

Hinsicht keine Vortheile; als interessantes Ergebniss meiner Versuche muss aber das total verschiedene Verhalten der freien aromatischen Amine und ihrer Chlorhydrate gegenüber den Estern besonders hervorgehoben werden.

Lemberg, Techn. Hochschule. Laborat. für allgemeine Chemie.

---

541. E. Rimbach: Ueber Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser.

(Eingegangen am 15. December.)

I. Cadmiumdoppelchloride.

Durch die Bemühungen van't Hoff's, seiner Mitarbeiter und Anderer sind die Gesichtspunkte, unter welchen das Verhalten der Doppelsalze gegen Wasser zu beurtheilen ist, in neuerer Zeit klar gestellt; insbesondere wurden die wichtigen Begriffe der Uebergangstemperatur und des Umwandlungsintervalls in einer Reihe von Arbeiten theoretisch festgelegt und an einer Zahl typischer Beispiele experimentell erläutert<sup>1)</sup>. Es erschien mir nun von einem gewissen Interesse, eine grössere Reihe von Doppelsalzen, insbesondere auch solche, welche aus zwei Componenten sich in verschiedenen molekularen Verhältnissen bilden können, nach diesen Richtungen hin zu prüfen, um so über Art und Umfang der Zersetzlichkeit, welche die bekannteren Verbindungen dieser Klasse im Allgemeinen gegen Wasser aufweisen, wenigstens einen Ueberblick zu gewinnen. Allerdings finden sich in der Literatur vereinzelt Bemerkungen über einen derartigen Zerfall von Doppelsalzen; diese Angaben sind jedoch meist unzulänglich und widerspruchsvoll, häufig auch, wie sich bereits aus dem Folgenden ergibt, direct unzutreffend. Erst nach einer erneuten umfangreicheren Durcharbeitung des Materials wird sich vielleicht der wichtigen Frage näher treten lassen, in welchem Zusammenhang die Wasserzersetzlichkeit der Doppelsalze mit ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung und der Natur ihrer Componenten steht; als kleinen Beitrag zu den Grundlagen einer solchen Untersuchung gebe ich nachstehend einige an einer Anzahl von Cadmiumdoppelchloriden gemachte Beobachtungen. —

---

<sup>1)</sup> S. hierzu van't Hoff, Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, Leipzig 1897, woselbst auch ausführliche Zusammenstellung der einschlägigen Literatur.

Zur Untersuchung wurden die Doppelsalze des Cadmiumchlorids mit Ammoniumchlorid,  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$  und  $4(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot \text{CdCl}_2$  <sup>1)</sup>, mit Kaliumchlorid,  $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2$  und  $4(\text{KCl}) \cdot \text{CdCl}_2$  <sup>2)</sup>, mit Baryumchlorid,  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  <sup>3)</sup> und  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  <sup>4)</sup>, mit Magnesiumchlorid,  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CdCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  <sup>5)</sup>, herangezogen. Alle diese Salze sind, mit Ausnahme der Kalium- und Ammonium-Verbindungen, welche bereits früher von Croft <sup>6)</sup> dargestellt, jedoch nur wenig eingehend, zum Theil unrichtig beschrieben waren, durch von Hauer zuerst bekannt geworden; aus gelegentlichen Bemerkungen dieses Autors liess sich bereits auf eine gewisse Zersetzlichkeit der fraglichen Körper schliessen. — Die Herstellung des Materials gelang ohne besondere Schwierigkeiten; die Prüfung auf Vorhandensein und Art des Zerfalls erfolgte im Hinblick auf den oben erwähnten, mehr orientirenden Charakter der Untersuchung in der Hauptsache so, dass mit den reinen Doppelsalzen Löslichkeitsbestimmungen bei wechselnden Temperaturen ausgeführt und durch Analyse der Lösung (und event. der Bodenkörper) neben der Menge des gelösten Salzes auch das Atomverhältniss der in demselben enthaltenen Elemente ermittelt wurde.

Zur Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen schüttelte man die einen guten Ueberschuss des Salzes enthaltenden Kolben in einem grossen, durch einen Thermoregulator auf constanter ( $\pm 0.2^\circ$ ) Temperatur erhaltenen Wasserbade vermittelst einer Turbine drei Stunden lang; zur Analyse dienten mit einer Landolt'schen <sup>7)</sup> Wägepipette entnommene Proben der entstandenen Lösung im Gewichte von ca. 4 g. Das Chlor wurde in diesen Proben stets nach Volhard's Methode titrirt, das Baryum als Sulfat bestimmt, Ammonium nach vorheriger Destillation alkalimetrisch, Cadmium endlich auf elektrolytischem Wege <sup>8)</sup> ermittelt. Mit Ausnahme der im Folgenden mit \*

<sup>1)</sup> von Hauer, Wiener Ac. Ber. 13, 450, 1854.

<sup>2)</sup> Ders., a. gl. O. 15, 33, 1855.    <sup>3)</sup> Ders., a. gl. O. 15, 36, 1855.

<sup>4)</sup> Ders., a. gl. O. 17, 333, 1855.    <sup>5)</sup> Ders., a. gl. O. 17, 344, 1855.

<sup>6)</sup> Croft, Philos. Magaz. (3) 21, 356, 1842.

<sup>7)</sup> Abbildung Zeitschr. physik. Chem. 5, 101. [1890].

<sup>8)</sup> Behufs Elektrolyse des Cadmiums benutzte ich die vor längerer Zeit von Beilstein und Jawein (diese Berichte 12, 446, 759, [1879]) empfohlene Methode der Abscheidung aus Cyankaliumlösung, welche, wie ich mich an einer grösseren Reihe vergleichender, gelegentlich einer anderen Arbeit unternommener Cadmiumbestimmungen überzeugen konnte, gegenüber den anderen Verfahren sehr zuverlässige und übereinstimmende Resultate liefert. Die Verf. machen keine Angabe über die Stärke des Stromes; nach meinen Erfahrungen genügt ein Strom von  $\text{N.D}_{100} = 0.03 - 0.05$  Amp., der nach einem Einwirken über Nacht das gesammte Metall absolut fest haftend und silberweiss ausfällt. — Bei der Trennung des Baryums vom Cadmium durch Aus-

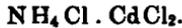
bezeichneten Werthe, welche aus den Bestimmungen für die beiden anderen Componenten berechnet wurden, sind sämmtliche die gefundene Zusammensetzung angegebenden Zahlen die Resultate directer Bestimmung.

In den Löslichkeitstabellen endlich bedeutet:

P die in 100 g der entstandenen Lösung enthaltenen Gramme,

S die von 100 g Wasser gelösten Gramme,

S<sub>M</sub> die von 100 Molekülen Wasser gelösten Moleküle wasserfreien Salzes.



Krystallsystem: rhombisch [H. Traube, s. u.].

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist von v. Hauer angegeben als  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ; in Wirklichkeit krystallisirt dasselbe jedoch, wie ich fand, wasserfrei.

Berechnet für $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$	Gefunden			Berechnet für $\text{NH}_4 \cdot \text{CdCl}_2$ $\cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	Gefunden [v. Hauer]	
	I.	II.	III.		I.	II.
Cd 47.33	47.36	47.45	47.59 pCt.	45.68	46.35	45.94 pCt.
Cl 45.02	45.11	45.09	45.15 »	43.31	44.70	44.63 •

Auch die directe Wasserbestimmung, welche v. Hauer anscheinend gar nicht versucht hat, steht hiermit im Einklang. Es erlitten, bei mehrstündigem successivem Erhitzen auf 120° und zur Gewichtsconstanz:

	I.	II.	III.
einen Gewichts- verlust von nur $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	6.6298	9.3872	4.7452 g krystallisirten Salzes
	0.0064	0.0096	0.0036 », während für
	0.2433	0.3444	0.1741 » Verlust sich hätte einstellen müssen.

fällen des ersteren als Sulfat trat der kleine Uebelstand auf, dass unter Umständen, trotz mehrfachem Auskochen des Barytniederschlages, eine geringe Menge Cadmium in demselben absorbirt blieb; die Zahlen für Baryum fielen dann leicht etwas zu hoch aus, ohne dass jedoch hierdurch das Resultat hätte getrübt werden können. Zur Analyse der Magnesiumverbindung hielt ich bei der elektrolytischen Ausfällung des Cadmiums das Magnesium durch Zusatz von Salmiak in Lösung; da diese Trennung des Cadmiums vom Magnesium, soviel mir bekannt, sonst noch nicht ausgeführt wurde, so mögen einige Beleganalysen hier folgen. Bestimmte Mengen gut krystallisirtes, analysirtes  $4(\text{KCl}) \cdot \text{CdCl}_2$  in 150 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit  $\text{MgCl}_2$  0.2 g,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.6 g,  $\text{KCN}_2$  3 g versetzt, ergaben:

	I.	II.
Cadmium } eingewogen	0.1401	0.2802.
} gefunden	0.1392	0.2801.

Das Verfahren genügt demnach vollständig, besonders in Anbetracht des kleinen Procentgehaltes der in Frage kommenden Verbindung an Magnesium.

Jede Analysenprobe, auch die zur Wasserbestimmung verwendeten, entstammte einer anderen Darstellung.

Die Löslichkeitsversuche ergaben folgendes Resultat:

		Cd	Cl	NH <sub>4</sub>		
Verwendetes Salz	} gefunden	47.59	45.15	—	pCt.	
		} berechnet für	} 47.33	} 45.02	} 7.65	}

Löslichkeit.

t	In 100 Gew. - Th.			Atomverhältniss Cl: Cd : NH <sub>4</sub>	P		S	S <sub>M</sub>
	Lösung Gew. - Th.				gef.	ber. nach (1)		
2.4 <sup>0</sup>	13.44	14.26	2.24*	3:1.006:0.986	29.94	30.39	42.74	3.25
16.0	15.07	15.82	2.56*	3:0.999:1.003	33.45	33.31	50.26	3.83
41.2	17.46	18.61	2.89*	3:1.014:0.977	38.96	38.71	63.83	4.86
63.8	19.73	20.92	3.34*	3:1.002:0.996	43.99	43.56	78.54	5.98
105.9	23.52	24.70	4.01*	3:0.999:1.002	52.23	52.58	109.33	8.32

$$^{105.9}_{24}P = 29.88 + 0.2144 t \dots (1)$$

Wie aus der Columne der Atomverhältnisse hervorgeht, zersetzt sich innerhalb der angewandten Temperaturgrenzen das Salz mit Wasser nicht; es befindet sich also ausserhalb seines Umwandlungsintervalles. Die Angabe von v. Hauer (a. a. O.), dass aus der Mutterlauge der Verbindung sich »grosse glänzende Rhomboëder« abscheiden, von der Zusammensetzung des hiernach zu besprechenden 4 (NH<sub>4</sub>Cl). CdCl<sub>2</sub>, muss demnach unzutreffend sein. In der That gelangte denn auch, gelegentlich der Darstellung einer grösseren Menge des Salzes (ca. 400 g), beim successiven Verdunsten der Lösung bis zum Schluss, nie eine andere Krystallisation zur Wahrnehmung, als die des ursprünglichen Körpers NH<sub>4</sub>Cl. CdCl<sub>2</sub>.

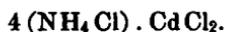
Durch das freundliche Entgegenkommen des Hrn. H. Traube ist es mir möglich, die bisher nicht festgestellten krystallographischen Constanten der Verbindung NH<sub>4</sub>Cl. CdCl<sub>2</sub> an dieser Stelle anzufügen. Seine Messungen ergaben Folgendes:

»Krystallform: rhombisch. Beobachtete Formen:

∞ P (110).	∞ P̄∞ (010).	P̄∞ (011).
	Gemessen	Berechnet
110:010	58° 48'	—
010:011	51° 48'	—
110:011	71°	71° 19 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> '
011:011	76° 38'	76° 24'
110:110	62° 22'	62° 24'

Die höchstens 2 mm grossen, sehr dünnen, wasserhellen Kryställchen sind stets im Sinne der Verticalaxe verlängert. Die Flächen der Prismenzone geben sehr gute Reflexe, während die Brachydomenflächen meist unvoll-

kommen ausgebildet und trichterförmig vertieft sind. Diese unvollkommene Ausbildung der Domenflächen verleiht den Krystallen oft das Aussehen monokliner Krystalle.«



Krystallsystem: hexagonal [Haidinger].

		Cd	Cl	NH <sub>4</sub>
Verwendetes Salz	berechnet für	28.20	53.65	18.14 pCt.
	4 (NH <sub>4</sub> Cl) · CdCl <sub>2</sub>			
	gefunden	28.03	53.40	18.30 »

#### Löslichkeit.

t	In 100 Gew.-Th. Lösung			Atomverhältniss Cd : Cl : NH <sub>4</sub>
	Cd	Cl	NH <sub>4</sub>	
3.9 <sup>0</sup>	5.75	18.17	7.37	1 : 9.96 : 7.96
16.1	6.96	20.26	7.97	1 : 9.20 : 7.18
40.2	9.91	23.84	8.92	1 : 7.61 : 5.61
58.5	12.50	26.53	9.35	1 : 6.71 : 4.66
112.9	16.66	31.79	10.78*	1 : 6.02 : 4.02
113.9	16.51	32.71	11.30*	1 : 6.26 : 4.26

Man ersieht aus den Zahlen der letzten Columne unmittelbar, dass das Salz sich mit Wasser zersetzt, und dass die Zersetzlichkeit mit sinkender Temperatur ansteigt; bei 112 — 113<sup>0</sup>, der Siedegrenze der Lösung, hat sich die Zusammensetzung der Lösung beinahe derjenigen des reinen Salzes genähert, mit abnehmender Temperatur reichert sich dieselbe immer mehr an Chlorammonium an. Bis wie weit nun diese Abspaltung des Salmiaks vor sich geht, zeigt ein einfacher Versuch recht elegant. Schüttelt man eine gewisse Menge der grossen derben Rhomboëder der Verbindung 4 (NH<sub>4</sub>Cl) · CdCl<sub>2</sub> mit einer zur Auflösung ungenügenden Menge Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so löst sich zunächst ein Theil des Salzes klar auf, dann aber nach etwa 1/2—1 Minute trübt sich die Flüssigkeit und es fällt ein feiner, aus mikroskopischen Nadelchen bestehender Niederschlag aus, der unter Umständen, je nach der Wassermenge, die Flüssigkeit zum Gestehen bringt. Der Körper kann durch vorsichtiges Abschlämmen leicht von den unten liegenden grossen Krystallen des 4 (NH<sub>4</sub>Cl) · CdCl<sub>2</sub> vollständig getrennt werden; nachdem er durch Absaugen auf Thonplatten von der Mutterlauge möglichst befreit ist, zeigt er nach dem Trocknen bei 100<sup>0</sup> die Zusammensetzung der eben besprochenen Verbindung NH<sub>4</sub>Cl · CdCl<sub>2</sub>.

	Berechnet für NH <sub>4</sub> Cl · CdCl <sub>2</sub>	Gefunden		
		I.	II.	III.
Cd	47.33 pCt.	47.12	47.49	47.44 pCt.
Cl	45.02 »	45.27	45.09	44.96 »
NH <sub>4</sub>	7.65 »	8.00	—	— »

Jede Analysenprobe ist durch einen besonderen Versuch gewonnen. Die Uebereinstimmung der Analysen unter einander und mit der Formel schliesst wohl jede Zufälligkeit aus, zudem zeigt sich die feinkrystallinische Abscheidung unter dem Mikroskop völlig einheitlich.

Diese Versuche und die Löslichkeitsbestimmungen sagen jedoch nichts darüber aus, ob bei niedriger Temperatur die Umwandlung in  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$  sich bereits vollständig vollzogen hat; dass dieselbe alsdann jedenfalls schon ziemlich weit vorgeschritten ist, ergibt sich aus der Zusammensetzung des Bodenkörpers der betreffenden Lösung. Bei  $3^\circ$  nähert sich diese nämlich sehr den Werthen für die Formel  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$ , während umgekehrt bei der Siedegrenze, was sich übrigens schon aus der Analyse der Lösung schliessen lässt, der Bodenkörper der Formel  $4(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot \text{CdCl}_2$  nahe kommt.

		Atomverhältnisse				
t		Cd	Cl	$\text{NH}_4$	Cd : Cl : $\text{NH}_4$	
Boden- körper	3.9°	gefunden	46.57	44.95	— pCt.	1 : 3.04 : 1.04
		berechnet für $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$	47.33	45.02	7.65 »	1 : 3 : 1
»	113.9°	gefunden	28.38	52.49	— »	1 : 5.83 : 3.83
		berechnet für $4(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot \text{CdCl}_2$	28.20	53.65	18.14 »	1 : 6 : 4

Die Isolirung der Bodenkörper erfolgte durch rasches Absaugen des Gemisches von Lösung und Salz auf der Pumpe; der Saugtrichter war hierbei von einem Wassermantel umgeben von gleicher Temperatur wie die der Lösung; der Rückstand wurde dann zuerst auf Thonplatten, schliesslich im Trockenschranke getrocknet. — Weitere Versuche zu dieser Frage folgen unten.

Nach diesen Ergebnissen kann nun die von v. Hauer (a. a. O.) gemachte Angabe, »die Rhomboëder  $4(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot \text{CdCl}_2$  in Wasser gelöst, krystallisiren wieder unverändert aus«, in ihrer Allgemeinheit nicht als zutreffend erachtet werden; beim Umkrystallisiren dieses Doppelsalzes aus reinem Wasser muss vielmehr zuerst die Verbindung  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$  auftreten. In der That konnten, als bei den ersten Darstellungen des Salzes  $4(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot \text{CdCl}_2$ , im Vertrauen auf die erwähnte Angabe, ein Umkrystallisiren der reinen Rhomboëder vorgenommen wurde, dieselben zu einem grossen Theil glatt in die nadelförmige Verbindung  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$  umgewandelt werden. Stets reines  $4(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot \text{CdCl}_2$  zu gewinnen gelang nur, wenn, wie dies durch van 't Hoff<sup>1)</sup> als charakteristisch für alle im Umwandlungsintervall befindlichen Salze auch auf theoretischem Wege abgeleitet wurde, die Lauge einen gewissen Gehalt an überschüssigem Chlorammonium aufwies. Dieser Ueberschuss der einen Componente kann

<sup>1)</sup> van 't Hoff, Vorlesungen S. 13.

natürlich ebenso gut durch absichtlichen Zusatz derselben als durch vorausgegangene Abscheidung des salmiakärmeren Salzes  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$  herbeigeführt werden. Nur für den Fall mag wohl, wie obige Zahlen lehren, auch ohne Salmiakzusatz eine fast reine Krystallisation des rhomboëdrischen Salzes  $4(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot \text{CdCl}_2$  sich erzielen lassen, wenn eine kochend gesättigte Lösung des Salzes der Krystallisation bei höherer Temperatur überlassen und die Mutterlauge zeitig in noch möglichst warmem Zustande von den abgeschiedenen Krystallen entfernt wird.



Krystallsystem: monoklin [H. Traube, s. u.].

Für die Zusammensetzung des krystallinischen Salzes giebt von Hauer (a. a. O.) auf Grund seiner Analysen die Formel  $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , also analog der von ihm angenommenen Zusammensetzung des entsprechenden Ammoniumsalzes. Wie ich mich jedoch überzeugte, krystallisirt, im Gegensatz zu der in Wirklichkeit wasserfrei sich abscheidenden Ammoniumverbindung (s. o.), die Kaliumverbindung vielmehr mit einem Molekül Wasser, hat also die in der Ueberschrift gegebene Zusammensetzung.

	Berechnet für $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Gefunden				Berechnet für $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		Gefunden [v. Hauer]
			I.	II.	III.	IV.			
Cd	40.67	40.61	40.60	40.57	40.83		42.04	42.55	
Cl	38.59	38.54	38.45	38.49	38.30		39.86	39.24	
$\text{H}_2\text{O}$	6.54	6.53	6.53	6.48	6.51		3.37	4.58	

Jede Analysenprobe rührt von einer anderen Darstellung her. Das Salz verwittert bei längerem Liegen an trockner Luft theilweise; v. Hauer analysirte dasselbe »im lufttrocknen«, wahrscheinlich also etwas verwitterten Zustande.

	Cd	Cl	K
Verwendetes Salz, wasserfrei, gefunden	43.62,	41.31,	—
Berechnet für $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2$	43.52,	41.29,	15.19.

Löslichkeit.

t	In 100 Gew.-Th. Lösg.			Atom- verhältniss Cl : Cd : K	P gef.	P ber. nach (2)	S	S <sub>M</sub>
	Cl	Cd	K					
2.60	9.03	9.53	3.31*	3 : 1.00 : 1.00	21.87	22.95	27.99	1.96
15.9	10.98	11.63	3.99*	3 : 1.01 : 0.99	26.60	26.81	36.24	2.53
41.5	14.78	15.47	5.45*	3 : 1.00 : 1.01	35.66	34.25	55.34	3.87
60.6	16.80	17.68	6.20*	3 : 1.00 : 1.00	40.67	39.78	68.55	4.79
105.1	21.34	22.46	7.87*	3 : 1.00 : 1.00	51.67	52.69	106.91	7.47

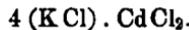
$\frac{105}{26}P = 22.20 + 0.2901 t \dots \dots \dots (2)$

Uebereinstimmend mit dem entsprechenden Ammoniumsalz zer-  
setzt sich, wie die Zahlen erweisen, auch diese Verbindung in den  
beobachteten Temperaturgrenzen nicht mit Wasser; sie befindet sich  
also ebenfalls ausserhalb ihres Umwandlungsintervalls.

Hr. H. Traube hatte die Freundlichkeit, auch dieses Salz einer  
krystallographischen Untersuchung zu unterwerfen.

»Die langprismatischen dünnen Kryställchen lassen in der Prismenzone  
ein Prisma mit einem Winkel von  $130^{\circ}12'$  erkennen, dessen spitze Winkel  
durch ein Pinakoid gerade abgestumpft werden. (Beim Ammonium-Cad-  
miumchlorid beträgt der stumpfe Prismenwinkel  $117^{\circ}36'$  (berechnet),  $117^{\circ}38'$   
(gemessen).) Das Ende der Krystalle wird von drei sehr kleinen Flächen ge-  
bildet, deren Neigung zu den Flächen der Prismenzone nicht gemessen wer-  
den konnte, da sie sehr stark gerundet waren. Wahrscheinlich sind die Kry-  
stalle monoklin; eine Bestimmung des Krystallsystems durch optische Unter-  
suchung liess sich bei der Kleinheit und mangelhaften Beschaffenheit der  
Kryställchen nicht ausführen.«

Die Resultate der krystallographischen Prüfung bestätigen dem-  
nach, trotz ihrer durch die Unvollkommenheit der Substanz bedingten  
Lücken, die Ergebnisse der chemischen Untersuchung durchaus. Wären  
Ammonium- und Kalium-Salz nach der Meinung v. Hauer's gleich-  
mässig der Formel  $RCl \cdot CdCl_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  entsprechend gebaut, so  
würden bei dem Isomorphismus von Kalium und Ammonium auch bei  
Beiden nothwendig gleiche Formen auftreten müssen.



Krystallsystem: Hexagonal [Haidinger].

Das Verhalten dieses Salzes gegen Wasser ist nach den fol-  
genden Löslichkeitsbestimmungen gleich dem seines Analogons  
 $4(NH_4Cl) \cdot CdCl_2$ .

	Cd	Cl	K
Verwendetes Salz: Gefunden	23.23,	44.31,	—
Berechnet für $4(KCl) \cdot CdCl_2$	23.24,	44.22,	32.54.

#### Löslichkeit

t	In 100 Gew.-Th. Lösung Gew.-Th.			Atomverhältniss Cd : Cl : K
	Cd	Cl	K	
4 <sup>o</sup>	3.64	9.84	8.31*	1 : 8.51 : 6.51
23.6	5.66	14.02	11.52*	1 : 7.82 : 5.82
50.2	9.10	18.09	13.60*	1 : 6.27 : 4.27
108.8	11.97	23.08	17.10*	1 : 6.08 : 4.08
109.0	11.91	23.15	17.22*	1 : 6.13 : 4.13

Auch hier finden wir an der Siedegrenze die Zusammensetzung  
der Lösung fast vollständig dem Salze  $4(KCl) \cdot CdCl_2$  entsprechend;  
mit fallender Temperatur erfolgt Abspaltung von Chlorkalium und  
Anreicherung der Lösung an diesem Körper. Die Abspaltung geht

hier ebenso wie bei der Ammoniumverbindung bis zur Bildung des äquimolekularen Doppelsalzes  $KCl \cdot CdCl_2$ , welches Zersetzungsproduct sich ebenfalls in ganz gleicher, oben beschriebener Weise aus der Lösung absondern und der Analyse zugänglich machen lässt.

Berechnet für $KCl \cdot CdCl_2$		Gefunden		
		I.	II.	III.
Cd	43.52	43.10	43.47	43.07
Cl	41.29	41.17	41.08	41.22

Jede Analysenprobe entstammt einem besouderen Versuche.

Auch die in gleicher Weise wie beim Ammonsalz gewonnenen Bodenkörper (s. o.) der Grenztemperaturen  $4^0$  und  $108^0$  nähern sich ihrer Zusammensetzung derjenigen der Salze  $KCl \cdot CdCl_2$  bzw.  $4(KCl) \cdot CdCl_2$ .

t		Cd	Cl	K	Atomverhältniss Cd: Cl : K	
$4^0$	Gefunden	43.44	41.20	15.13*	1: 2.99: 0.99	
	Ber. für $KCl \cdot CdCl_2$	43.45	41.34	15.21	1: 3	1
108.80 $^0$	Gefunden	23.15	43.75	32.12*	1: 5.96: 3.96	
	Ber. für $4(KCl) \cdot CdCl_2$	23.24	44.22	32.54	1: 6	4

Hierdurch ist wohl festgestellt, dass die Zersetzung der analog gebauten Doppelchloride  $4(RCl) \cdot CdCl_2$  durch Wasser gleichmässig nach dem Schema



vor sich geht, wobei die Reaction mit steigender Temperatur von der rechten zur linken Seite vorschreitet, bei fallender Temperatur umgekehrt verläuft. Anscheinend ist die Umwandlung nach jeder Richtung hin bei den beobachteten Grenztemperaturen noch nicht vollendet, das Umwandlungsintervall danach gross. — Obgleich der ganzen Sachlage nach nicht viel Aussicht vorhanden war, einen bestimmten Uebergangspunkt für die Umwandlung aufzufinden, so sind doch ergänzungsweise eine Anzahl darauf hin gerichteter Versuchsreihen angeschlossen worden, theils nach dem dilatometrischen, theils nach dem von Meyerhoffer<sup>1)</sup> angegebenen thermometrischen Verfahren.

Die Dilatometer hatten die gewöhnliche Form<sup>2)</sup>; sie waren beschickt mit je ca. 30 g einer feingeriebenen Mischung von  $RCl \cdot CdCl_2$  mit  $RCl$ , unter Zusatz von Wasser und einer kleineren Menge des Salzes  $4(RCl) \cdot CdCl_2$  oder umgekehrt; als Füllflüssigkeit diente Petroleum. Das Erhitzen erfolgte in einem durch einen Reichert'schen Regulator und einen mittels Uhrwerkes getriebenen Rührer auf

<sup>1)</sup> Meyerhoffer, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 98 (1890).

<sup>2)</sup> Siehe van 't Hoff, a. a. O. S. 37.

beliebiger constanter Temperatur gehaltenen Oelbade. Durch Dichtebestimmungen an den krystallisirten Salzen war vorher festgestellt, dass beim Uebergang des äquimolekularen Doppelsalzes in die Form  $4(RCl) \cdot CdCl_2$  eine genügend grosse Volumänderung eintrat. Zur Ausführung des thermometrischen Verfahrens wurden in einem grossen Probirrobre ca. 80 g der betreffenden Salzmischungen mit 10–15 ccm Wasser auf eine beliebige höhere oder niedrigere Temperatur gebracht und alsdann mit eingesetztem Thermometer, das  $\frac{1}{100}^{\circ}$  noch leicht schätzen liess, in eine calorimeterartige Vorrichtung eingeführt. Da diese letztere den Temperatenausgleich auf Stunden hinaus verlangsamte und zugleich durch zwei Rührer für ständige gute Durchmischung gesorgt war, so konnte eine etwa auftretende, selbst geringfügige Wärmetönung kaum übersehen werden. — Nach beiden Methoden wurde das Intervall von  $-3^{\circ}$  bis  $+105^{\circ}$  sorgfältig durchforscht, jedoch ohne dass bei beiden Salzpaaren ein Uebergangspunkt hätte gefunden werden können: in den Dilatometern stieg und fiel die Sperrflüssigkeit stets gleichmässig der Temperaturänderung entsprechend, und bei der thermometrischen Methode zeigte die von den Thermometerständen, als Function der Zeit, gebildete logarithmische Curve nirgendwo einen Knick oder gar einen Anstieg. Bei diesem negativen Befunde mag auf die Anführung der einzelnen Versuchsreihen verzichtet werden.

Es bleibt also vorläufig nur die Annahme übrig, dass die Salze  $4(RCl) \cdot CdCl_2$  für das ganze beobachtete Temperaturintervall sich stets innerhalb ihres Umwandlungsintervalls befinden<sup>1)</sup>.



Krystallsystem: Regulär [Grailich].

Zur Darstellung dieses Salzes macht v. Hauer<sup>2)</sup> die Bemerkung: »Dasselbe wird nur rein erhalten, wenn man Lösungen der Krystallisation überlässt, welche wenigstens 3 Mol.  $CdCl_2$  auf 1 Mol.  $BaCl_2$  enthalten; das Salz lässt sich nicht vollständig umkrystallisiren, wenn man nicht noch  $CdCl_2$  hinzugiebt; andernfalls schießt nur ein Theil unzersetzt an, während gleichzeitig Krystalle des Salzes  $BaCl_2 \cdot CdCl_2 \cdot 4H_2O$  entstehen.« Hiernach sollte man vermuthen, dass das

<sup>1)</sup> Ob vielleicht das Verhalten der untersuchten Doppelchloride zu dem Umstande in Beziehung steht, dass die betreffenden Körper mit Ausnahme des  $KCl \cdot CdCl_2 \cdot H_2O$  wasserfrei krystallisiren (bis jetzt wurde das Auftreten einer scharfen Umwandlungstemperatur bei Doppelsalzen stets nur an krystallwasserhaltigen Substanzen beobachtet und die Umwandlung stets von Wasserabspaltung bezw. Wasseraufnahme begleitet gefunden), darüber werden weitere Versuche an ähnlichen Doppelsalzen anzustellen sein.

<sup>2)</sup> v. Hauer, a. a. O. 17, 333 (1855).

Doppelsalz  $\text{BaCl}_2 \cdot 2(\text{CdCl}_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bei gewöhnlicher Temperatur sich im Umwandlungsintervall befände; die nachstehend verzeichneten Löslichkeitsbestimmungen zeigen jedoch, dass dies nicht der Fall ist.

	Cl	Ba	Cd
Verwendetes Salz: Gefunden	32.73,	21.00,	—
Ber. für $\text{BaCl}_2 \cdot 2(\text{CdCl}_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	32.06,	20.66,	33.70.

t	Löslichkeit.							
	In 100 Gew.-Th. Lösg.			Atom- verhältniss Cl : Ba : Cd	P		S	S <sub>M</sub>
	Gew.-Th.		Cd		gef.	ber. nach (3)		
Cl	Ba	Cd						
22.6 <sup>o</sup>	16.89	11.00	17.71*	6 : 1.01 : 1.99	45.60	45.29	83.82	2.63
41.3	18.15	11.77	19.22	6 : 1.01 : 2.02	49.14	49.01	96.62	3.03
53.9	18.78	12.41	19.85	6 : 1.03 : 2.01	51.04	51.51	104.25	3.27
62.2	19.66	12.83	20.59*	6 : 1.01 : 1.99	53.08	53.16	113.13	3.55
69.5	20.18	13.09	21.20*	6 : 1.01 : 1.99	54.47	54.61	119.64	3.76
107.2	23.31	14.87	24.11	6 : 0.99 : 1.97	62.29	62.12	165.18	5.19
107.2	23.16	14.93	24.39*	6 : 1.00 : 2.00	62.48	62.12	166.53	5.23

$${}^{107.2}_{22.6}P = 40.80 + 0.1988 t \dots\dots\dots (3).$$

Ein Zerfall des Salzes durch Wasser ist bei keiner Temperatur aufzufinden, das Salz befindet sich mithin für die angewendeten Temperaturgrenzen ausserhalb seines Umwandlungsintervalles.

$\text{BaCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgCl}_2 \cdot 2(\text{CdCl}_2) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Krystallsystem: Krystallsystem:  
 Triklin [Murmänn]. Rhombisch [Grailich].

Ebenso wie das besprochene Baryumdoppelsalz verhalten sich auch diese Verbindungen, für welche ich die entsprechenden Versuchsergebnisse hiernach folgen lasse. Beide sind ausserhalb ihres Umwandlungsintervalles.

$\text{BaCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

	Cl	Ba	Cd
Verwendetes Salz: Gefunden	30.60,	29.86,	—
Ber. für $\text{BaCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	30.64,	29.62,	24.16.

t	Löslichkeit.							
	In 100 Gew.-Th. Lösg.			Atom- verhältniss Cl : Ba : Cd	P		S	S <sub>M</sub>
	Gew.-Th.		Cd		gef.	ber. nach (4)		
Cl	Ba	Cd						
22.5 <sup>o</sup>	15.19	14.71	11.98	4 : 1.00 : 1.00	41.88	41.80	72.06	3.82
32.9	16.18	16.09	12.40*	4 : 1.03 : 0.97	44.67	44.59	80.73	3.72
41.4	16.95	16.81	13.05*	4 : 1.03 : 0.97	46.81	46.87	88.01	4.06
53.4	18.21	18.13	13.96*	4 : 1.03 : 0.97	50.30	50.08	101.21	4.66
62.0	18.81	18.74	14.73	4 : 1.03 : 0.99	52.28	52.38	109.56	5.05
97.8	22.48	22.00	17.57*	4 : 1.01 : 0.99	62.05	61.97	163.50	7.53
108.3	23.51	22.79	18.53*	4 : 1.00 : 1.00	64.83	64.78	184.33	8.49
109.2	23.69	29.95	18.67*	4 : 1.00 : 1.00	65.31	65.02	188.27	8.67

$${}^{109.2}_{22.5}P = 35.78 + 0.2678 t \dots\dots\dots (4).$$



Verwendetes Salz:

$\text{MgCl}_2 \cdot 2(\text{CdCl}_2) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Cl 31.42, Cd 33.01, Mg 3.63.  
 Gef. » 31.04, 31.38, » 33.80, 33.70, » —

## Löslichkeit.

t	In 100 Gew.-Th. Lösg.			Atom- verhältniss Cl : Cd : Mg	P gef.	ber. nach (5)	S	S <sub>M</sub>
	Cl	Cd	Mg					
2.40	21.06	22.14	2.41*	6 : 2.00 : 1.00	45.61	46.37	83.86	3.28
20.8	22.80	24.30	2.55*	6 : 2.03 : 0.97	49.69	49.41	98.77	3.86
45.5	24.55	26.24	2.72*	6 : 2.03 : 0.97	53.51	53.49	115.10	4.50
67.2	26.71	28.45	2.98*	6 : 2.03 : 0.97	58.14	57.07	138.90	5.43
121.8	30.20	31.84	3.44*	6 : 2.01 : 0.99	65.48	66.08	189.69	7.41

$${}_{2.40}^{121.8}P = 45.98 + 0.16505 t \dots \dots \dots (5).$$

Wenngleich frühere Versuche von Graham<sup>1)</sup>, Marignac<sup>2)</sup>, Ingenhous<sup>3)</sup>, Rüdorff<sup>4)</sup> für Doppelsalze verschiedener Art bei der Diffusion einen Zerfall in ihre Componenten ergeben hatten, so zeigen die Cadmiumverbindungen im Allgemeinen doch so manche Eigenthümlichkeiten, dass es mir nicht überflüssig schien, wenigstens für einige der vorliegenden, unzerstört löslichen Körper ihr Verhalten bei der Diffusion festzustellen. Es wurden hierzu gewählt die Baryum- und Magnesium-Verbindungen.

Der zu den Versuchen benutzte Apparat war im Grossen und Ganzen dem von Trevor<sup>5)</sup> angewendeten nachgebildet; zur Aufnahme der gesättigten Doppelsalzlösung dienten die von Schleicher & Schüll in Düren hergestellten, sich bestens bewährenden Diffusionshülsen aus Pergamentpapier; durch Einhängen von feingepulvertes Salz enthaltenden Gasesäckchen in die zu dialysirende Lösung suchte man die Sättigung in der letzteren möglichst zu erhalten. Vollständig gelang dies jedoch nie; stets hielt, wie die Analysen ergaben, die beim Schluss des Versuchs im Dialysator zurückbleibende Flüssigkeit nur ca. 80—82 pCt. der Salzmenge aufgelöst, die sie bei der herrschenden Temperatur und vollständiger Sättigung hätte enthalten müssen. Es fanden sich je 100 Moleküle des diffundirten Salzgemisches folgendermaassen zusammengesetzt.

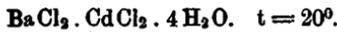
1) Graham, Ann. d. Chem. 77, 56.

2) Marignac, Ann. Chim. Phys. (5) 2, 546.

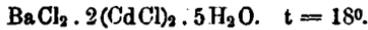
3) Ingenhous, diese Berichte 12, 1678.

4) Rüdorff, diese Berichte 21, 4, 1882, 3050.

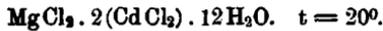
5) Trevor, Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 473.



Dauer der Diffusion:	1 1/2	2 1/2	5	6 1/2	8 Std.	Inhalt der
						Diffusionshölse am Ende des Versuches
Mol. BaCl <sub>2</sub> . . .	63.06	62.08	60.16	59.14	59.28	47.23
Mol. CdCl <sub>2</sub> . . .	36.94	37.92	39.84	40.59	40.72	52.77



Dauer der Diffusion:	1	2	3 3/4	5	6 Std.	
Mol. BaCl <sub>2</sub> . . .	41.89	42.24	41.23	40.70	40.48	31.58
Mol. CdCl <sub>2</sub> . . .	58.11	57.76	58.77	59.30	59.52	68.42



Dauer der Diffusion:	1	2	4	5 1/2 Std.	
Mol. MgCl <sub>2</sub> . . .	42.60	42.47	40.44	47.93	14.86
Mol. CdCl <sub>2</sub> . . .	57.40	57.53	59.56	52.07	85.14

Sämmtliche Salze zerfallen hiernach bei der Diffusion. Das Bild des Verlaufs der Letzteren ist bei den Baryumverbindungen ähnlich dem von Trevor (a. a. O.) bei der Dialyse des Kupferkaliumsulfats beobachteten; beim Beginn der Dialyse starker Zerfall; mit der allmählichen Anreicherung des Dialysatorinhaltes an schwerer diffundirendem Bestandtheil entsteht im Diffusat ein Gleichgewichtszustand, der sich wieder mehr der Zusammensetzung des ursprünglichen Doppelsalzes nähert, ohne sie zu erreichen. Beim Magnesiumsalz ist der Verlauf allerdings entgegengesetzt. Im Uebrigen zeigt sich stets das Cadmiumchlorid als der schwerer diffundirende Bestandtheil. Die Ursache dieser Erscheinung wird man wohl ebenso in der gegenüber den anderen Componenten bedeutend schwächeren Concentration der Cadmiumionen, wie sie sich bereits in dem von Hittorf<sup>1)</sup> bei Gelegenheit der Bestimmung der Ueberführungszahlen in concentrirten Lösungen dieses Körpers beobachteten Auftreten complexer Moleküle ausdrückt, zu suchen haben, als auch in der grösseren Beweglichkeit der Baryumionen gegenüber denen des Cadmiums.

Man kann endlich die Frage aufwerfen, inwieweit die Löslichkeit der Einzelsalze in der Löslichkeit der unzersetzt löslichen Doppelsalze noch erhalten bleibt, oder ob durch den Vorgang der Doppelsalzbildung alle Beziehungen zu der Löslichkeit der Componenten verloren gehen. Diese Frage beantwortet sich ganz verschieden, je nachdem man der Betrachtung die auf Gewichtstheile oder die auf Molekülzahl bezogene Löslichkeit zu Grunde legt.

Ueber die Löslichkeit der in Betracht kommenden Einzelsalze bei verschiedenen Temperaturen liegen frühere Untersuchungen von

<sup>1)</sup> Hittorf, Pogg. Ann. 106, 548.

Alluard<sup>1)</sup> für  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Étard<sup>2)</sup> für  $\text{KCl}$ , Mulder<sup>3)</sup> für  $\text{BaCl}_2$ , Kremers<sup>4)</sup> für  $\text{CdCl}_2$ , Claessen<sup>5)</sup> für  $\text{MgCl}_2$  vor. Stellen wir zuerst die Interpolationsformeln der P der Einzelsalze<sup>6)</sup> mit den im Vorstehenden für die Doppelsalze erhaltenen zusammen:

$\text{NH}_4\text{Cl}$	${}^{100}_0\text{P} = 23.00 + 0.1886 t$	$\text{NiCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2$	${}^{105}_{2.4}\text{P} = 29.88 + 0.2144 t$
$\text{KCl}$	${}^{110}_0\text{P} = 21.80 + 0.1445 t$	$\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2$	${}^{105}_{2.6}\text{P} = 22.20 + 0.2901 t$
$\text{BaCl}_2$	${}^{104}_0\text{P} = 23.64 + 0.1340 t$	$\text{BaCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2$	${}^{109}_{23}\text{P} = 35.78 + 0.2678 t$
$\text{MgCl}_2$	${}^{80}_{25}\text{P} = 35.46 + 0.0556 t$	$\text{BaCl}_2 \cdot 2(\text{CdCl}_2)$	${}^{107}_{20}\text{P} = 40.80 + 0.1988 t$
$\text{CdCl}_2$	${}^{100}_{20}\text{P} = 58.00 + 0.0167 t$	$\text{MgCl}_2 \cdot 2(\text{CdCl}_2)$	${}^{129}_{2.4}\text{P} = 45.98 + 0.1651 t$

so ersieht man, dass bei allen untersuchten Doppelsalzen der Werth  $\frac{dP}{dt}$ , die Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur, wie er sich in den zweiten Constanten der Formeln darstellt, ausnahmslos bedeutend höher ist, als bei den Einzelsalzen. Die Löslichkeit selbst, P, der Doppelsalze liegt bei 0° immer zwischen den Löslichkeiten der Einzelsalze, sie setzt sich sogar unter Umständen, so bei den Baryum- und Magnesium-Salzen, wie man durch Rechnung nach der Mischungsformel leicht findet, angenähert additiv aus diesen zusammen; mit steigender Temperatur verschieben sich jedoch diese Verhältnisse vollständig. Bei der Siedegrenze und schon früher finden wir z. B. die Baryum- und Magnesium-Doppelsalze löslicher, als das löslichste ihrer Einzelsalze und sogar das Salz  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{BaCl}_2$  mit nur 46.77 pCt. Gehalt an dem leichtlöslichen Chlorcadmium löslicher, als das Salz  $2(\text{CdCl}_2) \cdot \text{BaCl}_2$  mit 63.74 pCt.  $\text{CdCl}_2$ . Nebenstehende graphische Darstellung bietet für diese Verhältnisse bequemen Ueberblick; sie lehrt zugleich an den mehrfach vorhandenen Schnittpunkten, wie eigenthümliche Resultate erhalten werden können, wenn man bei solchen Vergleichen nicht ein grösseres Intervall heranzieht, sondern sich auf einen beliebigen Temperaturpunkt beschränkt.

Es ändert sich nichts an den besprochenen Beziehungen, wenn man anstatt der Werthe für P die gleichfalls in den Tabellen gegebenen Werthe von S, also die von 100 Theilen Wasser gelöste Salz-

1) Alluard, Compt. rend. 59, 500.

2) Étard, Compt. rend. 98, 1433.

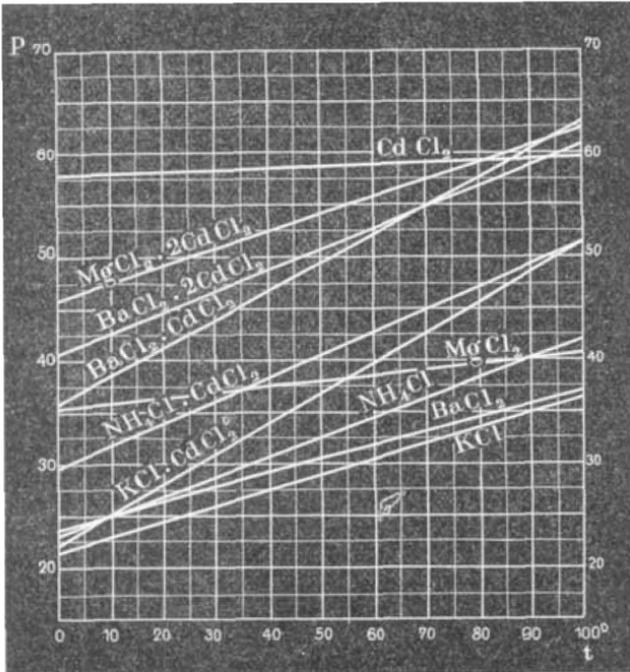
3) Mulder, Scheik. Verh. 1864, 42.

4) Kremers, Pogg. Ann. 104, 162.

5) Claessen, Priv. Mitth. s. Landolt-Boernstein's Tabellen 1894, 242.

6) Die betreffenden Autoren geben, mit Ausnahme Étard's, nur die Zahlen für S für die verschiedenen Temperaturen an; hieraus sind die Werthe für P bezw. die oben angeführten Formeln von mir berechnet worden.

menge zu Grunde legt; alle erörterten Verhältnisse treten dann, besonders bei den höheren Wärmegraden, nur noch schärfer hervor. Denn, wie ein Blick auf die Definitionsgleichung  $S = P \left( \frac{100}{100 - P} \right)$  lehrt, erhöhen sich für diesen Fall die Werthe von P durch Multiplication mit einem bei wachsendem P, also steigender Temperatur, zunehmenden Coëfficienten, der stets  $>1$ . Nur verwandelt sich durch den hyperbolischen Gang dieses Factors mit der Temperatur die Gerade der P<sup>1)</sup> in eine Curve der S; für die rechnerische Behandlung ist daher die Verwendung der P-Werthe bequemer.



Geht man jedoch aus von der molekularen Löslichkeit, den in den Tabellen unter  $S_M$  angegebenen Zahlen, so verschieben sich sofort

<sup>1)</sup> Die P-Werthe der Salze sind im Allgemeinen, wie schon Étard hervorhob, sehr angenähert lineare Functionen der Temperatur. Unter Umständen stellt ihr Verlauf jedoch auch eine allerdings flache Curve dar, die zuweilen, so bei  $NH_4Cl$  und  $KCl \cdot CdCl_2$ , ihre concave Seite der Abscissen-(t-)Axe zuwendet. In solchen Fällen ist natürlich der Anschluss der zweiconstantigen Formel an die Beobachtung weniger gut.

die erwähnten Beziehungen zwischen den einzelnen Verbindungen. Wie die folgende kleine Tabelle,

	$S_M$ bei 0°	$S_M$ bei 100°		$S_M$ bei 0°	$S_M$ bei 100°
KCl	6.72	13.72	KCl . CdCl <sub>2</sub>	1.99	7.33
NH <sub>4</sub> Cl	10.17	24.49	NH <sub>4</sub> Cl . CdCl <sub>2</sub>	3.26	8.02
BaCl <sub>2</sub>	2.69	5.10	BaCl <sub>2</sub> . CdCl <sub>2</sub>	2.57	7.70
CdCl <sub>2</sub>	13.60	14.58	BaCl <sub>2</sub> . 2(CdCl <sub>2</sub> )	2.16	4.85
MgCl <sub>2</sub>	10.38	13.14	MgCl <sub>2</sub> 2(CdCl <sub>2</sub> )	3.33	6.51

deren Zahlen aus den P-Werthen der Interpolationsformeln hergeleitet sind, ersehen lässt, erweist sich zwar auch hier der Temperaturanstieg der Doppelverbindungen grösser, als der ihrer Componenten, die Doppelsalze selbst erscheinen jedoch bei allen Temperaturen fast ausnahmslos schwerer löslich, als ihre Einzelsalze. Zum Theil erklärt sich dies aus der Beziehung  $S_M = S \frac{18}{M}$ , der zu Folge die molekulare Löslichkeit sinken muss, je grösser der Werth für M wird, d. h. je mehr Moleküle Einzelsalz zu einem Doppelsalz zusammentreten; jedoch auch, wenn man das Molekül des Doppelsalzes in gesättigter Lösung als kein selbständiges ansieht, also die entsprechenden Werthe für  $S_M$  mit 2 bezw. 3 multiplicirt, so bleibt immerhin, wenigstens beim Kalium- und Ammonium-Salz, die molekulare Löslichkeit für 0° geringer, als die ihrer schwerlöslichsten Componenten.

Beziehungen allgemeinerer Natur aus diesen Löslichkeiten, selbst wenn das Material umfangreicher wäre, abzuleiten, ist wohl vorläufig aussichtslos; es bestätigt sich lediglich wieder der Fundamentalsatz, dass jedem chemischen Körper eine eigene Löslichkeitscurve zukomme.

Die Ergebnisse vorstehender Ausführungen lassen sich so zusammenfassen.

Die äquimolekularen Doppelsalze des Chlorcadmiums mit Ammonium- und Kalium-Chlorid haben nicht, wie bisher nach v. Hauer angenommen wurde, gleichmässig die Formel  $RCl \cdot CdCl_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ ; es krystallisirt vielmehr das Ammonsalz wasserfrei als  $NH_4Cl \cdot CdCl_2$ , das Kaliumsals mit 1 Mol.  $H_2O$  als  $KCl \cdot CdCl_2 \cdot H_2O$ . Damit übereinstimmend ist die Krystallform der Salze eine verschiedene.

Von den untersuchten Doppelchloriden werden die Verbindungen  $4(NH_4Cl) \cdot CdCl_2$  und  $4(KCl) \cdot CdCl_2$  durch Wasser zersetzt. Die Zersetzung verläuft bei beiden derart, dass bei niederen Temperaturen eine Spaltung in das äquimolekulare Doppelsalz  $RCl \cdot CdCl_2$  und  $RCl$  eintritt, bei höherer Temperatur bildet sich aus diesen Körpern die

Verbindung  $4(\text{RCl}) \cdot \text{CdCl}_2$ . Für die Temperaturgrenzen von etwa  $-3^\circ$  bis  $+105^\circ$  befinden sich beide Doppelsalze stets noch innerhalb ihres Umwandlungsintervalles.

Nicht zersetzt werden durch Wasser die Doppelchloride  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$ ,  $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2(\text{CdCl}_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 2(\text{CdCl}_2) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , sie befinden sich demnach von etwa  $0^\circ$  bis zur Siedegrenze der Lösung ausserhalb ihres Umwandlungsintervalles. Bei der Diffusion zerfallen diese unzersetzt löslichen Doppelsalze so, dass das Chlorcadmium als der schwerer diffundirende Bestandtheil erscheint.

Bei sämmtlichen unzersetzt löslichen Doppelchloriden ist der Werth  $\frac{dP}{dt}$ , die Löslichkeitszunahme mit der Temperatur, bedeutend höher, als bei den Einzelsalzen; allgemeine Beziehungen zwischen Löslichkeit der Doppelsalze und ihrer Componenten sind nicht festzustellen; dieselben ändern sich mit der Temperatur und der angewendeten Definition der Löslichkeit.

Weiteres Material hoffe ich demnächst beibringen zu können.

Berlin. II. chem. Institut der Universität.

#### 542. Emil Fischer und Hans Clemm: Ueber 1-Methyl- und 1.7-Dimethyl-Harnsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 17. December.)

Diese beiden Säuren, welche bei der directen Methylierung der Harnsäure bisher nicht beobachtet wurden, lassen sich leicht aus den entsprechenden Pseudoharnsäuren auf die bekannte Weise durch Kochen mit Salzsäure gewinnen. Als Ausgangsmaterial dient das Monomethylalloxan, welches durch Oxydation des Theobromins mit Chlor ohne Mühe bereitet werden kann. Nach den bekannten Reactionen entsteht daraus durch schwefligsaures Ammoniak, beziehungsweise schwefligsaures Methylamin, das 1-Methyl-, beziehungsweise 1.7-Dimethyl-Uramil, welche beide durch Kaliumcyanat in die zugehörigen Pseudoharnsäuren übergeben.

