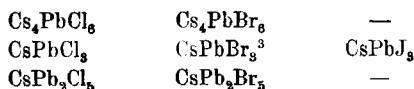


Über die Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide.

Von

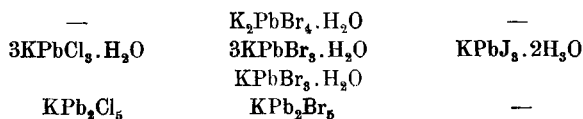
H. L. WELLS.¹

Als Fortsetzung der in diesem Laboratorium² begonnenen Arbeit über Doppelhalogenide ist von den Herren G. F. CAMPBELL, P. T. WALDEN und A. P. WHEELER eine Untersuchung über die Cäsium-Bleisalze unternommen worden. Diese Herren haben die Untersuchung mit vielem Eifer und Geschick durchgeführt, und es macht mir Freude, ihnen meinen Dank auszusprechen. Sie haben die Existenz folgender Salze konstatiert:



Diese Resultate bewiesen das Vorhandensein dreier Typen von Bleidoppelhalogeniden, deren ersterer mit REMSENS Gesetz⁴, die Zusammensetzung dieser Klasse von Körpern betreffend, nicht übereinstimmt.

Da die neuen Untersuchungen von REMSEN und HERTY⁵ auf die Existenz nur eines einzigen Typus von Kalium-Bleihalogeniden hingewiesen hatten, so erschien eine neue Untersuchung derselben wünschenswert, besonders da diese Forscher die Existenz von BOULLAYS Salz⁶, K_4PbJ_6 welches dem einen Typus der neuen Cäsiumverbindungen entspricht, verneint hatten. Deshalb habe ich diese Arbeit unternommen und als Resultat die folgenden Salze erhalten:



Es ist hervorzuheben, daß unter diesen Salzen weder BOULLAYS Jodid, noch ein entsprechendes Chlorid oder Bromid erhalten wurde. Andererseits gehört die Verbindung $\text{K}_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ einem Typus an,

¹ In das Deutsche übertragen von HERMANN MORAHT.

² Diese Zeitschr.; Amer. J. sc. III, 44, 155, 157 und 221.

³ Diese Verbindung ist dimorph. ⁴ Amer. Chem. Journ. 11, 296.

⁵ Amer. Chem. Journ. 14, 107. ⁶ Ann. Chim. Phys. [1827] II, 34, 336.

der unter den Cäsiumsalzen nicht entdeckt worden war; deshalb ist, wenn man die Cäsium- und Kaliumreihen zusammennimmt, die Existenz von vier Typen von Bleihalogeniden bewiesen.

Die Verbindung K_2PbBr_4 , die wasserfreie Form des oben angeführten Salzes, wird LÖWIG¹ zugeschrieben, doch auch Jodide, die zu demselben Typus gehören, sind beschrieben worden: $K_2PbJ_4 \cdot 4H_2O$ von DITTE² und $K_2PbJ_4 \cdot 2H_2O$ von BERTHELOT³; aber weder REMSEN und HERTY, noch ich waren im stande, dieselben darzustellen. Obwohl diese Jodide und BOULLAYS Salz K_4PbJ_6 Typen angehören, die sicherlich existieren, bin ich doch mit REMSEN und HERTY zu glauben geneigt, daß die Produkte, welche diese Formeln ergaben, Mischungen von $KPbJ_2 \cdot 2H_2O$ und KJ waren. Die Nichtexistenz von mehr als einem Jodid in der Cäsiumreihe bekräftigt diese Anschauung.

REMSSEN und HERTY erhielten das Salz $KPbJ_3 \cdot 2H_2O$ unter weit voneinander abweichenden Bedingungen, und ich habe ihre Resultate bestätigt. Dieses Salz wurde zuerst von BOULLAY⁴ erhalten und von ihm nach dem Trocknen über Kalk in wasserfreiem Zustande analysiert. BERTHELOT⁵ hat eine Verbindung $K_4Pb_3J_{10} \cdot 6H_2O$ beschrieben, welche in ihrer Zusammensetzung nur in geringem Grade von obigem Salze abweicht, und seine Beschreibung davon paßt auf obige Verbindung. Es ist deshalb kein Zweifel, daß er in Wirklichkeit die Verbindung $KPbJ_3 \cdot 2H_2O$ erhielt, und daß seine analysierten Produkte in geringem Grade mit Jodkalium verunreinigt waren. BERTHELOT schreibt BOULLAY die Formel $K_4Pb_3J_{10}$ zu. Der letztere Chemiker indes leitete die richtige Formel, gleichbedeutend mit $KPbJ_3$, aus seiner Analyse ab, aber da diese nicht nahezu mit den berechneten Werten übereinstimmte, leitete GMELIN⁶ die oben erwähnte Formel daraus ab, und diese ist vielfach in neuerer chemischer Litteratur wiedergegeben worden.

SCHREINEMAKERS⁷ hat im Zusammenhang mit einer Untersuchung über den Gleichgewichtszustand des Doppelsalzes von Jod-Blei und -Kalium in wässriger Lösung angenommen, daß DITTES Formel richtig war, soweit die Zusammensetzung der wasserfreien Ver-

¹ *Gmelins Handbuch*, Engl. Ausgabe von 1850, 5, 162.

² *Ann. Chim. Phys.* [1881] V, 24, 226.

³ *Ann. Chim. Phys.* [1883] V, 29, 289.

⁴ *Ann. Chim. Phys.* [1827] II, 34, 336.

⁵ *Ann. Chim. Phys.* [1883] V, 29, 289.

⁶ *Gmelins Handbuch*, Engl. Ausgabe [1850], V, 161.

⁷ *Zeitschr. physik. Chem.* [1892] 9, 57.

bindung in Betracht kam. Durch Ausführung einer Anzahl von Wasserbestimmungen, ohne Blei, Kalium oder Jod zu bestimmen, gelangte er zu der Formel $K_2PbJ_4 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$. Nach seiner Beschreibung des Salzes und seiner Darstellungsweise ist es durchaus sicher, daß er die Verbindung $KPbJ_3 \cdot 2H_2O$ in Händen hatte; dazu kommt, daß seine Wasserbestimmungen, 5.52, 5.72, 5.89, 5.93 und 5.16% genügend mit der für dieses Salz berechneten Menge 5.90 übereinstimmen.

REMSEN und HERTY stellten nur ein einziges Chlorid und ebenso nur ein Bromid dar. Das andere Chlorid und die zwei Bromide, die anderen Typen angehören, krystallisieren sehr schön und lassen sich ebensowohl darstellen, wie die Salze, welche sie darstellten; und es ist ein seltsames Zusammentreffen, daß die letzteren zufällig in ihrem Typus dem Jodid, welches sie erhalten hatten, entsprachen. Ich habe die Zusammensetzung ihres Bromides $KPbBr_3 \cdot H_2O$ bestätigt, aber ihr Chlorid, welchem sie die Formel $KPbCl_3$ beilegen, ist offenbar identisch mit der Verbindung, welche nach meinem Befund unzweifelhaft wasserhaltig ist: $3KPbCl_3 \cdot H_2O$.

Wie schon erwähnt, hat LÖWIG die Verbindung K_2PbBr_4 beschrieben. Ich bin nicht im Stande gewesen, seinen Originalartikel aufzufinden, doch nach der Thatsache, daß ich eine wasserfreie Form dieser Verbindung nicht erhalten habe, glaube ich, daß er das Krystallwasser übersah, oder das Salz vor der Analyse entwässerte.

Ein Bromid $K_2Pb_3Br_8$ wird von BERTHELOT¹ erwähnt. Er giebt keine Analyse oder Beschreibung davon, und ich bin nach meinen eigenen Versuchen überzeugt, daß er ein Gemisch von $KPbBr_3 \cdot \frac{1}{3}H_2O$ und KPb_2Br_5 erhielt.

STROHECKER² giebt an, daß er drei verschiedene Chloride von Kalium und Blei dargestellt habe durch Vermischen von Lösungen von Chlorkalium und Bleinitrat. In Anbetracht des Überflusses und der Billigkeit des Materials und der Leichtigkeit mit der sich große Mengen des Doppelsalzes herstellen lassen, ist es auffallend, daß er sie nicht in genügenden Mengen zur genauen Analyse erhielt. Da mir die Darstellung von nur zwei Doppelchloriden gelang, glaube ich, daß eins von STROH-

¹ *Ann. Chim. Phys.* (1883) [5], 29, 289.

² *Jahresber.* (1869), 282.

ECKERS Salzen, welches er als gefiedert beschreibt, einfach Bleichlorid war.

Die Resultate früherer Forscher lassen sich, wie folgt, zusammenfassen: es ist wahrscheinlich, daß keine Kalium-Blei-Halogenide richtig beschrieben worden sind, wenn man das Krystallwasser mit in Betracht zieht, ausgenommen zwei Salze von REMSEN und HERTY, $\text{KPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{KPbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Darstellungsweise.

Die Cäsium-, wie die Kaliumsalze sind stets zur Untersuchung so gewonnen worden, daß man heiße wässrige Lösungen der die Bestandteile bildenden Halogenide herstellte und zur Krystallisation erkalten ließ. Einige frühere Forscher hatten zu diesem Zwecke Lösungen von Bleinitrat und ein Alkalihalogenid benutzt. Dieser Weg wurde jedoch nicht benutzt, weil man nicht glaubte, daß die Gegenwart eines Alkalinitrates in irgend einer Weise die Operation erleichtern würde; man befürchtete vielmehr, es könne in einigen Fällen eine Verunreinigung hineinkommen. Die Bedingungen wurden stufenweise abgeändert von einem Punkte an, in dem das Alkali-Halogenid auskrystallisierte bis zu einem Punkte, wo das Bleihalogenid sich unverbunden abschied, und die Versuche wurden so sorgfältig durchgeführt und so häufig wiederholt, daß es kaum möglich scheint, daß irgend ein Doppelsalz übersehen wurde.

Die Salze sind in ziemlich großem Maßstabe dargestellt worden. Bei den Cäsiumverbindungen machte die Seltenheit des Materials es notwendig, die einzelnen Versuche mit nur etwa 50 oder 75 g eines Cäsiumhalogenides auszuführen, aber bei der Darstellung der Kaliumsalze wandte man häufig 400 oder 500 g eines Kaliumhalogenides an.

Im allgemeinen wurden Lösungen, welche neutral oder nur schwach sauer waren, benutzt. Der Einfluß einer großen Menge vorhandener freier Säure, Salzsäure, Bromwasserstoff- oder Jodwasserstoff-Säure, wie es der Fall erforderte, wurde ebenfalls sorgfältig studiert, aber diese Säuren übten keinen merklichen Einfluß auf die Resultate aus.

Zuweilen bildeten sich sehr große Auskrystallisationen von Kaliumsalzen, so daß die Homogenität der Masse zweifelhaft wurde. In solchen Fällen wurde der größere Teil der Ausbeute entfernt, und man erhielt befriedigende Krystalle durch Wiederauflösen

des Rückstandes in der Mutterlauge durch Erwärmen und Erkaltenlassen.

Das benutzte Cäsiummaterial stammte ganz aus dem Pollucit von Hebron, Maine;¹ die Salze waren vor dieser Untersuchung sorgfältig gereinigt. Man fand, daß GODEFFROY'S Methode² sehr befriedigend zu dem Zwecke war, das Cäsium vom Natrium und Kalium, die es im Mineral begleiten, zu trennen.

Zur Darstellung der Kaliumsalze benutzte man gewöhnlich das Kalium-Chlorid, -Bromid und -Jodid von KAHLBAUM, für wenige Versuche jedoch das gewöhnliche officinelle Bromkalium. Da einige Analysen der Doppelbromide einen Überschufs über 100% anzeigen, vermuten wir, daß die Salze etwas Chlor enthielten. Eine Berechnung zeigt, daß 1% Chlor an Stelle von Brom einen Überschufs von 0.71% bewirken würde, wenn das Chlor als Silberchlorid gewogen und als Brom berechnet wurde.

Die Bleihalogenide, die man benutzte, waren von uns selbst aus zuverlässigem Material dargestellt.

Allgemeine Eigenschaften.

Die Bleidoppelhalogenide werden alle durch Wasser zersetzt, und zu ihrer Bildung ist die Anwesenheit eines großen Überschusses des Alkalihalogenides nötig. Die Konzentration der Alkalihalogenidlösung bestimmt bei den Chloriden und Bromiden offenbar den Typus des entstehenden Salzes. Da die einfachen Cäsiumhalogenide weit mehr löslich sind, als die des Kaliums, ist es möglich, sie in weit konzentrierteren Lösungen zu verwenden, und so lassen die Salze Cs_4PbCl_6 und Cs_4PbBr_6 sich leicht gewinnen. Beim Kaliumbromid wird die Lösung mit dem einfachen Salz durch Konzentration gerade jenseit des Punktes gesättigt, wo man $K_2PbBr_4 \cdot H_2O$ erhält, und mit Chlorkalium, welches weniger löslich als das Bromid ist, erreicht man die Grenze bei der Verbindung $3KPbCl_3 \cdot H_2O$. Die augenscheinliche Existenz nur eines einzigen Doppeljodides sowohl mit Cäsium als mit Kalium ist auffallend, da Jodecäsium sehr leicht löslich ist, und Jodkalium weit mehr löslich als das Bromid und Chlorid.

In Anbetracht ihrer Zersetzlichkeit durch Wasser sind keine Löslichkeitsbestimmungen der Doppelhalogenide ausgeführt worden,

¹ *Amer. J. sc. and arts (Sill.)* 41, 213.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 7, 375.

doch bemerkte man, daß die Cäsiumverbindungen weit weniger in den Salzlösungen löslich waren, als die entsprechenden Kaliumsalze. Diese Beziehung stimmt mit der Beobachtung von GODEFFROY¹ überein, daß, während die einfachen Salze vom Kalium zum Cäsium an Löslichkeit zunehmen, die Doppelsalze und komplizierten Salze ein Abnehmen in dieser Richtung zeigen.

Alle in diesem Artikel beschriebenen Chloride und Bromide sind farblos, beziehungsweise in einem Falle doch nahezu farblos, ausgenommen zwei Cäsiumsalze, CsPbCl_3 und eine Modifikation von CsPbBr_3 . Das erste derselben ist blaß-gelb und das andere hell-oranger. Diese Farben sind sehr auffallend, da die einfachen Halogenide, aus welchen sie dargestellt werden, alle farblos sind. Ich habe früher einen ähnlichen Fall beobachtet, wo ein gefärbtes Doppelhalogenid aus zwei farblosen Halogeniden gebildet ward, bei der Verbindung CsHgBr_3 .² Beide Doppeljodide sind gelb, und zwar ist das wasserhaltige Kaliumsalz blasser, als das Cäsiumsalz.

Analytische Methoden.

Große Sorgfalt wandte man an bei der Auswahl von homogenem Material für die Analyse. Die Krystalle wurden so schnell und so vollständig wie möglich durch Pressen zwischen geglättetem Filtrierpapier getrocknet, und wo die Substanz durch diese Operation ihren Glanz nicht verlor, wurde sie dann mehrere Stunden lang der Luft ausgesetzt.

Das Wasser bestimmte man durch Auffangen und Wägen in einem Chlorkaliumrohr, indem man die Substanz in einem Verbrennungsrohr hinter einer Schicht von trockenem Natriumkarbonat in einem Strom von trockener Luft glühte. Der Wasserverlust über Schwefelsäure oder bei bestimmten Temperaturen wurde auf die gewöhnliche Weise bestimmt.

Das Blei bestimmte man auf zwei Wegen. Bei allen Cäsiumsalzen wurde die Substanz in heißem Wasser gelöst (eine leichter Operation mit allen diesen Salzen, aber unthunlich bei einigen der Kaliumverbindungen), und alles Blei bis auf eine Spur wurde durch kohlen-saures Ammon in Gegenwart von Ammoniak gefällt. Der Niederschlag von Bleikarbonat wurde durch Filtration entfernt, und die zurückbleibende Spur von Blei ward durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkalische Lösung gefällt. Das Bleisulfid wurde

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 9, 1365. ² *Diese Zeitschr.* 2, 408.

gesammelt und für sich in einem Porzellantiegel geglüht. Seine Menge war so gering, daß ganz offenbar kein merklicher Fehler aus etwaigem Bleisulfat, das der geglühte Rückstand enthalten könnte, entstand, so daß der Hauptniederschlag von Bleikarbonat in demselben Tiegel geglüht wurde und das Ganze gewogen und als Bleioxyd berechnet ward. Zur Bleibestimmung in den Kaliumverbindungen wurde eine abweichende Methode gewählt aus dem Grunde, weil sich einige von ihnen nicht leicht in heißem Wasser lösen ließen, und diese war, wie man fand, bequemer und schneller ausführbar, als die andere. Man löste etwa 1 g Substanz in etwa 10 ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1.20), dann fügte man etwa 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure, die man vorher mit Wasser verdünnt hatte, hinzu und vertrieb die Salpetersäure durch Eindampfen. Nach dem Verdünnen mit etwa 25 ccm Wasser und Erkaltenlassen sammelte man das Bleisulfat auf einem Gooch-Tiegel, wusch mit sehr verdünnter Schwefelsäure, glühte und wog.

Um das Cäsium zu bestimmen, wurde die alkalische Lösung, aus der das Blei entfernt worden war, eingeengt, bis das Ammoniumkarbonat, -hydroxyd und -sulfid nahezu oder ganz verjagt war; dann wurde ein geringer Überschufs von Schwefelsäure hinzugefügt, und nach dem Eindampfen und Glühen erhielt man normales Cäsiumsulfat durch Glühen in einem Strom ammoniakhaltiger Luft, das gewogen wurde.

Die Filtrate von Bleisulfat enthielten keine merkliche Menge an Blei. Aus diesen Lösungen erhielt man durch Eindampfen, Glühen und Erhitzen in einer Ammoniak-Atmosphäre neutrales Kaliumsulfat.

Die Halogene wurden als Silberhalogenide bestimmt. So oft die Substanz vollständig in heißem Wasser gelöst werden konnte, wurde ein Überschufs von Silbernitrat zur heißen Lösung hinzugefügt, und später säuerte man dieselbe mit Salpetersäure an. Wenn das Bleihalogenid gelegentlich zum Teil ungelöst blieb, so fügte man die Salpetersäure nicht eher hinzu, bis jenes vollständig durch langdauernde Digestion mit überschüssigem Silbernitrat auf dem Wasserbade zersetzt worden war. Die Niederschläge wurden gesammelt und in Gooch-Tiegeln gewogen.

Cäsium-Blei-Chloride von G. F. CAMPBELL.

Cs_4PbCl_6 . — Wenn man Bleichlorid durch Erwärmen in einer Lösung von Chlorcäsium auflöst, die so konzentriert ist, daß sie in

der Kälte nahezu gesättigt ist, so scheidet sich dieses Salz beim Erkalten in Form von glänzenden weißen Rhomboedern ab. Bisweilen erhielt man Krystalle mit einem Durchmesser von 2 oder 3 mm. Zwei vollständig gesonderte Darstellungen wurden analysiert; beide Präparate waren unzweifelhaft frei von anderen Verbindungen.

	Gefunden		Berechnet für Cs_4PbCl_6	
Cäsium	55.60	56.03		55.90
Blei	—	21.63		21.75
Chlor	21.97	22.23		22.35
		<u>99.89</u>		<u>100.00</u>

$CsPbCl_3$. — Auf allmähliches Verdünnen der konzentrierten Chlorcäsiumlösung, wie sie zur Darstellung des vorigen Salzes benutzt ward, und Auflösen von Bleichlorid in derselben, wie vorher, erreicht man bald einen Punkt, wo sich kurze prismatische Krystalle von geringem Umfang und von blaß-gelber Farbe beim Erkalten ausscheiden. Drei verschiedene Ausbeuten von augenscheinlich reinen Krystallen wurden analysiert.

	Gefunden			Berechnet für $CsPbCl_3$	
Cäsium	31.33	30.54	30.13		29.79
Blei	44.99	45.28	46.29		46.36
Chlor	23.85	23.75	23.71		23.85
	<u>100.17</u>	<u>99.57</u>	<u>100.13</u>		<u>100.00</u>

$CsPb_2Cl_5$. — Versuche mit noch verdünnteren Lösungen, welche in ähnlicher Weise durchgeführt wurden, ergaben unter weit wechselnden Bedingungen dieses Salz in Form dünner weißer Plättchen, welche oft einen Durchmesser von mehreren Millimetern besaßen. Diese Plättchen zeigten ausgesprochene Variationen in ihrem Habitus, welche offenbar von Änderungen in den Bedingungen, unter denen sie dargestellt wurden, herrührten. In zwei Ausbeuten, deren Analysen mit A und B bezeichnet sind, besaßen die Plättchen eine einheitlich rhombische Form. Zwei andere Ausbeuten, C und D, bestanden aus verlängerten Plättchen, die so verwachsen waren, daß sie federige Aggregate bildeten. In einer anderen Ausbeute, E, die aus noch verdünnterer Lösung als die anderen dargestellt war, waren die Plättchen scheinbar quadratisch.

	Gefunden				Berechnet für $CsPb_2Cl_5$.	
	A	B	C	D	E	
Cäsium	19.99	18.44	18.27	—	18.45	18.36
Blei	57.14	57.16	57.06	56.98	57.08	57.16
Chlor	—	24.47	—	24.52	24.35	24.48
		<u>100.07</u>			<u>99.88</u>	<u>100.00</u>

Die drei verschiedenen Habiti, in denen dieses Salz krystallisiert, sind so abweichend in ihrer Erscheinung, daß man vor der Analyse der Proben vermutete, es lägen verschiedene Verbindungen vor. Es erscheint wahrscheinlich, daß die Verbindung wenigstens dimorph ist.

Cäsium- Blei- Bromide von P. T. WALDEN.

Cs_4PbBr_6 . — Dieses Salz entsteht in konzentrierten Lösungen, ähnlich dem entsprechenden Chlorid. Wie das letztere, bildet es weiße Rhomboeder. Die Krystalle besaßen gewöhnlich einen Durchmesser von nicht mehr als 1 oder 2 mm. Zwei getrennte Ausbeuten wurden dargestellt und analysiert.

	Gefunden		Berechnet für Cs_4PbBr_6 .
Cäsium	43.61	43.42	43.64
Blei	16.83	16.83	16.98
Brom	39.24	39.33	39.38
	99.68	99.58	100.00

$CsPbBr_3$. — Diese Verbindung ist dimorph. Eine Modifikation bildet kleine Prismen von helloranger Farbe, die andere ist rein weiß und krystallisiert in dünnen Nadeln. Das orange Salz erhält man, wenn man Bromblei in etwas verdünnteren Lösungen von Cäsiumbromid auflöst, als solche zur Bildung von Cs_4PbBr_6 nötig sind; es giebt einen engen Spielraum von Versuchsbedingungen, unter denen es auf dem letzteren Salz krystallisiert. Demgemäß liegt kein Beweis für die Existenz einer zwischenstehenden Verbindung Cs_2PbBr_4 , entsprechend einem der Kaliumbleibromide, vor. So oft man festes Bromblei zu einer konzentrierten Lösung von Cäsiumbromid hinzufügt, verliert es augenblicklich seine weiße Farbe und nimmt die des orangen Salzes an. Die weißen Nadeln bilden sich in Lösungen, welche nur wenig verdünnter sind, als die für die orange Modifikation erforderlichen. Die Grenzen der Bedingungen, unter denen sich dieses weiße Salz bildet, sind sehr eng, und eine große Reihe von Versuchen war nötig, ehe man befriedigende Ausbeuten erhielt. Zwei verschiedene Proben eines jeden Salzes wurden analysiert. Die weißen Nadeln waren nicht absolut frei von der orangen Verbindung, doch ist es unzweifelhaft, daß sie genügend rein waren, um ihre Zusammensetzung genau zu erweisen.

	Gefunden				Berechnet
	Oranges Salz		Weißes Salz		für $CsPbBr_3$
Cäsium	23.19	23.13	23.02	22.49	22.93
Blei	35.69	35.39	35.24	35.88	35.69
Brom	41.37	41.34	41.47	41.45	41.38
	100.25	99.86	99.73	99.82	100.00

Beim Erhitzen der weissen Modifikation auf etwa 140° nimmt sie allmählich genau die Farbe des orangen Salzes an, ohne ihre äussere Form zu verändern, und diese Farbe bleibt beim Erkalten beständig.

$CsPb_2Br_5$. — Dieses Salz wird gebildet in Lösungen, welche noch verdünnter sind, als jene, aus denen man die vorhergehenden Verbindungen erhält; zuerst wurde es beobachtet bei einem Volum von etwa 160 ccm einer Lösung, welche etwa 50 gr Bromcäsium enthielt. Es bildete sich weiter bei fernerer Verdünnung und Hinzufügung von Bromblei, bis das Volum 1250 ccm erreichte, wobei die Ausscheidung von Bleibromid begann. Demgemäss sind die Bedingungen, unter denen sich das Salz bildet, sehr weite. Die Verbindung krystallisiert in dünnen weissen Plättchen, welche wie das entsprechende Chlorid beträchtliche Verschiedenheiten in ihrem Habitus zeigen. Bisweilen erhielt man Plättchen mit einem Durchmesser von etwa 5 mm. Drei getrennte Krystallausbeuten wurden analysiert.

	Gefunden		Berechnet für $CsPb_2Br_5$.	
Cäsium.....	14.13	14.35	—	14.05
Blei	43.39	43.72	43.45	43.71
Brom	42.23	42.21	—	42.24
	<u>99.75</u>	<u>100.28</u>		<u>100.00</u>

Cäsium- Blei- Jodid und einige gemischte Doppelhalogenide von A. P. WHEELER.

$CsPbJ_3$. — Unter grossem Wechsel der Versuchsbedingungen konnte nur dieses einzige Doppeljodid dargestellt werden. Die Verbindung ist nur in geringem Grade in heissen Jodcäsiumlösungen löslich, so dafs die erhaltenen Ausbeuten stets gering waren. Es bildet sehr dünne rechtwinkelige Prismen, welche eine gelbe Farbe besitzen. Die folgenden Analysen wurden mit gesondert dargestellten Produkten ausgeführt.

	Gefunden		Berechnet für $CsPbJ_3$.	
Cäsium.....	17.90	—	—	18.45
Blei	28.38	27.40	—	28.71
Jod.....	52.83	52.57	—	52.84
	<u>99.11</u>			<u>100.00</u>

Drei Doppelsalze sind durch Auflösen von Bromblei in Lösungen von Chlorcäsium dargestellt worden. Die Analysen zeigen, dafs die beiden Salze sich nicht unverändert verbinden, sondern dafs gewöhn-

lich ein ausgedehnter Austausch der Halogene stattfindet. Demgemäß muß jedes der Produkte als Mischung eines Doppelchlorides mit dem entsprechenden Doppelbromid betrachtet werden.

$Cs_4Pb(Cl, Br)_6$. — Dasselbe entstand in Rhomboedern, wie das Chlorid und Bromid. Zwei Ausbeuten wurden analysiert.

		Gefunden	
Cäsium	54.65	55.50
Blei	19.30	18.61
Chlor	15.89	19.90
Brom	9.52	4.03
		99.36	98.04
Verhältnis Br : Cl		1 : 3.8	1 : 11.2

$CsPb(Cl, Br)_3$. — Dasselbe trat in kleinen rechtwinkeligen Prismen auf, wie das Chlorid und Bromid, und besaß eine gelbe Farbe, die zwischen diesen lag. Zwei Ausbeuten ergaben die folgenden Analysen.

		Gefunden	
Cäsium	30.24	30.50
Blei	44.23	43.55
Chlor	21.44	18.94
Brom	4.00	8.99
		99.91	101.96
Verhältnis Br : Cl		1 : 12	1 : 4.8

$CsPb_2(Cl, Br)_4$. — Dasselbe wurde in weißen Plättchen, die den zwei Doppelsalzen glichen, erhalten. Zwei Produkte wurden analysiert.

		Gefunden	
Cäsium	18.94	—
Blei	51.40	51.97
Chlor	16.29	19.31
Brom	13.27	8.62
		99.90	
Verhältnis Br : Cl		1 : 2.8	1 : 5.

Kalium-Blei-Halogenide,

Beim Studium dieser Körper wurde Sorgfalt darauf verwandt, die Bedingungen zu verzeichnen, unter denen sie dargestellt wurden. In manchen Fällen sind diese Bedingungen nur annähernd angegeben, weil ungewisse Salzmengen oft aus den Lösungen entfernt wurden, entweder zur Analyse, oder um geringere und bessere Ausbeuten an Kristallen zu erhalten. In einzelnen Fällen wurde eine große

Zahl von Analysen ausgeführt. Das rührte von der Thatsache her, daß die Salze einigermassen im Aussehen wechselten, so daß die Analyse mancher Punkte nötig war, um sie zu identifizieren und sicher zu sein, daß sie nicht verschiedene Verbindungen waren.

$3K Pb Cl_3 \cdot H_2 O$. — Wenn man Chlorblei in einer heißen Lösung von Chlorkalium auflöst, welche so konzentriert ist, daß sie in der Kälte nahezu gesättigt ist, so scheidet sich beim Erkalten dieses Doppelsalz aus. Es bildet glänzende prismatische Krystalle, welche am größten in den konzentriertesten Chlorkaliumlösungen sind. Die größten gewonnenen Krystalle hatten eine Länge von mehr als 10 mm und einen Durchmesser von 1 oder 2 mm. Man bemerkte, daß bei Anwendung genügend konzentrierter Lösungen reines Chlorkalium auf dieser Verbindung auskrystallisierte, und somit konnte kein Beweis erbracht werden für die Existenz eines Doppelsalzes, das eine verhältnismäßig größere Menge Chlorkalium enthielt.

Die folgende Tabelle giebt die annähernden Bedingungen an, unter denen die fünf analysierten Proben dargestellt wurden.

	KCl	PbCl ₂	Volum	Volum für 1 g KCl.
A.	400 g	30 g	1100 ccm	2 ³ / ₄ ccm
B.	400 "	80 "	1200 "	3 "
C.	150 "	40 "	450 "	3 "
D.	100 "	25 "	350 "	3 ¹ / ₂ "
E.	300 "	55 "	1300 "	4 ¹ / ₃ "

Die Resultate der Analysen sind die folgenden:

	A.	B.	C.	D.	E.	Berechnet für $3K Pb Cl_3 \cdot H_2 O$.
K	11.38	11.10	10.79	—	—	10.90
Pb	57.46	57.68	57.43	57.94	57.14	57.73
Cl	29.91	29.87	29.81	—	—	29.70
H ₂ O	1.45	1.39	—	1.51	1.88	1.67
	100.20	100.04				100.00

Alle Proben waren vollkommen vor der Analyse an der Luft getrocknet. Bei diesem Verfahren verloren die Krystalle nichts von ihrem Glanz. Eine fein pulverisierte Portion der Probe A verlor nur 0.02 % an Gewicht nach achttägigem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure. Dieselbe Probe erlitt einen weiteren Verlust von 0.23 %, wenn sie zwölf Stunden lang im Dampftrockenschrank erhitzt ward. Das Wasser wurde erst dann schnell abgegeben, als eine Temperatur von etwa 200° erreicht war. Das Salz dekrepitiert, wenn es schnell auf etwa 200° erhitzt wird, und

entspricht in dieser Hinsicht dem Salz, welches REMSEN und HERTY als wasserfrei beschrieben und welchem sie die Formel $KPbCl_3$ zuschrieben. Es kann deshalb kein Zweifel herrschen, daß REMSENS und HERTYS Formel unrichtig ist.

KPb_2Cl_5 . — Dieses Salz wird in verdünnteren Lösungen gebildet, als diejenigen, welche die vorher beschriebene Verbindung liefern. Es tritt wie jene Verbindung in weißen prismatischen Krystallen auf, aber es weicht in Glanz und Gestalt beträchtlich von jener ab, so daß die zwei Salze durch mikroskopische Untersuchung voneinander unterschieden werden können. Das gerade besprochene Salz ist nebenbei wasserfrei, und diese Thatsache macht es leicht, diese Verbindung, wenn sie rein ist, von der anderen zu unterscheiden.

Vier analysierte Ausbeuten wurden unter den folgenden Bedingungen dargestellt:

	KCl	PbCl ₂	Volum	Volum für 1 g KCl.
A.	200 g	50 g	1500 ccm	7½ ccm.
B.	150 „	30 „	1100 „	7⅓ „
C.	150 „	20 „	1100 „	7⅓ „
D.	250 „	55 „	1200 „	4⅘ „

Die Analysen waren folgende

	A.	B.	C.	D.	Berechnet für KPb_2Cl_5 .
Kalium	6.14	5.19	6.18	6.07	6.20
Blei	64.74	66.43	65.85	65.72	65.65
Chlor	28.11	—	28.13	28.08	28.15
Wasser	0.11	—	—	—	0.00
	99.10		100.16	99.87	100.00

Es ergab sich kein Hinweis für die Bildung irgend eines anderen Doppelchlorides, als die Verdünnung über die für die oben angegebenen Produkte angewandte gesteigert ward, und wenn man eine Lösung, welche 1 g KCl in 11 ccm enthielt, benutzte, schied sich reines Chlorblei ab.

$K_2PbBr_4 \cdot H_2O$. — Dieses Salz erhält man durch Auflösen von Bromblei in möglichst konzentrierten Lösungen von Bromkalium. Es bildet glänzende prismatische Krystalle, welche an der Luft beständig sind. Die größten derselben, die man erhielt, besaßen etwa 1 mm Durchmesser und 5 mm Länge. Eine Reihe von Ausbeuten wurde unter den folgenden Bedingungen dargestellt:

	KBr	PbBr ₂	Volum	Volum für 1 g KBr.
A.	400 g	70 g	700 ccm	1 ³ / ₄ ccm
B.	400 "	90 "	700 "	1 ³ / ₄ "
C.	400 "	120 "	800 "	2 "
D.	400 "	130 "	650 "	1 ⁶ / ₁₀ "
E.	500 "	130 "	850 "	1 ⁷ / ₁₀ "
F.	500 "	130 "	775 "	1 ⁹ / ₁₀ "

Diese Produkte ergaben die folgenden Analysen:

	K	Pb	Br	H ₂ O
A.	12.51	34.25	51.47	2.50 = 100.73
B.	12.21	34.59	51.21	2.51 = 100.52
C.	11.89	34.47	51.14	2.44 = 99.94
D.	12.37	34.50	51.35	—
E.	—	34.26	51.40	2.61
F.	12.70	33.89	51.46	2.57 = 100.62

Berechnet
für K₂PbBr₄·H₂O 12.55 33.21 51.35 2.89 = 100.00

Dieses Salz ist offenbar beständig an der Luft, jedoch verliert es über Schwefelsäure sehr langsam Wasser. Eine fein pulverisierte Probe von A verlor 0.23% nach zwölfstündigem Verbleiben im Exsiccator, und dieselbe Portion erlitt einen weiteren Verlust von 0.33% nach acht Tagen. Eine nicht-pulverisierte Probe verlor nur 0.09% während zwölf Stunden, und außerdem 0.17% in acht Tagen. Etwa die Hälfte des Wassers ging fort, wenn die Substanz zwölf Stunden lang im Dampfdruckschrank erhitzt ward. Bei 200° wird das Wasser schnell und vollständig vertrieben.

3KPbBr₃·H₂O. — Die Bedingungen, unter denen dieses Salz sich darstellen läßt, sind ziemlich eng begrenzt, und diese Bedingungen nähern sich an diejenigen für die vorhergehende Verbindung, so daß geringe Unterschiede in den Mengen des angewandten Bleichlorids oder in der Temperatur der Lösung genügen, um die Bildung des anderen Salzes hervorzurufen. Es bildet glänzende, farblose, rautenförmige Krystalle, welche sich leicht von der anderen Verbindung unterscheiden lassen. Die erhaltenen Krystalle besaßen bisweilen einen Durchmesser von 2 oder 3 mm.

Die analysierten Ausbeuten waren unter den folgenden Bedingungen dargestellt:

	KBr	PbBr ₂	Volum	Volum für 1 g KBr.
A.	500 g	130 g	950 ccm	1 ⁹ / ₁₀ ccm
B.	500 "	130 "	1050 "	2 ¹ / ₁₀ "
C.	500 "	140 "	900 "	1 ⁸ / ₁₀ "
D.	500 "	120 "	1050 "	2 ¹ / ₁₀ "
E.	500 "	120 "	1125 "	2 ¹ / ₄ "

Die Analysen waren die folgenden:

	K	Pb	Br	H ₂ O.
A.	8.44	41.91	—	1.29
B.	8.02	42.71	48.95	1.62 = 101.30
C.	8.60	41.61	49.16	1.60 = 100.97
D.	8.08	42.69	48.91	1.14 = 100.82
E.	—	42.61	—	1.17
Berechnet für 3KPbBr ₃ .H ₂ O	7.95	42.06	48.77	1.22 = 100.00

Das Salz ist an der Luft beständig. Eine Probe verlor nach siebentägigem Stehen über Schwefelsäure nur 0.04%. Das Wasser wird bei 100° nur sehr langsam abgegeben.

KPbBr₃.H₂O. — Dieses Salz wurde von REMSEN und HERTY beschrieben. Bei Sommertemperatur, etwa 25°, war ich nicht im stande, es zu erhalten, doch indem man die Mutterlaugen vom vorhergehenden Salz in einen Eiskasten setzte, erhielt man prächtig krystallisierende Ausbeuten. Seine Bildung wurde ebenfalls bemerkt bei Laboratoriums-Temperaturen, wenn das Wetter etwas kühler war, als Mitte Sommers. Es bildet prismatische Krystalle; einige der erhaltenen waren etwa 10 mm lang und 2 mm im Durchmesser. Zwei Ausbeuten wurden analysiert.

	Gefunden		Berechnet für KPbBr ₃ .H ₂ O.
Kalium	8.24	7.90	7.76
Blei	41.23	41.20	41.06
Brom	47.81	—	47.61
Wasser	3.28	3.64	3.57
	<u>100.56</u>		<u>100.00</u>

Das Salz ist für gewöhnlich an der Luft beständig, bei trockenem Wetter jedoch werden die Krystalle allmählich undurchsichtig, und über Schwefelsäure wird etwa zwei Drittel des Wassers schnell abgegeben.

KPb₂Br₅. — Dieses Salz krystallisiert in quadratischen Plättchen von bisweilen 4 oder 5 mm im Durchmesser. Es läßt sich leicht von den anderen Doppelbromiden unterscheiden nicht nur durch seine Form, sondern durch die Thatsache, daß es schnell unter dem Einfluß des Tageslichtes eine blaß-grüne Farbe annimmt. Bei langer Einwirkung, oder im direkten Sonnenlicht verändert sich diese Farbe zu einem blaß-schmutzigen Braun. Ich habe beobachtet, daß Bromblei allein durch lange Einwirkung des Tageslichtes fast schwarz wird. Diese Thatsache scheint nicht allgemein bekannt zu sein.

Die analysierten Proben waren unter folgenden Bedingungen dargestellt:

	KBr	PbBr ₂	Volum	Volum für 1 g KBr.
A.	400 g	130 g	1050 ccm	2 ² / ₃ ccm
B.	400 „	150 „	1250 „	3 ¹ / ₃ „
C.	200 „	75 „	1000 „	5 „

Die Resultate der Analysen sind die folgenden:

	A.	B.	C.	Berechnet für KPb ₂ Br ₅
Kalium	4.75	4.75	4.71	4.58
Blei	49.22	49.11	48.48	48.53
Brom	47.03	46.98	46.89	46.89
	<u>101.00</u>	<u>100.84</u>	<u>100.08</u>	<u>100.00</u>

KPbJ₃.2H₂O. — Erwähnt wurde schon, daß dies das einzige Doppeljodid ist, das sowohl REMSEN und HERTY, als ich darzustellen im stande waren. Es bildet dünne blafs-gelbe Nadeln und entsteht unter weit wechselnden Bedingungen.

Zwei Proben wurden analysiert. A war dargestellt aus etwa 450 g KJ, 75 g PbJ₂ und 600 ccm Volum. Für B benutzte man etwa 400 g KJ, 45 g PbJ₂ und 280 ccm Volum.

	Gefunden		Berechnet für KPbJ ₃ .2H ₂ O
	A.	B.	
Kalium	6.03	6.07	5.90
Blei	30.73	30.13	31.21
Jod	57.57	56.99	57.46
Wasser	5.26	6.04	5.43
	<u>99.59</u>	<u>99.23</u>	<u>100.00</u>

Das Salz ist augenscheinlich an der Luft beständig, jedoch verliert es im Exsiccator Wasser.

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