

Aus den Producten isolirte ich *p*-Oxybenzoësäure, durch Wassergehalt, Schmelzpunkt, Niederschlag mit Eisenchlorid und Bildung von Phenol charakterisirt, und einen aromatischen Alkohol (wahrscheinlich Hydrochinon).

Verschiedene der genannten Ergebnisse dürften die Hypothese rechtfertigen, das Saponarin sei ein Glykosid eines Flavonderivats, von denen man bekanntlich mehrere in neuester Zeit in den Pflanzen aufgefunden hat. Besonders möchte ich eine gewisse Aehnlichkeit des Saponarins mit dem von H. Molisch und G. Goldschmiedt<sup>1)</sup> untersuchten Scutellarin betonen. Diese Aehnlichkeit äussert sich in gewissem Grade durch das chemische Verhalten, besonders aber durch die Vertheilung in der Pflanze. Beide Körper sind in den Oberhautzellen des Blattes localisirt.

Ich beabsichtige, die chemische und physiologische Untersuchung des Saponarins und des »Amidon soluble« anderer Pflanzen fortzusetzen.

Brüssel, 21. März 1902. Botanisches Institut der Universität.

#### 204. E. Rimbach: Ueber Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 25. März 1902.)

Zum Zerfall des Cadmiumchloridtetraammoniumchlorids.

Die Kalium- und Ammonium-Doppelchloride des Typus  $4RCl \cdot CdCl_2$  zerfallen, wie in einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> nachgewiesen wurde, mit Wasser derart, dass unter Abspaltung von Alkalichlorid sich aus dem Tetrasalze das Monosalz  $RCl \cdot CdCl_2$  bildet. Das entstehende Gleichgewicht



verschiebt sich mit steigender Temperatur von rechts nach links, bei fallender Temperatur verläuft die Reaction umgekehrt. Ein scharfer Umwandlungspunkt konnte weder nach der dilatometrischen noch thermometrischen Methode aufgefunden werden; innerhalb der Temperaturgrenzen der Beobachtungen (ca.  $-3$  bis  $+105^\circ$ ) befinden sich demnach die betreffenden Tetrasalze im Umwandlungsintervall.

<sup>1)</sup> Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Math.-Naturw. Klasse Bd. CX, Abth. 1, Juni 1901.

<sup>2)</sup> Rimbach, diese Berichte 30, 3073 [1897].

Bei dem Interesse, das die Auffindung eines Umwandlungspunktes an einem wasserfreien Salzpaare bietet — in den bis jetzt genauer studirten Fällen war der Zerfall oder die Bildung des Doppelsalzes stets von einem Austritt oder Eintritt von Krystallwasser begleitet —, erschien eine kleine Ausdehnung der fraglichen Untersuchung wünschenswerth. Wie Roozeboom<sup>1)</sup> theoretisch, van't Hoff und seine Mitarbeiter häufiger auch experimentell nachgewiesen haben, liegt der Umwandlungspunkt eines Doppelsalzes bei demjenigen Temperaturpunkte, bei welchem zwei an Doppelsalz und je einer der Componenten des Letzteren gesättigte Lösungen identisch werden, also fünf Phasen coëxistiren. Eine Verfolgung der Löslichkeitscurven der Systeme Tetrasalz + Monosalz und Tetrasalz + Alkalichlorid konnte daher auch im vorliegenden Falle wenn nicht zum Umwandlungspunkt selbst führen, so doch durch die Ermittlung der Convergenz der betreffenden Curven wenigstens über die angenäherte Lage ihres Schnittpunktes Aufschluss geben. Die Beschreibung der nach dieser Richtung hin ausgeführten Versuche findet sich im Nachfolgenden.

Als Material wurde das wasserfrei krystallisirende Ammoniumsalz  $4\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$  gewählt. Die Herstellung der beiden Reihen gesättigter Lösungen vollzog sich in üblicher Weise durch 5–6-stündiges Rühren, unter Benutzung des von Meyerhoffer<sup>2)</sup> angegebenen Apparates, innerhalb eines grösseren, durch Thermoregulator und Rührwerk auf  $\pm 0.1^\circ$  in der Temperatur constant erhaltenen Wasserbades. Die Analyse der mit einer Wägebipette entnommenen Proben erfolgte, wie früher, durch directe Bestimmung von Chlor und Cadmium, des Ersteren nach Volhard, des Letzteren auf elektrolytischem Wege nach dem Cyankaliumverfahren von Beilstein-Jawein. Diese Daten lieferten die Menge des dritten Bestandtheiles,  $\text{NH}_4$ , wenn auch nur indirect, so doch bei der grossen, fast absoluten Genauigkeit der angewandten Bestimmungsmethoden, mit sehr befriedigender Sicherheit.

Die Vollständigkeit der Sättigung, d. h. das Vorhandensein zweier Bodenkörper controllirte man durch quantitative Durchführung der Löslichkeitsversuche. Die Menge der einzelnen Salze und des Wassers wurden, bis auf  $\pm 0.01$  genau, in den Rührcylinder eingewogen. Aus der Analyse der Lösung berechnete sich dann, wieviel die gesammte angewandte Wassermenge von den einzelnen Salzbestandtheilen aufgenommen hatte, ferner durch Abzug das Gewicht der einzelnen, noch ungelöst verbliebenen Antheile und endlich, da in jedem Falle nur zwei Salze in Frage kamen, durch Gruppierung der Restantheile nach diesen Salzen hin die Molekularprocente der Letzteren im Bodenkörper.

<sup>1)</sup> Roozeboom, Zeitschr. für physikal. Chem. 2, 513.

<sup>2)</sup> Meyerhoffer u. Saunders, Zeitschr. für physikal. Chem. 28, 464 [1899].

Zur Erlangung einer vollständigen Sättigung war, wie Vorversuche lehrten, das Verhältniss  $\frac{\text{Lösung}}{\text{Salz}}$  möglichst klein zu halten. So wurden z. B. bei einem Versuche 20 g  $4\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$ , 20 g  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$ , 25 g Wasser bei  $40.1^\circ$  gerührt. In die ein Atomverhältniss  $\text{Cd}:\text{Cl}:\text{NH}_4 = 1:7.03:5.05$  zeigende Lösung waren eingegangen 16.99 g Salzmenge dieses Mischungsverhältnisses; es berechnet sich daraus für die Menge des übrigbleibenden Bodenkörpers 23.01 g von der Zusammensetzung in Molen: 0.0972  $\text{CdCl}_2$ , 0.0969  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Der Bodenkörper bestand daher aus reinem Monosalz, und die Lösung war trotz des relativ grossen Salzüberschusses keine absolut gesättigte. Denn die Phasenregel fordert für das Zustandekommen eines nur von der Temperatur abhängigen, vollständigen, heterogenen Gleichgewichts bei drei unabhängigen Bestandtheilen ( $\text{CdCl}_2$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ) die Coexistenz von vier Phasen, also neben Lösung und Dampf noch zwei gesonderte feste Phasen. Dieser Bedingung wurde in den Versuchen leicht genügt durch Reduction der Wassermenge; hielt man das Gewichtsverhältniss  $\frac{\text{Lösung}}{\text{Bodenkörper}}$  zwischen 0.4–0.6, so befanden sich nach Ausweis der letzten Spalte der folgenden Tabelle thatsächlich stets zwei Salze im Bodenkörper. Die Angabe des Molekularverhältnisses der Bodensalze bezweckt, was übrigens kaum hervorzuheben nöthig ist, lediglich den qualitativen Nachweis, dass beide Salzarten vorhanden sind; die Zahlen selbst sind, da das Gleichgewicht von der Anzahl, nicht von der Masse der Phasen abhängt, für die Zusammensetzung der überstehenden Lösung ohne Belang.

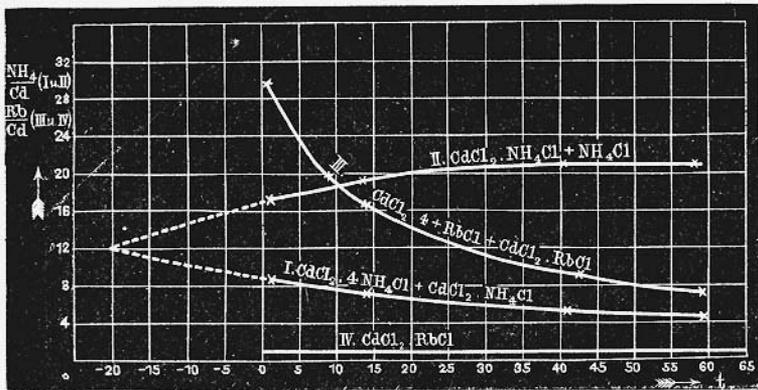
Nachstehend finden sich die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen.

Löslichkeit von  $4\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$ .

No.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung			Atomverhältniss in der Lösung $\text{Cd}:\text{Cl}:\text{NH}_4$	Zusammensetzung des Bodenkörpers			
		Gew.-Th.				in Molen		in Molekularprocenten	
		Cd	Cl	$\text{NH}_4$		$\text{CdCl}_2$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	Monosalz	Tetra-salz
1	$1.1^\circ$	5.34	17.62	7.27	1:10.47:8.50	0.1055	0.2649	49.6	50.4
2	$14.0^\circ$	7.12	19.86	7.84	1:8.84:6.87	0.1080	0.2800	47.0	53.0
3	$40.7^\circ$	10.24	23.82	8.85	1:7.37:5.39	0.1188	0.2009	77.0	23.0
4	$58.5^\circ$	12.50	26.53	9.35	1:6.71:4.66	—	—	—	—

Löslichkeit von  $4\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ .

No.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung			Atomverhältniss in der Lösung $\text{Cd}:\text{Cl}:\text{NH}_4$	Zusammensetzung des Bodenkörpers			
		Cd	Cl	$\text{NH}_4$		$\text{CdCl}_2$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	Monosalz	Tetra-salz
5	$1.0^\circ$	2.82	17.11	7.82	1:19.21:17.28	0.0685	0.3714	59.0	41.0
6	$13.2^\circ$	2.76	18.84	8.71	1:21.62:19.62	0.0468	0.3187	74.0	26.0
7	$40.1^\circ$	3.16	22.56	10.49	1:22.65:20.74	0.0459	0.2972	71.0	29.0
8	$58.2^\circ$	3.51	25.21	11.72	1:22.79:20.87	0.0451	0.2869	69.0	31.0



Trägt man das Endresultat der Bestimmungen, das Verhältniss  $\frac{\text{NH}_4}{\text{Cd}}$  in der Lösung, graphisch auf, so erhält man, wie die Curventafel zeigt, zwei gegen einander geneigte, bei  $0^\circ$  jedoch noch ziemlich weit von einander entfernte Curven I und II. Ihr voraussichtlicher Schnittpunkt, also der gesuchte Umwandlungspunkt des Tetrasalzes, würde ungefähr bei  $-20^\circ$  liegen, in der Nähe oder jenseits des kryohydratischen Punktes. In dieser Region ist jedoch directe experimentelle Erforschung von Umwandlungserscheinungen sehr erschwert, wenn nicht unmöglich. Aus dieser Lage des Schnittpunktes erklärt sich denn auch die Fruchtlosigkeit der früheren Versuche, innerhalb der gewöhnlichen Temperaturgrenzen aus Volumänderungen oder Wärmetönungen den Umwandlungspunkt des Tetrasalzes zu erschliessen.

#### Ueber Verbindungen des Cadmiumchlorids mit Rubidiumchlorid.

Von Doppelverbindungen des Cadmiumchlorids mit dem Rubidiumchlorid sind einige durch Godeffroy<sup>1)</sup> beschrieben worden. Er erhielt beim Eindampfen der gemischten salzsauren Lösungen von Cadmiumchlorid und Rubidiumchlorid eine weisse, krystallinische Ausscheidung eines Doppelsalzes A von der Formel  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{RbCl}$ . Bei Ueberschuss von Cadmiumchlorid gewann er ein Salz B der Formel  $6(\text{CdCl}_2 \cdot \text{RbCl}) + 3\text{H}_2\text{O}$  und aus der Mutterlauge dieses Salzes ein Salz C der Formel  $4(\text{CdCl}_2 \cdot \text{RbCl}) + \text{H}_2\text{O}$ .

Da sowohl Kalium- wie Ammonium-Chlorid mit Cadmiumchlorid lediglich Salze des Typus  $\text{RCl} \cdot \text{CdCl}_2$  und  $4\text{RCl} \cdot \text{CdCl}_2$  liefern, so erschien bei der Aehnlichkeit des Rubidiums mit Kalium und Ammonium das von Godeffroy angegebene Verhalten des Rubidiums

<sup>1)</sup> Godeffroy, diese Berichte 8, 9 [1875]; Arch. d. Pharm. 1878, 50.

von vornherein ziemlich auffällig. Eine erneute Untersuchung lieferte mir denn auch ein wesentlich anderes Ergebniss. Rubidiumchlorid bildet in der That, genau analog den Chloriden des Kaliums und Ammoniums, mit Chlorcadmium neben einem wasserfrei krystallisirenden Salze des Typus 1:1 ein solches des Typus 4:1. Die Verhältnisse dieser Salze sind im Nachfolgenden näher behandelt.

RbCl.CdCl<sub>2</sub>.

Die Verbindung entsteht beim Eindampfen einer Lösung, welche die Componenten im äquimolekularen Verhältniss enthält. Die Analyse der äusserlich gut ausgebildeten, prismatischen Habitus zeigenden Krystalle gab folgende Resultate:

		Gefunden:				Berechnet für	
		I	II	III	IV	Mittel	CdCl <sub>2</sub> .RbCl
Cd	pCt.	36.94	36.78	36.83	36.86	36.86	36.95.
Cl	>	35.04	—	34.96	34.81	34.94	34.97.

Jede Analysenprobe entstammte einer anderen Darstellung. Die Krystalle waren zur Analyse lediglich zwischen Fliesspapier abgepresst; beim Erhitzen auf 150° betrug der Gewichtsverlust derselben in mehreren Versuchen nicht mehr als 0.02—0.06 pCt. Das Salz muss danach, abweichend von den Angaben Godeffroy's, als wasserfrei krystallisirend angesehen werden und zugleich als Analogon des Ammoniumsalzes NH<sub>4</sub>Cl.CdCl<sub>2</sub><sup>1)</sup>, da, wie ich früher nachwies, die entsprechende Kaliumverbindung in Krystallform 1 Mol. Wasser einschliesst. Die Ergebnisse der krystallographischen Untersuchung, welche mein College Hermann Traube, Berlin, auszuführen die Freundlichkeit hatte, stehen hiermit in Einklang.

»Krystallform: rhombisch. a : b : c = 0.5969 : 1 : 0.5244.

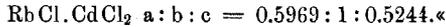
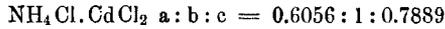
Beobachtete Formen: ∞  $\check{P}$  ∞ (010), ∞ P (110), ∞  $\check{P}$  2 (120), sowie eine nicht bestimmbare Pyramide und zuweilen noch ein Brachydoma.

	Gemessen	Berechnet
(010) : (110)	59° 10'	
(010) : (011)	62° 20'	
(110) : (120)	39° 24'	39° 27'.

Die bis 0.4 cm grossen, wasserhellen Krystalle sind meist in der Richtung der Verticalaxe ausgedehnt. Die Flächen der Prismenzone zeigen gute Ausbildung, während die an den Enden auftretenden Formen so stark ange-

<sup>1)</sup> a. a. O. 3075. Ueber Rubidium, als durchgängiges Analogon des Ammoniums, nicht des Kaliums, siehe Erdmann und Koethner, Ann. d. Chem. 294, 71 [1897].

ätzt sind, dass Reflexe kaum zu erhalten sind. Ein Vergleich des Axenverhältnisses dieses Salzes mit dem der entsprechenden Ammoniumverbindung lässt erkennen, dass bei beiden die Brachyaxen ungefähr gleich sind, die Verticalaxe dagegen beim Rubidiumsalse gegenüber der Ammoniumverbindung stark verkürzt ist.



Eine Reihe von Löslichkeitsbestimmungen, genau so angestellt wie oben beschrieben, ergab folgende Zahlen:

#### Löslichkeit von $\text{RbCl}.\text{CdCl}_2$ .

No.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung			Atom- verhältniss in der Lösung	In 100 Gew.-Th. Lösung Gew.-Th. Salz = P	
		Gew.-Th.				Gefunden	Berechnet nach (1)
		Cl	Cd	Rb	Cl : Cd : Rb		
9	+ 1.20	4.53	4.80	3.63	3:1.00:1.00	12.97	12.56
10	14.50	5.88	6.20	4.75	3:1.00:1.01	16.80	16.93
11	41.40	8.86	9.34	7.14	3:1.00:1.00	25.31	25.74
12	57.60	10.78	11.40	8.63	3:1.00:1.00	30.83	31.06
13	103.90	16.37	17.14	13.39	3:0.99:1.01	46.62	46.24

$$^{104}_0\text{P} = 12.17 + 0.3279t$$

(1).

Das Salz ist hiernach unzersetzt löslich, befindet sich also in dem Temperaturgebiet von 0—104° ausserhalb seines Umwandlungsintervalls; die Löslichkeit P, das Mittel der aus den Bestimmungen des Chlors und des Cadmiums sich ergebenden Werthe, ist eine streng lineare Function der Temperatur.

Wie sich bei den früher von mir untersuchten Cadmiumdoppelsalzen der Alkali- und Erdmetall-Chloride herausstellte, pflegen die Temperaturcoefficienten der Löslichkeit bei diesen Doppelsalzen durchgängig viel höher zu sein als bei ihren Componenten. Um diese Frage auch beim Rubidiumsals beantworten zu können, war zunächst die Löslichkeitscurve des Rubidiumchlorids in weiterem Umfange festzulegen, da in der Literatur über die Löslichkeit des Rubidiumchlorids sich lediglich eine vereinzelt Angabe (für 1° und 7°) vorfindet<sup>1)</sup>. Für die betreffenden Messungen wurde in gewogenen Theilen der Lösung einerseits die Chlormenge, andererseits durch Verdampfen in einer Glasente der Gasammtrockenrückstand bei 105° ermittelt.

<sup>1)</sup> Bunsen und Kirchhoff, Pogg. Ann. 113, 352 [1861].

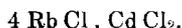
## Löslichkeit des Rubidiumchlorids.

No.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung Gew.-Th. RbCl = P aus dem		P	
		Chlorgehalt	Trocken- rückstand	Gefunden im Mittel	Berechnet nach (2)
14	0.4 <sup>0</sup>	43.59	43.63	43.61	44.43
[Bunsen u. Kirchhoff]	1.0 <sup>0</sup>	—	—	43.31	44.51
» » » ]	7.0 <sup>0</sup>	—	—	45.33	45.33
15	15.5 <sup>0</sup>	46.75	46.37	46.56	46.50
16	57.3 <sup>0</sup>	53.52	53.90	53.71	52.26
17	114.9 <sup>0</sup>	59.60	59.35	59.48	60.19

$${}_{00}^{115}P = 44.37 + 0.1377 t. \quad (2)$$

Die Löslichkeit des Rubidiumchlorids P, graphisch aufgetragen, stellt eine flache, nach der Seite der Abscissenaxe hin concave Curve dar, deren Krümmung jedoch so flach ist, dass sie sich, wie die letzte Spalte der Tabelle zeigt, noch mit leidlicher Genauigkeit durch eine Gerade ausdrücken lässt. Die Bunsen'schen Werthe stimmen gut mit obigen Versuchen. — Die erwähnte Regel über die Steigerung des Temperaturcoefficienten der Löslichkeit bei der Doppelsalzbildung trifft auch beim Cadmium-Rubidium-Chlorid wiederum zu, denn es beträgt, für CdCl<sub>2</sub> nach früheren <sup>1)</sup> Berechnungen, für die beiden an Salze nach (1) und (2),

$$\text{der Werth } \frac{dP}{dt} \text{ bei } \begin{array}{l} \text{CdCl}_2 \\ \text{RbCl} \\ \text{RbCl. CdCl}_2 \end{array} \begin{array}{l} 0.0167 \\ 0.1377 \\ 0.3279. \end{array}$$



Das Salz entsteht, wenn eine Lösung der beiden Componenten, jedoch mit einem grossen Ueberschuss von Rubidiumchlorid (die genaue Zusammensetzung der Mutterlauge siehe unten), verdampft wird. Man erhält dasselbe dann in wasserfreien, grossen, gut ausgebildeten, rhomboëdrischen Krystallen.

	Gefunden					Mittel	Berechnet für CdCl <sub>2</sub> .4RbCl
	I	II	III	IV	V		
Cd pCt.	16.91	16.95	16.78	16.69	16.61	16.80	16.85
Cl »	32.03	31.98	31.91	31.55	32.07	31.91	31.91

Jede Analysenprobe entstammte einer anderen Darstellung. Das Salz entspricht demnach in seiner Zusammensetzung den bereits bekannten Salzen CdCl<sub>2</sub>.4KCl und CdCl<sub>2</sub>.4NH<sub>4</sub>Cl; es ist auch, wie die von Hrn. Hermann Traube freundlichst ausgeführte krystallographische Untersuchung zeigt, mit denselben isomorph.

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 3086.

»Krystallform: hexagonal rhomboëdrisch hemiëdrisch.  $a:c = 1:6323$ .  
 Beobachtete Formen:  $R\ 3$  ( $2\bar{1}\bar{3}1$ ),  $R$  ( $10\bar{1}1$ ),  $-\frac{1}{2}R$  ( $011\bar{2}$ ),  $\infty P\ 2$  ( $11\bar{2}0$ ),  
 $\infty R$  ( $10\bar{1}0$ ).

	Gemessen	Berechnet
$(10\bar{1}1):(\bar{1}101)$	$60^{\circ} 50'$	—
$(10\bar{1}1):(01\bar{1}2)$	$29^{\circ} 50'$	$29^{\circ} 47\frac{1}{2}'$
$(10\bar{1}1):(2\bar{1}\bar{3}1)$	$29^{\circ} 56'$	$29^{\circ} 51\frac{1}{2}'$
$(2\bar{1}\bar{3}1):(11\bar{2}0)$	$29^{\circ} 44'$	$29^{\circ} 43\frac{1}{2}'$
$(2\bar{1}\bar{3}1):(12\bar{3}1)$	$33^{\circ} 46'$	$33^{\circ} 39\frac{1}{2}'$
$(12\bar{3}1):(32\bar{1}1)$	$70^{\circ} 44'$	$70^{\circ} 45\frac{1}{4}'$

Die bis  $\frac{1}{2}$  cm grossen wasserhellen Krystalle zeigen meist das Skalenoëder oder  $\infty P2$  vorherrschend,  $-\frac{1}{2}R$  und  $\infty R$  treten nur untergeordnet auf; zuweilen sind die Krystalle tafelförmig nach einer Fläche von  $\infty P2$  oder  $R3$ . — Doppelbrechung positiv. — Das Salz ist isomorph mit dem von Haidinger untersuchten analogen Kaliumsalze  $4KCl.CdCl_2$ ,  $a:c = 1:0.615$ .

Genau wie das entsprechende Kalium- und Ammonium-Tetrasalz, befindet sich auch dieses Rubidiumtetrasalz von  $0^{\circ}$  bis zur Siedegrenze innerhalb seines Umwandlungsintervalles; es zersetzt sich mit Wasser unter Bildung des oben beschriebenen Monosalzes  $CdCl_2.RbCl$  und Abspaltung von  $RbCl$ . In den nachfolgenden Löslichkeitsbestimmungen war das Material reines Tetrasalz; in Folge der Zersetzung des Salzes sind jedoch, da durch passende Wahl des Verhältnisses Wasser:Salz für Anwesenheit beider Doppelsalze im Bodenkörper Sorge getragen wurde, die angegebenen »Löslichkeiten« die eines Systems von Tetra- + Mono-Salz.

Löslichkeit von  $4RbCl.CdCl_2 + RbCl.CdCl_2$ .

No.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung Gew.-Th.			Atomverhältniss in der Lösung Cd : Cl : Rb	Zusammensetzung des Bodenkörpers			
		Cd	Cl	Rb		in Molen		in Molekular- Procenten	
						CdCl <sub>2</sub>	RbCl	Mono- salz	Tetra- salz
18	$0.7^{\circ}$	0.65	6.52	14.73	1:31.88:29.88	0.0431	0.1339	30	70
19	$8.8^{\circ}$	1.07	7.37	16.13	1:21.89:19.89	0.0419	0.1377	24	76
20	$13.8^{\circ}$	1.32	7.86	16.93	1:18.88:16.83	0.0434	0.1532	16	84
21	$42.4^{\circ}$	3.21	11.35	22.45	1:11.21:9.21	0.0554	0.3163	14	86
22	$59.0^{\circ}$	4.61	13.41	25.31	1:9.23:7.23	0.0466	0.1398	33	67
23	$108.4^{\circ}$	8.94	18.57	31.15	1:6.57:4.59	—	—	—	—

Die graphische Darstellung des Verhältnisses  $\frac{Rb}{Cd}$  in der Lösung, in seiner Abhängigkeit von der Temperatur, liefert (Curve III der Tafel) eine regelmässig verlaufende Curve, die sich von der analogen Curve I der Ammoniumverbindung durch den mit sinkender Temperatur viel steileren Anstieg, also schnelleren Zerfall des Tetrasalzes, unterscheidet.

Zur Bestimmung des Schnittpunktes oder der Convergenz der betreffenden Curven wurde dann versucht, die Löslichkeit des Systems Rb-Tetrasalz + RbCl festzustellen. Hier zeigt sich nun eine merkwürdige Erscheinung. Aus einem Gemenge von Tetrasalz und Rubidiumchlorid wird keine Spur eines Cadmiumsalzes herausgelöst; in der über dem Salzgemenge stehenden Lauge brachte weder der Strom eine Abscheidung von Cadmium, noch Schwefelwasserstoff eine Färbung hervor. Die entstandene Lösung war demnach eine reine Rubidiumchloridlösung, und in der That entsprach ihr Salzgehalt, wie aus der nachfolgenden Tabelle hervorgeht, genau den bei den Löslichkeitsversuchen mit reinem Rubidiumchlorid erhaltenen Werthen.

Löslichkeit von 4 RbCl. CdCl<sub>2</sub> + RbCl.

No.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung Gew. Th.			Atomverhältniss in der Lösung Cd : Cl : Rb	In 100 Gew.-Th. Lösung Salzgehalt P		Bodenkörper in Molekular- Procenten		
		Cd	Cl	Rb		gefunden	gefunden bei reinem RbCl	Tetrasalz	RbCl	
24	0.4°	—	12.86	30.97	—	1 : 1	43.83	43.61	55	45
25	14.8°	—	13.62	32.81	—	1 : 1	46.43	46.41	67	33
26	17.9°	—	14.00	33.71	—	1 : 1	47.71	46.85	80	20

Es gehen also aus der einen der festen Phasen nur minimalste Spuren in die flüssige Phase über, und man muss, bei dieser grossen Schwerlöslichkeit des Cadmiumtetrasalzes in Rubidiumchloridlösung, umgekehrt durch einen Ueberschuss von Rubidiumchlorid eine Cadmiumchloridlösung practisch quantitativ als Tetrasalz ausfällen können. Der Versuch bestätigte dies. Eine Lösung von 4 g CdCl<sub>2</sub> in 15 ccm Wasser wurde mit 26 g Rubidiumchlorid versetzt und bei 10° mehrere Stunden gerührt. Von dem Cadmium war jetzt in der Lösung durch Schwefelwasserstoff keine Spur mehr zu entdecken. Es erinnert dies merkwürdige Verhalten einigermaassen an die bekannte Schwerlöslichkeit der Rubidiumalaune in Aluminiumsalzlösungen, des künstlichen Rubidiumcarnallits in Magnesiumchloridlösungen<sup>1)</sup>. —

Das Verhältniss  $\frac{\text{Rb}}{\text{Cd}}$  wird dadurch in der Lösung =  $\infty$ , und es ist unter diesen Umständen nicht möglich, die Convergenz der Löslichkeitscurven festzustellen. Auch beim Rubidiumcadmiumtetrasalz scheint danach ein fester Umwandlungspunkt sich nicht fassen zu lassen.

Eine Reihe von Versuchen, auch die von Godeffroy beschriebenen Verbindungen herzustellen, blieb ohne Erfolg. Aus Laugen mit und ohne Ueberschuss von CdCl<sub>2</sub> krystallisirten nie wasserhaltige Ver-

<sup>1)</sup> Feit und Kubierschky, Chem. Ztg. 16, 336 [1892].

bindungen wie sein Salz B oder C (siehe oben), sondern stets das wasserfreie Monosalz  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{RbCl}$ , und aus Lösungen von 1 Mol.  $\text{CdCl}_2$  und 2 Mol.  $\text{RbCl}$ , nach seiner Vorschrift, erhielt man krystallinische Ausscheidungen, deren Analyse allerdings manchmal sich der von Godeffroy gegebenen Zusammensetzung näherte, die aber nach der mikroskopischen Untersuchung Gemenge des Mono- und Tetrasalzes darstellten. Ein solches Verhalten konnte übrigens, nachdem einmal die Existenz des Tetrasalzes und die Art seiner Zersetzung durch Wasser klar gestellt war, mit ziemlicher Bestimmtheit erwartet werden. Man wird daher wohl nicht fehlgehen, wenn man die Angaben Godeffroy's als irrthümlich und die Rubidium-Cadmium-Doppelchloride als den entsprechenden Ammoniumverbindungen analog gebaut ansieht. —

Da diese und andere unzutreffende Angaben in der Literatur zu Vergleichen benutzt worden sind <sup>1)</sup>, so folgt nachstehend der besseren Uebersicht halber eine kurze Zusammenstellung der thatsächlichen Verhältnisse. Beigefügt sind noch für die im Umwandlungsintervall befindlichen Tetrasalze die aus den Löslichkeitsbestimmungen sich ergebenden exacten Darstellungsvorschriften. Zur Gewinnung von reinen Tetrasalzen ist zuvörderst eine Mutterlauge von der angegebenen Zusammensetzung herzustellen, in diese siedende Mutterlauge ein Gemenge der Einzelsalze im molekularen Verhältniss  $\text{CdCl}_2 : \text{RCl} = 1 : 4$  bis zur Sättigung einzutragen und die klare heisse Lösung durch Abkühlen auf Zimmertemperatur zum Krystallisiren zu bringen. Es fällt alsdann reines Tetrasalz aus. Zweckmässig geht man aber beim Abkühlen nicht unter die in Klammern beigetzten Grenztemperaturen hinunter, da sich sonst leicht Monosalz beimengen kann, insbesondere bei der Rubidiumverbindung, bei welcher das Verhältniss  $\frac{\text{Rb}}{\text{Cd}}$  mit fallender Temperatur (siehe Curve) stark ansteigt. Ist man übrigens genöthigt oder gewillt, bei irgend einer anderen Endtemperatur krystallisiren zu lassen, so lässt sich, wenigstens für Ammonium- und Rubidium-Tetrasalz, aus Curve I bzw. III sofort durch graphische Interpolation das entsprechende Verhältniss  $\frac{\text{R}}{\text{Cd}}$  und damit auch die Zusammensetzung der Mutterlauge entnehmen. — Die letzte Spalte der Tabelle zeigt in der Verschiedenheit der Zusammensetzung der Mutterlaugen recht evident die grosse Verschiedenheit der Existenzbedingungen selbst derartig analog gebauter und bezüglich der Natur ihrer nicht identischen Componenten so nahe mit einander verwandter Doppelsalze.

<sup>1)</sup> Vergl. u. A. Wells und Walden, Zeitschr. für anorgan. Chem. 5, 266; Werner, Zeitschr. für anorgan. Chem. 19, 166.

Verbindungen von Cadmiumchlorid mit	frühere Angaben	Wirkliche Zusammensetzung	Verhalten gegen Wasser (0° — 100°)	Zusammensetzung der Mutterlauge zur Darstellung von Tetrasalzen in Grammen in Molen
Kaliumchlorid	$\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ [v. Hauer]	$\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	unzersetzlich	13,3 g $\text{CdCl}_2$ 31,9 » $\text{KCl}$ 100 » $\text{H}_2\text{O}$ [24°]
	$4 \text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2$ [ — ]	$4 \text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2$	zersetzlich	1 Mol. $\text{CdCl}_2$ 5,82 » $\text{KCl}$ 76,8 » $\text{H}_2\text{O}$
Ammoniumchlorid	$\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ [v. Hauer]	$\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$	unzersetzlich	17,8 g $\text{CdCl}_2$ 36,8 » $\text{NH}_4\text{Cl}$ 100 » $\text{H}_2\text{O}$ [16°]
	$4 \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$ [ — ] in $\text{H}_2\text{O}$ unzersetzlich [ — ]	$4 \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$	zersetzlich	1 Mol. $\text{CdCl}_2$ 7,13 » $\text{NH}_4\text{Cl}$ 57,2 » $\text{H}_2\text{O}$
Rubidiumchlorid	$[\text{RbCl} \cdot \text{CdCl}_2]_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ [Godffroy]	$\text{RbCl} \cdot \text{CdCl}_2$	unzersetzlich	2,9 g $\text{CdCl}_2$ 32,4 » $\text{RbCl}$ 100 » $\text{H}_2\text{O}$ [14°]
	$2 \text{RbCl} \cdot \text{CdCl}_2$ [ — ]	$4 \text{RbCl} \cdot \text{CdCl}_2$	zersetzlich	1 Mol. $\text{CdCl}_2$ 16,83 » $\text{RbCl}$ 35,0 » $\text{H}_2\text{O}$

In letzter Zeit neigt man, nach dem Vorgange Werner's, dazu, die Doppelsalze nicht mehr als »Molekülverbindungen«, sondern mehr unitarisch, als Verbindungen von Metallen mit Metall-Säure-Complexen aufzufassen. Gemäss dieser Betrachtungsweise käme bei den sehr einfachen Verhältnissen, die nach Obigem für die besprochenen Doppelsalze des Cadmiums gelten, dem Cadmium in diesen Salzen die »Coordinationszahl« 3 und 6 zu, Erstere in den gegen Wasser stabilen, Letztere in den durch Wasser zersetzlichen Verbindungen<sup>1)</sup>. Es bezieht sich dies jedoch nur auf die Chlorokörper, und die Frage verdient Erörterung, ob bei Einführung anderer, insbesondere schwächerer Säuren in den gleichen Complex nicht Aenderungen und Complicationen dieser Verhältnisse auftreten. Das vorliegende experimentelle Material zur Beantwortung dieser Frage ist spärlich; ich gedenke, zur Erweiterung desselben zunächst die entsprechenden Doppelverbindungen mit Cyaniden, Rhodaniden und Chloracetaten auf Zusammensetzung und Zersetzlichkeit näher zu prüfen. —

Bei der Ausführung einer grösseren Anzahl der oben mitgetheilten Analysen hat mir Hr. cand. chem. Grewe dankenswerthe Hilfe geleistet.

## 205. H. Ley und K. Schaefer: Beiträge zur Chemie des Quecksilbers. III.<sup>1)</sup>

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 26. März 1902.)

Zur Constitution der Quecksilbersäure-Amide und -Imide.

Verschiedene Probleme, besonders die auf Tautomerie bezüglichen, regen die Entscheidung über die Art der Bindung des Metalls in verschiedenen Metallsalzen, bezw. Metallverbindungen an. In der Mehrzahl der Fälle sind diese Fragen noch ungelöst; am besten unterrichtet ist man über die Bindung des Metalls in den Quecksilbersalzen. Frühere Untersuchungen<sup>2)</sup> haben ergeben:

<sup>1)</sup> Das Cäsiumchlorid scheint von den anderen Gliedern der isomorphen Untergruppe des Kaliums insofern eigenthümlicher Weise abzuweichen, als es nach den Untersuchungen von Wells und Walden (Z-itschr. für anorgan. Chem. 5, 266 [1894]) mit  $\text{CdCl}_2$  Verbindungen des Typus 1 : 1,  $\text{CsCl} \cdot \text{CdCl}_2$ , und 2 : 1,  $2\text{CsCl} \cdot \text{CdCl}_2$ , liefert, analog dem Natrium, von dem ein Doppelsalz  $2\text{NaCl} \cdot \text{CdCl}_2$  bekannt ist.

<sup>2)</sup> Erste Mitth., diese Berichte 32, 1357 [1899]; zweite Mitth., diese Berichte 33, 1010 [1900].