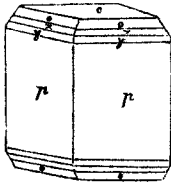


192. P. Groth: Ueber die Isomorphie der Verbindungen des Quecksilbers mit 2 Atomen Chlor, Brom, Jod, Cyan.

Die von Herrn Oppenheim (s. vor. Aufs.) dargestellte neue Verbindung  $\text{HgJBr}$ , welche mir derselbe gütigst zur Untersuchung übergab, hat folgende krystallographische Eigenschaften:

Die schwefelgelben durchsichtigen Krystalle sind rhombische Prismen  $p$  mit der geraden Endfläche  $c$  (s. die Fig.), die Combinationsecken beider abgestumpft durch die Pyramide  $o$  oder durch dieselbe und die beiden abgeleiteten  $x$  und  $y$ , letztere zuweilen vorherrschend. Die Prismenflächen sind glänzend, die der Pyramiden indess ziemlich matt, daher die Messungen der letzteren weniger genau.



Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältniss (der Brachydiag.: Makrodiag.: Verticalaxe):

$$a : b : c = 0,6443 : 1 : 0,9194.$$

Vorkommende Flächen:  $p = \infty P$ ,  $c = oP$ ,  $o = P$ ,  $x = 2P$ ,  $y = 4P$ .

Beobachtete und berechnete Kartenwinkel:

	berechnet	beobachtet
$p : p \text{ an } a$		*114° 25'
$p : p \text{ an } b$	65° 35'	
$p : o$		*149 30
$o : c$	120 30	120 32
$x : c$	106 25	106 49
$y : c$	98 23	98 35

Spaltbarkeit vollkommen nach  $c = oP$ .

Vereinzelt Zwillingkrystalle nach einer Fläche von  $p$  verwachsen.

Die optische Axenebene ist die Basis  $c$ ; die Axen liegen den Prismenflächen nahe parallel, die Makrodiagonale ist erste Mittellinie.

Diese Verbindung ist offenbar vollkommen isomorph mit  $\text{HgJ}_2$ , und zwar mit der unbeständigen gelben Modifikation dieses dimorphen Körpers, von welcher Mitscherlich (Pogg. Ann. XXVIII., 116) angiebt, dass es Combinationen eines rhombischen Prisma von 114° mit der graden Endfläche seien. Die analoge Bromverbindung ist von Hrn. Handl (Sitzungsber. d. Wiener Akad. XXXVII., 386) als rhombische Prismen von 111° 26' mit der Endfläche beschrieben worden. Da diese Krystalle ebenfalls nach letzterer Fläche spaltbar waren, wie die unsrigen, so erscheint es passend, sie analog zu stellen, also in beiden Fällen das Prisma als verticales zu nehmen; in diesem Falle ergibt sich auch die optische Orientirung als ganz gleich. Vom

Bromid sind indess ebenso wenig wie vom Jodid Formen bisher beobachtet worden, welche den Werth der verticalen Axe zu bestimmen erlauben.

Nach Analogie solcher Verbindungen, wie der Carbonate von Ca und Mg, liesse sich wohl erwarten, dass die zwischen  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{HgBr}_2$  in der Mitte stehende und beiden isomorphe Verbindung  $\text{HgJBr}$  auch in Bezug auf ihre Krystallwinkel die Mitte einnehmen würde. Dies findet indess nicht statt, vielmehr zeigt sich hier ein ähnliches Verhältniss, wie ich es in einem früheren Aufsatz (Pogg. Ann. CXXXIII) für die isomorphen überchlors. und übermangans. Salze nachgewiesen habe, dass nämlich isomorphe Zwischenglieder derselben krystallographisch nicht derart zwischen den Endgliedern stehen, dass ihre Winkelunterschiede den chemischen Unterschieden proportional seien. Die Abweichung erhellt aus folgender Zusammenstellung der Axenverhältnisse:

$$\begin{array}{l} a : b : c \\ \text{Hg J}_2 = 0,6494 : 1 : ? \\ \text{Hg J Br} = 0,6443 : 1 : 0,9194 \\ \text{Hg Br}_2 = 0,6796 : 1 : ? \end{array}$$

und noch deutlicher aus derjenigen der Prismenwinkel:

$$\begin{array}{l} p : p \text{ für } \text{Hg J}_2 = 114^\circ \\ p : p \text{ für } \text{Hg J Br} = 114 - 25' \\ p : p \text{ für } \text{Hg Br}_2 = 111 - 26. \end{array}$$

Mit diesen Körpern isomorph kann man ferner das nach gleicher Richtung spaltbare Chlorid des Quecksilbers betrachten, wenn auch die Abweichung seiner Kantenwinkel von denen jener zum Theil nicht unbeträchtlich sind. Das  $\text{HgCl}_2$  hat nach „Rammelsberg, krystallograph. Chemie“ p. 51\*) das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0,7254 : 1 : 1,0688.$$

Zur Vergleichung dieser Krystallformen mit derjenigen der oben zusammengestellten Gruppe mögen folgende Winkel dienen:

	$\text{Hg Cl}_2$	$\text{Hg Br}_2$	$\text{Hg J Br}$
p : p =	108° 5'	111° 26'	114° 25'
o : c =	118 47		120 30.

Ich verdanke der Mittheilung des Hrn. Oppenheim noch sehr schöne Krystalle der zweiten quadratischen Modification des Quecksilberjodids, an welchen ich ausser der bereits von Mitscherlich beobachteten steilen Pyramide ( $a : c = 1 : 1,9950$  Mitsch.) eine weit flachere,  $\frac{1}{4}$  P., nachweisen konnte\*\*), welche der Grundpyramide

\*) An der citirten Stelle enthält die Angabe des Axenverhältnisses mehrere Druckfehler; das oben angegebene ist corrigirt.

\*\*) Speciellere Mittheilungen über diese Krystalle, namentlich über ihr eigenthümliches optisches Verhalten, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin, werde ich an einem anderen Orte (Pogg. Ann.) machen.

des quadratischen Quecksilbercyanids so nahe steht, dass man beide Körper als isomorph betrachten muss. Diese Isomorphie ist besonders deshalb von Interesse, weil man bisher noch keine solche zwischen Cyan- und analog zusammengesetzten Chlor-, Brom-, Jod-Verbindungen gefunden hat, ausser den Cyaniden, Chloriden etc. von  $Ka$ ,  $Am$  und  $Rb$ , welche wegen ihrer regulären Krystallform für die Isomorphie keine Entscheidung darbieten. Vielmehr sind mehrere andere Cyanverbindungen von den analogen Chloriden als bestimmt verschiedenen krystallisirend erkannt worden. — Endlich ist noch eine Verbindung, zwischen  $HgCy_2$  und  $HgCl_2$  mitten inne stehend, bekannt, nämlich  $HgClCy$ , von welcher angegeben wird, dass sie quadratisch krystallisire (Liebig, Schweigg.-Journ. XLIX, 253).

Fasst man das über die Verbindungen des Quecksilbers mit 2 At. der Halogene,  $Cl, J, Br, Cy$ , soeben Gesagte zusammen, so kann man aussprechen, dass Beziehungen der Isomorphie zwischen allen stattfinden. Es bilden dieselben eine einzige isomorphe Gruppe, welche zugleich der Dimorphie unterliegt und entweder in quadratischen oder in rhombischen Formen krystallisiren kann. Von der Jodverbindung kennen wir bereits beide Formen, von denen die eine indess sehr unbeständig ist; von der Cyanverbindung ist nur die quadratische, von allen anderen bisher nur die rhombische Modification dargestellt. Von der quadratischen Form der Verbindung  $HgCyCl$  können wir auf eine zweite ebenso krystallisirende Modification der Chlorids schliessen, ebenso wie wir nach der Krystallform des  $HgJ$   $Bs$  die Dimorphie des Jodids vermuthen könnten, wenn die zweite rhombische Form desselben noch nicht bekannt wäre.

### 193. Ad. Baeyer: Bemerkungen zu der Abhandlung von Jul. Thomsen „über Berechnung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen“.

Hr. Jul. Thomsen hat Seite 482 dieser Berichte die von Hr. L. Hermann angestellten Versuche zur Berechnung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen einer Kritik unterworfen, die mehr herb als gerecht ist. Hr. Hermann hat diese Berechnungen vorläufig im Jahrg. 1868, S. 13 d. Ber. mitgetheilt, die ausführliche Arbeit aber erst im Februar 1869 in den Verhandlungen der Züricher naturforschenden Gesellschaft veröffentlicht, weil sich einer Publication in Poggendorffs Annalen Schwierigkeiten entgegengestellt hatten. Auszüge dieser Arbeit sind dann in verschiedene andere Journale übergegangen.

Hr. Thomsen richtet seine Angriffe hauptsächlich gegen den