endigten stets mit einem Austausch von Halogen und lieferten daher fast reine Doppel-Jodide. Zwei solcher Produkte hat man der Analyse unterworfen.

	Gefunden	Berechnet für $Cs_2Hg_3I_8$.	Gefunden	Berechnet für $CsHg_2J_5$.
Cäsium...	14.69	14.13	11.62	11.39
Quecksilber	33.72	31.88	36.09	34.25
Brom.....	2.19	0.00	2.43	0.00
Jod	49.58	53.99	49.45	54.36
	<u>100.18</u>	<u>100.00</u>	<u>99.59</u>	<u>100.00</u>

$Cs_3HgBr_3J_2$. — Dieses Salz gleicht in der Form dem Jodid und nicht dem Bromid. Seine Farbe ist blaß-gelb, liegt also zwischen dem tiefer gefärbten Jodid und dem farblosen Bromid.

	Gefunden	Berechnet für $Cs_2HgBr_3J_2$.
Cäsium	37.21	36.50
Quecksilber.....	19.39	18.30
Brom.....	25.18	21.96
Jod	18.24	23.24
	<u>100.02</u>	<u>100.00</u>

$Cs_2HgBr_2J_2$. — Die Farbe der Verbindung hat einen schwachen Stich ins Gelbe. Der Körper scheint dimorph zu sein, obwohl jedes andere Salz von diesem Typus nur in einer Form erhalten wurde. Er schießt in sehr dünnen Blättchen an, wie das Chlorid, Bromid und Chloro-Bromid, sowie in derben monoklinen Krystallen, wie das Jodid. Die Grenzen der Versuchsbedingungen, unter welchen die Blättchen entstehen, sind eng gezogen, und letztere können nur schwierig frei von den dimorphen Krystallen dargestellt werden. Jedoch beim Abkühlen der Lösung scheiden sich die Blättchen zuerst aus; durch richtige Verdünnung ist es möglich, dieselben zu entfernen, ehe noch die anderen Krystalle sich zu bilden beginnen, wonach die Mutterlauge vermittelst Drücken zwischen Papier rasch ausgepreßt wird. Für die Darstellung der anderen Modifikation besteht keine Schwierigkeit.

	Gefunden		Berechnet für
	dünne Blättchen	rhombische Krystalle	$Cs_2HgBr_2J_2$.
Cäsium....	30.71	30.20	30.23
Quecksilber	24.14	23.86	22.73
Brom.....	21.05	17.91	18.18
Jod.....	24.23	28.50	28.86
	<u>100.13</u>	<u>100.47</u>	<u>100.00</u>

Zu bemerken wäre, daß die Blättchen, welche in der Form dem Bromide gleichen, einen kleinen Überschufs an Brom und dafür etwas weniger Jod enthalten.

$CsHgBrJ_2$. — Obgleich drei andere Salze von diesem Typus dimorph sind, konnte nur eine Form der Verbindung dargestellt werden. Dieselbe ist monoklin, wie die eine Modifikation des Bromides, und besitzt blafs-gelbe Farbe.

	Gefunden	Berechnet für
		$CsHgBrJ_2$.
Cäsium	20.26	19.94
Quecksilber.....	31.44	29.99
Brom.....	13.35	11.99
Jod	34.39	38.08
	<u>99.44</u>	<u>100.00</u>

Chloro-Jodid, $Cs_2HgCl_2J_2$.

Es ist dies die einzige Verbindung von Chlorcäsium mit Mercurijodid, welche sich auffinden liefs. Sie bildet sich nur in sehr konzentrierten Lösungen mit einem großen Überschufs von Cäsiumchlorid. Ihre Form ist verschieden von der eines jeden Salzes vom gleichen Typus, denn sie krystallisiert in dünnen, radial sich gruppierenden Nadeln. Schneeweifs von Farbe, wird sie in Berührung mit Wasser sofort glänzend rot durch Bildung von Mercurijodid. Zwei verschieden dargestellte Produkte wurden analysiert.

	Gefunden		Berechnet für
			$CsHgCl_2J_2$.
Cäsium.....	33.38	33.14	33.63
Quecksilber.....	26.71	—	25.28
Chlor.....	8.87	9.01	8.98
Jod	30.85	30.17	32.11
	<u>99.81</u>		<u>100.00</u>

Der Versuch, ein Chloro-Jodid mit mehr Mercurijodid als in diesem Salz zu gewinnen, lieferte ein fast reines Doppel-Jodid in Folge des Austausches von Halogen.

	Gefunden	Berechnet für $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{J}_8$.
Cäsium.....	13.76	14.13
Quecksilber	33.49	31.88
Chlor	0.16	0.00
Jod	50.74	53.99
	<u>98.15</u>	<u>100.00</u>

Die Untersuchung der Doppel-Halogenide wird in unserem Laboratorium fortgesetzt, und wir hoffen, daß ein weiteres Studium der Cäsium-Salze im allgemeinen zu einer genaueren Kenntnis dieser Klasse von Verbindungen führen wird, als bis jetzt darüber bekannt ist.

Zum Schlusse gereicht es mir zu großem Vergnügen, meinem Herrn Kollegen, Professor PENFIELD, für seine thatkräftige Mitwirkung durch Ausführung des krystallographischen Teiles der Arbeit bestens zu danken. Seine Resultate sind in obiger Mitteilung mit benutzt worden, die Details derselben sollen jedoch in der folgenden Abhandlung ausführlich beschrieben werden.

Sheffield Scientific School, New Haven, Conn. Mai 1892.