

Über Alkalidoppelchloride und -bromide des Zinks.

Von

FRITZ EPHRAIM.

Von Alkalidoppelhalogeniden des Zinks sind bisher die folgenden beschrieben worden:

	Fluoride	Chloride	Bromide	Jodide
des Cäsiums	— —	Cs_2ZnCl_4 ^{1 2} Cs_3ZnCl_5 ¹	Cs_2ZnBr_4 ¹ Cs_3ZnBr_5 ¹	Cs_2ZnJ_4 ¹ Cs_3ZnJ_5 ¹
des Kaliums	KZnFl_3 ³ K_2ZnFl_4 ^{4 5}	— K_2ZnCl_4 ^{6 7 8 9 10} (auch mit 1 H_2O) ^{11 12}	— —	KZnJ_3 ¹³ —
des Natriums	NaZnFl_3 ³ —	— $\text{Na}_2\text{ZnFl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^{8 11 14}	— —	— $\text{Na}_2\text{ZnJ}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ¹³
des Am- moniums	$(\text{NH}_4)_2\text{ZnFl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁵ —	$(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ ^{6 7 8 16} (auch mit 1 Mol. H_2O) $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ ^{8 19}	$(\text{NH}_4)_2\text{ZnBr}_4$ ^{19 20} $(\text{NH}_4)_2\text{ZnBr}_5$ ¹⁴	$(\text{NH}_4)_2\text{ZnJ}_4$ ¹³ —

¹ WELLS und CAMPBELL, *Z. anorg. Chem.* **5** (1893), 273.

² GODEFFROY, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **8** (1875), 9.

³ WAGNER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19** (1886), 897.

⁴ BERZELIUS, *Lehrb.*, 5. Aufl., Bd. 3, S. 677.

⁵ POULENC, *Ann. chim. phys.* [7] **2** (1894), 33.

⁶ PIERRE, *Ann. chim. phys.* [3] **16** (1845), 250.

⁷ RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.* **94** (1855), 507.

⁸ MARIGNAC, *Ann. min.* [5] **12** (1857), 15 u. 218.

⁹ NAUMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37** (1904), 4339.

¹⁰ JONES und OTA, *Amer. Chem. Journ.* **22** (1899), 5.

¹¹ SCHINDLER, *Mag. Pharm.* **36**, 47.

¹² RÜDORFF, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **21** (1888), 3048.

¹³ RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.* **43** (1838), 665.

¹⁴ JONES und KNIGHT, *Am. Chem. Journ.* **22** (1899), 110.

¹⁵ VON HELMOLT, *Z. anorg. Chem.* **3** (1893), 115.

¹⁶ DEHÉRAIN, *Bull. soc. chim.* [1] **3** (1861), 81.

Außerdem wurden noch beschrieben die Ammoniumverbindungen NH_4ZnCl_3 ,¹⁶ $\text{NH}_4\text{ZnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,¹⁷ $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,^{11 17 18} $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$,¹⁹ $(\text{NH}_4)_4\text{ZnCl}_6$ ¹⁶ und $(\text{NH}_4)_6\text{ZnCl}_3 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$.¹⁹ Die Nichtexistenz dieser Verbindungen scheint aber durch die Arbeiten von BASE²¹ und besonders von MEERBURG²² ziemlich sicher bewiesen zu sein.

Aus bei anderer Gelegenheit zu erörternden Gründen war eine genauere Kenntnis der Alkalizinkdoppelhalogenide erwünscht, denn trotz der zahlreichen Bearbeiter, welche diese Verbindungen bisher schon gefunden haben, sind wohl nur die eben angeführten Untersuchungen über die Ammoniumzinkchloridverbindungen, sowie die von WELLS und CAMPBELL über die Doppelhalogenide des Cäsiums erschöpfend. Im folgenden wird nun über die Darstellbarkeit der Doppelchloride und -bromide des Natriums, Kaliums, Ammoniums und Lithiums bei Zimmer- bis Wasserbadtemperatur aus den gemischten Lösungen berichtet. Die vorliegende Untersuchung ist eine rein chemische, doch hoffe ich, die darin erhaltenen Resultate noch durch Anwendung physikalisch-chemischer Methoden prüfen zu können.

Kaliumzinkchloride.

MARIGNAC²³ gibt an, daß aus Lösungen von Zinkchlorid und Kaliumchlorid stets das Salz K_2ZnCl_4 auskrystallisiere, gleichgültig, welche der beiden Komponenten im Überschufs sei. In der Tat ist dieser Körper vielfach erhalten worden, wie aus obiger Zusammenstellung ersichtlich, niemals aber wird ein anderes Zinkkaliumdoppelchlorid erwähnt. Dennoch ist auch ein Salz von der Zusammensetzung KZnCl_3 leicht erhältlich.

Eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Zinkchlorid und $\frac{5}{6}$ Mol.-Gew. Kaliumchlorid wurde auf dem Wasserbade verdampft, bis sich eine Krystallhaut auszuschcheiden begann. Bei langsamem Abkühlen krystallisierte zunächst nur das bekannte Salz K_2ZnCl_4 in der nur von SCHINDLER kurz erwähnten Form mit 1 Mol. Wasser. Es bildete kleine, dünne Säulen, zum Teil zu dünnen, aber 2 cm breiten, und etwa

¹⁷ HAUPTZ, *Lieb. Ann.* **66** (1848), 794.

¹⁸ GOLFIER-BASSAYRE, *Ann. chim. phys.* **70**, 344.

¹⁹ ANDRÉ, *Compt. rend.* **94** (1882), 963, 1524.

²⁰ BÖDEKER, *Lieb.-Kopp Jahrb.* **1860**, 17.

²¹ BASE, *Amer. Chem. Journ.* **20** (1898), 646.

²² MEERBURG, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 199.

²³ l. c.

ebenso langen gerippten Blättchen zusammengewachsen, im Gegensatz zu MARIGNACS Beschreibung nicht besonders hygroskopisch. Dieselben verlieren beim Schmelzen das Wasser leicht und erstarren beim Erkalten zu undeutlichen, fettglänzenden Schüppchen. Aus Wasser kann man sie unverändert umkrystallisieren. Um zu zeigen, daß sich das Salz nicht erst beim Umkrystallisieren in K_2ZnCl_4 verwandelt, wird hier auch eine Analyse nicht umkrystallisierten Materiales gegeben, welche natürlich, der Entstehung des Körpers gemäß, zu viel Zink und zu wenig Kalium enthält, jedoch der Formel $K_2ZnCl_4 \cdot H_2O$ ziemlich nahe steht; immerhin weist das Analysenresultat wohl schon auf eine Beimischung von $KZnCl_3$.

I. (nicht umkrystallisiert).

0.8008 g Substanz gaben 1.5348 g AgCl, entspr. 0.3797 g Cl.
 0.9258 g „ „ 0.3260 g ZnS, „ 0.2185 g Zn.
 0.9258 g „ „ 0.4600 g K_2SO_4 , „ 0.2062 g K.
 0.8260 g „ verlor 0.0473 g H_2O .

II. (umkrystallisiert).

0.9206 g Substanz gaben 1.7302 g AgCl, entspr. 0.4280 g Cl.
 1.0060 g „ „ 0.3228 g ZnS, „ 0.2163 g Zn.
 1.0060 g „ „ 0.5777 g K_2SO_4 , „ 0.2590 g K.
 0.8536 g „ „ 0.0512 g H_2O .

	Berechnet:		Gefunden:	
2K	78.3	25.72	I. 22.27	II. 25.76
Zn	65.4	21.48	23.60	21.50
4Cl	141.8	46.90	47.41	46.49
H_2O	18	5.90	5.73	6.00
$K_2ZnCl_4 \cdot H_2O$	303.5	100.00	99.01	99.75

In anderen Fällen wurde übrigens das Salz auch wasserfrei erhalten (vgl. unten).

Liefs man nun die sirupöse Mutterlauge dieser Verbindung einige Tage an der Luft stehen, so krystallisierte das gesuchte Salz von der Zusammensetzung $KZnCl_3$ aus. Dasselbe bildete klare, dicke Prismen, scheinbar dem monoklinen System angehörend, mit deutlich ausgeprägter Basis, Orthopinakoid und Prisma, nach dem Orthopinakoid tafelförmig zusammengedrückt. Auch diese Verbindung hielt sich einige Zeit ganz gut an der Luft ohne zu zerfließen. Wie bereits aus ihrer Darstellungsweise hervorgeht, ist sie nicht unverändert umkrystallisierbar, sondern liefert zum großen

Teil dabei K_2ZnCl_4 , und erst wenn sich die Mutterlauge sehr an $ZnCl_2$ angereichert hat, krystallisiert wieder $KZnCl_3$. Hieraus mag es sich erklären, daß MARIIGNAC das Salz nicht erhielt. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I.	0.6756 g Substanz gaben	1.1832 g AgCl,	entspr.	0.2927 g Cl.
	0.8494 g	„ „ 0.3458 g ZnS,	„	0.2317 g Zn.
	0.8494 g	„ „ 0.3144 g K_2SO_4 ,	„	0.1409 g K.
	0.7595 g	„ „ 0.1087 g H_2O .		
II.	0.9891 g Substanz gaben	1.7242 g AgCl,	entspr.	0.4263 g Cl.
	0.8123 g	„ „ 0.3200 g ZnS,	„	0.2144 g Zn.
	0.7560 g	„ „ 0.2578 g K_2SO_4 ,	„	0.1158 g K.
	0.7836 g	„ „ 0.1154 g H_2O .		

	Berechnet:		Gefunden:	
K	39.15	15.86	I. 16.61	II. 16.05
Zn	65.4	26.49	27.32	26.39
3 Cl	106.35	43.07	43.32	43.10
2 H_2O	36	14.58	14.31	14.73
$KZnCl_3 \cdot 2H_2O$	246.9	100.00	101.56	100.27

Nachdem sich so ergeben hatte, daß ein Doppelsalz mit weniger als 2 Mol. Kaliumchlorid wohl beständig sei, sollte andererseits versucht werden, ob nicht auch ein solches mit mehr als 2 Mol. Kaliumchlorid erhalten werden könne. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von 1 Mol. Zinkchlorid und 6 Mol. Kaliumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur der Verdampfung überlassen. Es schied sich, wie zu erwarten, anfangs reines Kaliumchlorid aus, das mehrfach abfiltriert wurde, bis schließlicb zinkreiche Krystalle erschienen. Diese waren aber keine neue Verbindung, sondern das bekannte Salz K_2ZnCl_4 , diesmal wasserfrei.

0.6718 g Substanz gaben	0.4134 g K_2SO_4 ,	entspr.	0.1853 g K.
0.6718 g	„ „ 0.2289 g ZnS,	„	0.1534 g Zn.
0.4045 g	„ „ 0.8114 g AgCl,	„	0.2014 g Cl.

	Berechnet:		Gefunden:
2 K	78.3	27.42	27.58
Zn	65.4	22.90	22.68
4 Cl	141.8	49.70	49.79
K_2ZnCl_4	285.5	100.02	100.05

Auch beim Verdampfen der oben beschriebenen Lösung auf dem Wasserbade wurde kein anderes Resultat erzielt. Es scheint

also, wenigstens bei den innegehaltenen Temperaturen, ein Doppelsalz mit mehr als 2 Mol. Kaliumchlorid auf 1 Mol. Zinkchlorid nicht darstellbar zu sein.

Kaliumzinkbromide.

Doppelverbindungen von Zinkbromid mit Kaliumbromid sind bisher noch nicht beschrieben worden. Zwei solche Verbindungen, $\text{KZnBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{ZnBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ können ohne Schwierigkeit dargestellt werden. Die erste derselben entsteht, wenn man die Lösung gleicher Moleküle Kaliumbromid und Zinkbromid — ein geringer Überschufs des letzteren ist nicht von Nachteil — auf dem Wasserbade stark eindampft. Beim Abkühlen krystallisierte daraus eine prächtige Druse, welche sich aus zentimeterlangen Krystallsäulen zusammensetzte, die an der Spitze zugeshärft waren. Ein frei ausgebildeter Krystall hatte die Form einer länglich sechseitigen Tafel. Diese Substanz ist nicht wesentlich hygroskopisch.

I. 0.9301 g Substanz gaben 1.3764 g AgBr, entspr. 0.5857 g Br.
 1.1530 g „ „ 0.2861 g ZnS, „ 0.1920 g Zn
 1.1530 g „ „ 0.2659 g K_2SO_4 , „ 0.1192 g K.
 1.1335 g „ verloren 0.1096 g H_2O .

II. 1.0722 g Substanz gaben 1.5912 g AgBr, entspr. 0.6771 g Br.
 1.0121 g „ „ 0.2522 g ZnS, „ 0.1690 g Zn.
 0.9876 g „ verloren 0.0927 g H_2O .

	Berechnet:		Gefunden:	
Zn	65.4	17.19	I. 16.65	II. 16.76
3Br	230.88	63.06	62.97	63.15
K	39.15	10.31	10.46	10.70 (Diff.)
2 H_2O	36	9.45	9.67	9.39
$\text{KZnBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	380.43	100.01	99.75	100.00

Die zweite Verbindung, $\text{K}_2\text{ZnBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, entsteht sowohl aus den Lösungen berechneter Mengen der Komponenten, als auch bei Anwendung eines beliebig großen Überschusses von Kaliumbromid.

Zunächst wurde eine Lösung von 1 Mol. Zinkbromid und 2 Mol. Kaliumbromid, welche zur Beseitigung einer geringen Ausscheidung von basischem Zinkbromid mit einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure versetzt war, auf dem Wasserbade bis zur Sirupskonsistenz eingedampft. Beim Abkühlen schied sie dünne zentimeterlange, haarfeine Nadeln aus; beim Stehen im Vakuum über Nacht entstand ein

körniger Krystallkuchen. Die zur Analyse (I) verwendete Substanz war bald nach Beginn des Auskrystallisierens aus der Mutterlauge herausgenommen und zwischen Filtrierpapier getrocknet worden.

I. 0.8611 g Substanz gaben 0.1615 g ZnS, entspr. 0.1084 g Zn.
 0.8611 g „ „ 0.2725 g K_2SO_4 , „ 0.1223 g K.
 0.7861 g „ „ 1.1887 g AgBr, „ 0.5059 g Br.
 0.6781 g „ verloren 0.0484 g H_2O .

Dampft man eine Lösung von Zinkbromid mit einem großen Überschufs von Kaliumbromid ein, so krystallisiert letzteres beim Erkalten unverändert wieder aus. Wiederholt man das Eindampfen und Auskrystallisieren so lange, bis sich kein Kaliumchlorid mehr ausscheidet, so krystallisiert schliesslich $K_2ZnBr_4 \cdot 2H_2O$ in haarfeinen Nadeln, welche sich bei mehrtägigem Stehen in der Mutterlauge in kompaktere Krystallaggregate umwandeln, die aber gleichfalls aus Nadeln bestehen.

II. 0.9736 g Substanz gaben 0.1960 g ZnS, entspr. 0.1315 g Zn.
 0.9736 g „ „ 0.3376 g K_2SO_4 , „ 0.1516 g K.
 0.8772 g „ „ 1.3185 g AgBr, „ 0.5605 g Br.
 0.5598 g „ verloren 0.0446 g Wasser.

	Berechnet:		Gefunden:	
2K	78.3	15.68	I. 15.36	II. 15.46
Zn	65.4	13.09	12.70	13.50
4Br	310.84	64.03	64.35	63.89
2 H_2O	36	7.20	7.14	7.96
$K_2ZnBr_4 \cdot 2H_2O$	499.54	100.02	99.55	100.81

Die Verbindung ist nicht hygroskopisch. Bei vorsichtigem Erhitzen verliert sie unter teilweisem Schmelzen ihren Wassergehalt und schmilzt bei stärkerer Hitze zu einer leichtflüssigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu perlglänzenden Schuppen erstarrt. Bei höherer Temperatur findet Zersetzung unter Abgabe weißer Dämpfe statt.

Außer den Verbindungen $KZnBr_2 \cdot 2H_2O$ und $K_2ZnBr_4 \cdot 2H_2O$ ließen sich keine Kaliumzinkbromide erhalten.

Natriumzinkchlorid.

Ähnlich wie von Verbindungen des Kaliumchlorids mit Zinkchlorid bisher nur eine einzige, K_2ZnCl_4 , beschrieben worden war, während, wie oben gezeigt ist, auch eine Verbindung $KZnCl_3$ existiert, so kennt die Literatur auch nur ein einziges Natriumzinkchlorid; $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$. Im Gegensatz zu den Kaliumverbindungen glückte

hier die versuchte Darstellung einer Verbindung NaZnCl_3 nicht. Zwecks Darstellung einer solchen wurde eine Lösung gleicher Mol. der Komponenten (56 g ZnCl_2 , 22 g (theoret. 24 g) NaCl) auf dem Wasserbade eingedampft, bis die Krystallisation begann. Beim Erkalten erstarrte die ganze Masse zu einem aus feinen Nadeln bestehenden, Mutterlauge enthaltenden Kuchen. Da die Krystalle nicht stark hygroskopisch sind (in dünner Schicht der Luft ausgesetzt, zerflossen sie allerdings), so ließen sie sich gut abpressen. Sie wurden darauf nochmals aus Wasser umkrystallisiert (Analyse II). Um zu zeigen, daß dieses Umkrystallisieren nicht etwa eine Zersetzung von ursprünglich gebildetem NaZnCl_3 hervorruft, wird unten auch die Analyse (I) der nicht umkrystallisierten Nadeln gegeben. Dieselbe gibt naturgemäÙ noch keine scharfen Analysenzahlen, doch ist daraus genügend ersichtlich, daß unter den angegebenen Umständen keine Bildung von NaZnCl_3 erfolgt.

Alsdann wurde versucht, durch Anwendung eines noch größeren Überschusses von Zinkchlorid und Eindunsten über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung mit höherem Zinkgehalt zu gewinnen. Aber auch bei Anwendung von nur $\frac{1}{2}$ Mol. Natriumchlorid auf 1 Mol. Zinkchlorid entstand wieder die Verbindung $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, diesmal in drusenförmig vereinigten Spiefen, welche mehrere Zentimeter lang warm und, wie die Analyse (III) zeigte, etwas Mutterlauge einschlossen.

I.	0.4975 g	Substanz gaben	0.1912 g	Na_2SO_4 ,	entspr.	0.0619 g	Na.
	0.4975 g	„	0.1424 g	ZnS ,	„	0.9542 g	Zn.
	0.5036 g	„	0.9206 g	AgCl ,	„	0.2279 g	Cl.
	1.0388 g	„	0.1952 g	H_2O .			
II.	0.6371 g	Substanz gaben	0.2911 g	Na_2SO_4 ,	entspr.	0.0943 g	Na.
	0.6371 g	„	0.2025 g	ZnS ,	„	0.1357 g	Zn.
	0.6111 g	„	1.1414 g	AgCl ,	„	0.2822 g	Cl.
	0.5890 g	„	0.1043 g	H_2O .			
III.	0.9446 g	Substanz gaben	0.4266 g	Na_2SO_4 ,	entspr.	0.1382 g	Na.
	0.9446 g	„	0.2900 g	ZnS ,	„	0.1944 g	Zn.
	0.8512 g	„	1.5650 g	AgCl ,	„	0.3868 g	Cl.
	1.1630 g	„	0.2111 g	H_2O .			

	Berechnet:		Gefunden:		
2 Na	46.1	14.99	I. 12.45	II. 14.81	III. 14.62
Zn	65.4	21.28	19.18	21.30	20.58
4 Cl	141.8	46.14	48.06	46.18	45.44
3 H_2O	54	17.59	18.79	17.70	18.15
$\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	307.3	100.00	98.48	99.99	98.79

Die Verbindung ist, wie aus dem Gesagten bereits hervorgeht, aus Wasser unverändert umkrystallisierbar. Bei trockenem Erhitzen schmilzt sie zunächst in ihrem Krystallwasser, erstarrt aber wieder, sobald sich das Krystallwasser verflüchtigt hat. Bei höherer Temperatur schmilzt sie wieder zu einer erst trüben, dann klaren Flüssigkeit, die sich bei wenig höherer Temperatur unter Abgabe weißer Dämpfe zersetzt. Läßt man sie vor Eintritt der Zersetzung wieder erkalten, so erstarrt sie zu einer ziemlich glänzenden, aus dünnen Nadeln bestehenden Masse.

Natriumzinkbromide.

Natriumzinkbromide sind bisher überhaupt noch nicht beschrieben worden. Die Darstellung zweier verschiedener Verbindungen, $\text{NaZnBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{ZnBr}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gelang ohne weitere Schwierigkeiten, was besonders für die erstere Verbindung bemerkenswert ist, da die analoge Chlorverbindung, NaZnCl_3 , nicht dargestellt werden konnte. Sie wurde erhalten, als eine Lösung von $\frac{3}{4}$ Mol. Natriumbromid und 1 Mol. Zinkbromid auf dem Wasserbade sehr stark eingedampft und dann abgekühlt wurde. Sie erstarrte hierbei zu einem zerdrückbaren Kuchen, in welchem sich lange Säulen erkennen ließen. Die abgesaugten Krystalle besaßen das Aussehen glänzender Schuppen; sie waren recht hygroskopisch, ließen sich aber doch im Exsiccator auf Ton in befriedigender Weise trocknen. — Verwandte man nicht einen Überschufs von Zinkbromid, sondern gleiche Moleküle der Komponenten, so schied sich zwar auch die Verbindung $\text{NaZnBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus, die dann aber nicht unwesentliche Mengen des natriumreicheren Salzes einschloß. Das so dargestellte Salz enthielt dann bei zwei Analysen nur 67.32 und 67.67% Brom, 19.83% Zn und 7.25% Natrium. Die folgende Analyse rührt von Material her, welches unter Anwendung von nur $\frac{3}{4}$ Mol. Natriumbromid erhalten war:

1.0104 g	Substanz	gaben	0.2100 g	Na_2SO_4 ,	entsprech.	0.0680 g	Na.
1.0104 g	„	„	0.2866 g	ZnS ,	„	0.1910 g	Zn.
0.9164 g	„	„	1.4885 g	AgBr ,	„	0.6334 g	Br.
0.8736 g	„	„	0.0454 g	H_2O .			

	Berechnet:		Gefunden:
Na	23.05	6.65	6.73
Zn	65.40	18.88	18.90
3 Br	239.88	69.27	69.12
H_2O	18	5.21	5.20
$\text{NaZnBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	346.33	100.01	99.95

Die zweite Verbindung, Na_2ZnBr_4 , erhält man gleichfalls aus einer Lösung berechneter Mengen der Komponenten. Dampft man dieselbe auf dem Wasserbade bis zum Beginn der Krystallisation ein, so erhält man beim Erkalten zu hübschen Rosetten vereinigte Nadelchen. Diese müssen, wenn sie in genügender Menge auskrystallisiert sind, auf erwärmtem Ton abgepresst werden, da bei längerem Stehen auch die ganze Mutterlauge erstarrt. Sie sind hygroskopisch und zerfließen an der Luft allmählich. Beim Erwärmen schmelzen sie leicht in ihrem Krystallwasser, werden nach Vertreibung desselben wieder fest, schmelzen aber bei höherer Temperatur nochmals. Läßt man diese Schmelze erkalten, so erstarrt sie in langen, glänzenden Nadeln, erhitzt man sie aber weiter, so zersetzt sie sich unter Entwicklung weißer Dämpfe.

I. 1.4852 g Substanz gaben 0.4096 g Na_2SO_4 , entspr. 0.1327 g Na.
 1.4852 g „ „ 0.2706 g ZnS , „ 0.1813 g Zn.
 0.7370 g „ „ 1.0675 g AgBr , „ 0.4543 g Br.
 0.9172 g „ „ 0.1574 g H_2O .

II. 1.0100 g Substanz gaben 0.2804 g Na_2SO_4 , entspr. 0.0909 g Na.
 1.0100 g „ „ 0.1853 g ZnS , „ 0.1242 g Zn.
 0.5246 g „ „ 0.7583 g AgBr , „ 0.3227 g Br.
 0.7236 g „ „ 0.1259 g H_2O .

	Berechnet:		Gefunden:	
2 Na	46.1	8.83	I. 8.94	II. 9.00
Zn	65.4	12.55	12.21	12.30
4 Br	319.84	61.35	61.64	61.51
5 H_2O	90	17.27	17.16	17.40
$\text{Na}_2\text{ZnBr}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	521.34	100.00	99.95	100.21

Ammoniumzinkchloride.

Die beiden Ammoniumzinkchloride $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ und $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ sind in der Literatur (vgl. S. 56 u. 57), so ausführlich beschrieben, daß sich ihre Neuuntersuchung erübrigte. Aufser diesen beiden Verbindungen sind jedoch noch einige andere beschrieben, deren Existenz von MEERBURG (vgl. S. 57) bestritten wird. So erwähnt DEHÉRAIN¹ z. B. eine Verbindung $(\text{NH}_4)_4\text{ZnCl}_6$, welche aus der chlorwasserstoffsäuren Lösung von $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ in gezahnten Nadeln krystallisieren soll. Da aber $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ durch Wasser bereits zersetzt wird, so

¹ Bull. soc. chim. [1] 3 (1861), 81.

war es wenig wahrscheinlich, daß eine Lösung von $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Chlorwasserstoffsäure sich anders verhalten solle als eine Lösung, welche Zinkchlorid und Ammoniumchlorid enthält; aus einer solchen krystallisiert aber selbst bei Überschuß von Ammoniumchlorid höchstens die Verbindung $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ aus. — In der Tat ergab eine bis zur beginnenden Krystallisation eingedampfte Lösung von $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beim Erkalten einen Ausschluß von Ammoniumchlorid, aus dessen Mutterlauge dann schöne Krystalle von $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ erhalten wurden:

0.3439 g Subst. gaben 0.8256 g AgCl, entspr. 59.37% Cl; ber. 59.86%.
0.5870 g „ „ 0.1741 g ZnS, „ 19.90% Zn; „ 18.55%.

Anstatt der DEHÉRAINSchen Verbindung war also diejenige von MARIIGNAC entstanden, welche, wie nach der Darstellung zu erwarten war, durch etwas Ammoniumchlorid verunreinigt war.

Zur Darstellung des Körpers $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ möge hier noch bemerkt werden, daß die diesbezüglichen Angaben der Literatur nicht ganz korrekt sind. Leitet man nämlich, wie die Vorschrift lautet, in eine heisse, konzentrierte Lösung von Zinkchlorid Ammoniakgas ein, bis der anfänglich entstehende Niederschlag wieder gelöst ist, so erhält man beim Erkalten nur $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Das Produkt mit mehr Ammoniak wird aber ohne Schwierigkeit erhalten, wenn man die Lösung weiter mit Ammoniakgas sättigt und im Ammoniakstrome erkalten läßt.

0.1923 g Substanz verbrauchten 33.50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , entsprechend 29.60% NH_3 ; berechnet 29.80%.

Ammoniumzinkbromide.

Außer der bereits seit langer Zeit bekannten Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{ZnBr}_4$ wurde vor einigen Jahren von JONES und KNIGHT¹ die Existenz eines zweiten Doppelbromids, $(\text{NH}_4)_3\text{ZnBr}_5$, erwiesen. Genau dieselben Doppelsalztypen sind auch bei den ausführlich erforschten Cäsiumzinkbromiden (vgl. S. 56) bekannt. Immerhin war es auffallend, daß der bei den Kalium-, Natrium- und Ammoniumdoppelchloriden gefundene Typus $\text{Me}^1\text{Zn}(\text{Halog})_3$ hier nicht bekannt war. Die daraufhin angestellten Versuche zeigten dann auch, daß eine Verbindung NH_4ZnBr_3 ohne Schwierigkeit erhalten werden kann. Dieselbe entsteht, wenn man die Lösung berechneter Mengen

¹ *Amer. Chem. Journ.* 22 (1899), 110; *Chem. Centrbl.* 1899 II, 602.

der Komponenten auf dem Wasserbade bis zur eben beginnenden Krystallisation eindampft. Beim Abkühlenlassen bildet sich ein Brei kleiner, flimmernder Blättchen, welche auf Ton gestrichen und 12 Stunden über Calciumchlorid aufbewahrt wurden. Da die Substanz hierbei nicht genügend getrocknet wurde, so wurde auf die Bestimmung des Wassergehaltes der Verbindung verzichtet.

0.3707 g Substanz gaben 0.01742 g NH_3 , entspr. 4.70% NH_3 .
 0.8025 g Subst. gab. 1.3140 g AgBr, entspr. 0.5592 g Br, entspr. 69.68% Br.
 0.8025 g „ „ 0.2344 g ZnS, „ 0.1571 g Zn, „ 16.37% Zn.
 1.3908 g „ „ 0.3424 g ZnS, „ 0.2295 g Zn, „ 16.50% Zn.

Molekularquotienten:

Zn 0.254	:	Br 0.870	:	NH_4 0.276
= 0.92	:	3.18	:	1
1	:	3	:	1

Obgleich also eine Beimischung von NH_4Br , bzw. von $(\text{NH}_4)_2\text{ZnBr}_4$ unverkennbar ist, so ist doch aus dieser Analyse mit Sicherheit zu schließen, daß eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{ZnBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ vorliegt.

Da nun JONES und KNIGHT gezeigt haben, daß eine Verbindung $(\text{NH}_4)_3\text{ZnBr}_5$ existiert, während derartige Körper mit Kalium oder Natrium nicht darstellbar waren, so erschien es nicht unmöglich, daß auch Körper mit noch höherem NH_4Br -Gehalt, also etwa $(\text{NH}_4)_4\text{ZnBr}_6$, existierten. Um daher das Maximum der Aufnahmefähigkeit an Ammoniumbromid zu ermitteln, wurde eine Lösung von 1 Mol. Zinkbromid und 6 Mol. Ammoniumbromid auf dem Wasserbade eingedampft und dann abgekühlt. Hierbei schied sich zuerst Ammoniumbromid ab. Das Eindampfen, Krystallisierenlassen und Abfiltrieren wurde dann so oft wiederholt, bis sich dem Ammoniumbromid anders geartete Krystalle beizumischen begannen, worauf die filtrierte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur weiter verdunstet wurde. Hierbei entstanden schöne, bis 1 cm große, ziemlich dicke, flache Prismen; dieselben waren nicht hygroskopisch, ziemlich klar, glasglänzend, teilweise miteinander verwachsen und von monoklinem Habitus.

I. 0.4300 g Substanz verbrauchten 26.62 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , entsprechend 0.04525 NH_4 .

0.6670 g Substanz gaben 1.1909 g AgBr, entspr. 0.5067 g Br.
 0.6905 g „ „ 0.1115 g ZnS, „ 0.0747 g Zn.

II. 0.4420 g Substanz verbrauchten 27.30 cem $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , entsprechend 0.0491 g NH_4 .

0.5010 g Substanz gaben 0.8756 g AgBr, entspr. 0.3726 g Br.

0.6372 g „ „ 0.1163 g ZnS, „ 0.0779 g Zn.

	Berechnet:		Gefunden:	
3 NH_4	54.01	10.56	I. 10.53	II. 10.49
Zn	65.40	12.10	10.82	12.22
5 Br	399.80	74.49	74.47	74.35
H_2O	18	3.35	—	—
$(\text{NH}_4)_3\text{ZnBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	537.21	100.00		

Eine Verbindung mit höherem Gehalt an Ammoniumbromid läßt sich also unter den angegebenen Bedingungen nicht darstellen.

Lithiumzinkchloride.

Derartige Verbindungen sind bisher noch nicht beschrieben worden.

Zwecks Darstellung einer Verbindung LiZnCl_3 wurde eine Lösung von 2 Mol. Zinkchlorid mit 1 Mol. festem Lithiumcarbonat versetzt, welches dabei unter Gasentwicklung zum Teil in Lösung ging. Es wurde alsdann tropfenweise Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, bis völlige Lösung eingetreten war und die so erhaltene Flüssigkeit stark eingedampft. Beim Erkalten der schon etwas sirupösen Lösung fiel ein krystallinisches Pulver aus, das aus mikroskopischen, dünnen, regelmäsig sechseitigen Blättchen bestand. Dasselbe war frei von Lithium und bestand aus basischem Zinkchlorid von der Formel $\text{ZnCl}_2, \text{ZnCl}(\text{OH})$. Dieser Körper löste sich sehr leicht in verdünnten Säuren, sowie auch beim Erwärmen in größeren Mengen der (sauer reagierenden!) Mutterlauge; mit Wasser dagegen zersetzte er sich unter Abscheidung von Zinkhydroxyd. Bei trockenem Erhitzen verlor er Wasser und gab Dämpfe von Zinkchlorid ab.

Basische Zinkchloride sind bereits in so großer Menge beschrieben, daß es fraglich ist, ob alle diese Körper wirkliche Individuen darstellen. Wir finden in der Literatur¹ die folgenden Oxychloride:

9 ZnO , $\text{ZnCl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	4 ZnO , ZnCl_2
8 ZnO , $\text{ZnCl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	3 ZnO , $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
6 ZnO , $\text{ZnCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	3 ZnO , $\text{ZnCl}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
5 ZnO , $\text{ZnCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	2.5 ZnO , $\text{ZnCl}_2 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$
4.5 ZnO , $\text{ZnCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1.5 ZnO , $\text{ZnCl}_2 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$.

¹ GMELIN-KRAUT, Handbuch, 7. Aufl., Bd. IV, 1, S. 47 f.

Hieran schließt sich nun der beschriebene Körper $\text{ZnO} \cdot 3\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (oder $\text{Zn} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{ZnCl}_2$) als das am wenigsten basische Glied an. Derselbe zeichnet sich vor den früher beschriebenen basischen Chloriden dadurch aus, daß er eine deutliche Krystallform besitzt.

I.	0.7863 g	Substanz	gaben	0.5614 g	ZnS ,	entspr.	0.3762 g	Zn.
	0.5107 g	„	„	0.8224 g	AgCl ,	„	0.2033 g	Cl.
II.	0.6406 g	Substanz	gaben	0.4648 g	ZnS ,	entspr.	0.3119 g	Zn.
	0.8642 g	„	„	1.3622 g	AgCl ,	„	0.3370 g	Cl.
				Ber. für $\text{ZnCl}_2, \text{Zn(OH)Cl}$:		Gefunden:		
	Zn	65.4		47.88		47.84	47.98	
	Cl	35.45		39.23		38.87	39.00	

Überläßt man die Mutterlauge dieser Verbindung im Vakuum über Schwefelsäure einige Tage der Verdunstung, so erhielt man in erheblichen Mengen 2—3 mm breite, parallel verwachsene Säulen, die eine Länge von mehreren Zentimetern besaßen. Bei sehr langsamem Krystallisieren sind die Krystalle mehr tafelförmig verbreitert. Sie sind äußerst hygroskopisch, zerfließen an der Luft auf Papier in kurzer Zeit und sind daher schwierig zu trocknen. Ihre Zusammensetzung entspricht jedenfalls der Formel $\text{LiZnCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (den gleichen Wassergehalt besitzt das Natriumsalz), doch wurde aus den erwähnten Gründen etwas zu viel Wasser bei der Analyse gefunden. Zum Vergleich werden unten auch die für einen Gehalt von 4 Mol. Wasser berechneten Zahlen angeführt:

I.	1.1212 g	Substanz	gaben	0.2500 g	Li_2SO_4 ,	entspr.	0.0319 g	Li.
	1.1212 g	„	„	0.4603 g	ZnS ,	„	0.3084 g	Zn.
	1.1338 g	„	„	2.0475 g	AgCl ,	„	0.5066 g	Cl.

Aus diesen Zahlen ergibt sich das Molekularverhältnis: $\text{Li} : \text{Zn} : \text{Cl} = 0.43 : 0.42 : 1.28$, also jedenfalls 1 : 1 : 3.

	Ber. für $3\text{H}_2\text{O}$:		Ber. für $4\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
Li	3.01		2.79	3.04
Zn	27.96		25.95	27.51
Cl	45.81		42.52	44.68
H_2O	23.23		28.74	24.77 (Diff.)
	100.01		100.00	100.00

Ein zweites Lithiumzinkchlorid, $\text{Li}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wurde erhalten, als eine Lösung berechneter Mengen der Komponenten bis zur

Sirupdicke eingedampft und dann mehrere Wochen im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt wurde. Es krystallisierte in grossen, wasserhellen, sehr gut ausgebildeten flachen Prismen, die an den Enden rechtwinklig abgeschnitten waren. Sie sind sehr hygroskopisch, zerfliessen an der Luft, können aber doch durch rasches Abpressen zwischen Filtrierpapier genügend getrocknet werden.

I. 1.3622 g Substanz gaben 0.5735 g Li_2SO_4 , entspr. 0.0730 g Li.
 1.3622 g „ „ 0.5250 g ZnS , „ 0.3523 g Zn.
 0.5612 g „ „ 1.2567 g AgCl , „ 0.3109 g Cl.
 0.6868 g „ „ 0.0957 g H_2O .

II. 0.8760 g Substanz gaben 0.3693 g Li_2SO_4 , entspr. 0.0470 g Li.
 0.8760 g „ „ 0.3313 g ZnS , „ 0.2255 g Zn.
 0.4876 g „ „ 0.9119 g AgCl , „ 0.2256 g Cl.
 0.8137 g „ „ 0.1159 g H_2O .

	Berechnet:		Gefunden:	
2 Li	14.06	5.42	I. 5.36	II. 5.37
Zn	65.40	25.30	25.67	25.34
4 Cl	141.80	55.26	55.44	55.30
2 H_2O	36	14.01	14.21	14.25
$\text{Li}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	257.26	99.99	100.63	100.26

Um schliesslich zu erfahren, wieviel Lithiumchlorid sich im Maximum mit Zinkchlorid verbindet, wurde eine Lösung von 6 Mol. LiCl und 1 Mol. ZnCl_2 so oft auf dem Wasserbade eingedampft, abgekühlt und filtriert, als sich noch Lithiumchlorid ausschied. Die Tension der so erhaltenen sirupösen Mutterlauge war eine so geringe, dafs sie auf dem Wasserbade nicht mehr an Gewicht verlor. Dies spricht dafür, dafs in ihr kein „Lösungs“-wasser mehr enthalten war, sondern dafs sie eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Verbindung darstellte. Durch Abkühlen auf -20° war sie noch nicht zum Krystallisieren zu bringen, schied aber dabei auch kein Lithiumchlorid mehr ab. Bei mehrmonatlichem Stehen im Exsiccator blieb sie unverändert, erst nach etwa einem halben Jahre krystallisierten ziemlich plötzlich schöne Krystalle von Lithiumchlorid. Die Analyse der sirupösen Flüssigkeit führte zu der Formel $\text{Li}_3\text{ZnCl}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Erwiesen ist es natürlich nicht, dafs diese Flüssigkeit eine Verbindung darstellt; die angeführten Tatsachen machen es jedoch einigermassen wahrscheinlich.

1.0851 g Substanz gaben 0.4072 g Li_2SO_4 , entspr. 0.0518 g Li.
 1.0851 g „ „ 0.2368 g ZnS , „ 0.1587 g Zn.
 0.9020 g „ „ 1.4729 g AgCl , „ 0.3642 g Cl.

	Berechnet:		Gefunden:
3 Li	21.03	4.75	4.77
Zn	65.4	14.65	14.63
5 Cl	177.25	40.02	40.33
10 H_2O	180	40.58	40.27
$\text{Li}_3\text{ZnCl}_5 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	443.68	100.00	100.00

Die Ergebnisse dieser Untersuchung führen nunmehr zu folgender Tabelle von Alkalizinkchloriden und -bromiden:

	Cäsium	Kalium	Natrium	Ammonium	Lithium
A. Chloride	—	* $\text{KZnCl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	—	—	* $\text{LiZnCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$
	Cs_2ZnCl_4	K_2ZnCl_4 (a. mit 1 H_2O)	$\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ (auch mit 1 H_2O)	* $\text{Li}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
	Cs_3ZnCl_5	—	—	$(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$	* $\text{Li}_3\text{ZnCl}_5 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}(?)$
B. Bromide	—	* $\text{KZnBr}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	* $\text{NaZnBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	* $(\text{NH}_4)\text{ZnBr}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	—
	Cs_2ZnBr_4	* $\text{K}_2\text{ZnBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	* $\text{Na}_2\text{ZnBr}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{ZnBr}_4$	—
	Cs_3ZnBr_5	—	—	$(\text{NH}_4)_3\text{ZnBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—

Die mit * bezeichneten Verbindungen sind bisher noch nicht beschrieben worden. Ausser diesen wurde ein basisches Zinkchlorid, ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$, neu dargestellt.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Mai 1908.