

Mittheilungen.

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

(IV. Mittheilung).

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 29. März 1905.)

Cadmiumdoppel-Bromide und -Jodide.

(In Gemeinschaft mit A. Grewe.)

Im Anschluss an frühere Mittheilungen über das Verhalten von Cadmiumdoppelchloriden gegenüber Wasser¹⁾ folgen im Nachstehenden eine Anzahl entsprechender Beobachtungen an Cadmiumalkali-Bromiden und -Jodiden. Die Doppelbromide ordnen sich, genau entsprechend den Chlorverbindungen, zwei Typen unter, dem Typus der Monosalze $\text{CdBr}_2 \cdot \text{RBr}$ und dem der Tetrasalze $\text{CdBr}_2 \cdot 4 \text{RBr}$; bei den Jodiden ist der Bau ein wesentlich anderer. Wegen des Untersuchungsverfahrens, der Apparate und Analysenmethoden kann auf die angeführten Abhandlungen verwiesen werden.

Cadmium-monokalium-bromid, $\text{CdBr}_2 \cdot \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$.

Das Salz wurde zuerst von v. Hauer²⁾ durch einfaches Zusammenbringen der Componenten in äquimolekularen Mengen dargestellt und von ihm als mit $\frac{1}{2}$ aq. krystallisierend angegeben. In Wirklichkeit schliesst es jedoch, gerade wie die analoge Kaliumchlorverbindung, eine ganze Molekel Krystallwasser ein.

		Berechnet für				
		I.	II.	III.	Mittel	$\text{CdBr}_2 \cdot \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$
Gefunden	Cd	28.89	27.42	27.33	27.88	27.45
	Br	59.10	58.71	58.66	58.82	58.59
	H_2O	5.2	4.72	4.42	4.78	4.40
Verwendet zur						
Wasserbestimmung	g	6.322	4.738	4.822		

Jede Analysenprobe entstammt hier, wie auch im Folgenden, einer gesonderten Darstellung.

Nach v. Hauer (a. a. O.) sollen sich aus den Mutterlaugen dieses Monosalzes bei weiterem Eindampfen grosse Rhomboëder des Tetrasalzes $\text{CdBr}_2 \cdot 4 \text{KBr}$ (siehe später) abscheiden. Hiernach müsste

¹⁾ Rimbach, Diese Berichte 30, 3073 [1897]. 35, 1298 [1902].

²⁾ von Hauer, Wiener Akad.-Ber. 15, 23.

das Monosalz sich im Umwandlungsintervall befinden. Dies ist jedoch, wie nachstehende Löslichkeitsversuche darthun, durchaus nicht der Fall; innerhalb des ganzen beobachteten Temperaturintervalles von 0.4° bis 112.5° wird $\text{CdBr}_2 \cdot \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$ durch Wasser nicht zersetzt.

No.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung Gew.-Th.			Atomverhältnisse in der Lösung Br : Cd : K	In 100 Gew.-Th. Lösung Gew.-Th. Salz P aus		P be- rech- net nach (1)
		Br	Cd	K		Analyse	Ab- dampf- rück- stand	
1	0.4°	33.00	15.41	5.42	3.00 : 1.00 : 1.01	53.75	53.52	55.19
2	15.8°	35.96	16.85	5.86	3.00 : 1.00 : 1.00	58.68	58.55	58.55
3	50.0°	41.86	19.58	6.85	3.00 : 1.00 : 1.00	68.25	67.50	66.01
4	112.5°	48.28	22.24	8.14	3.00 : 0.98 : 1.03	78.11	—	79.63

$${}_{0,4^{\circ}}^{112,5^{\circ}}\text{P} = 55.108 + 0.218 t \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Die krystallographischen Constanten dieses, wie einiger später anzuführenden Salze hat Hr. College A. Fock in Berlin zu ermitteln die Freundlichkeit gehabt, wofür ihm auch hier bestens gedankt sei.

»Krystalssystem : rhombisch.

$$a : b : c = 0.4592 : 1 : ?$$

Beobachtete Formen: m (110) und b (010).

Die etwas trüben Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe und zeigen Dimensionen bis zu etwa 10 mm. Messbare Endflächen konnten an diesen Gebilden nicht aufgefunden werden. Beobachtet $m : m = (110) : (110) = 49^{\circ} 20'$. Spaltbarkeit nicht beobachtet. Ebene der optischen Axen = (001). Erste Mittellinie < Axe b. $2E = \text{ca. } 100^{\circ}$ nach Schätzung. Dispersion der Axen nicht merklich.*

Cadmium-monoammonium-bromid, $\text{CdBr}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Br}$.

Eder¹⁾ beschrieb die Herstellung dieses Salzes aus seinen Componenten, Tassily²⁾ erhielt es später gelegentlich des Studiums der Einwirkung von Cadmiumoxyd auf Ammoniumhalogenide. Beide Autoren theilen ihm die Formel $\text{CdBr}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Br} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zu. In Wirklichkeit krystallisirt dasselbe jedoch wasserfrei, wiederum in

¹⁾ Eder, *Dingler's Journ.* 1876, 189. Photograph. *Corresp.* 1876, 83.

²⁾ Tassily, *Ann. chim. phys.* (7) 17, 109 [1893].

Uebereinstimmung mit der entsprechend zusammengesetzten Chlorverbindung.

Gefunden	Cd	30.54	30.34	30.16	30.42	Mittel	30.38
	Br	65.47	65.47	64.67	—		65.20
	H ₂ O	0.72	0.03	—	—		

Berechnet für CdBr₂.NH₄Br: Cd 30.35, Br 64.77.

Ein Krystallwassergehalt von $\frac{1}{2}$ Mol. würde einen Verlust von 2.37 pCt. bedingen.

Auch dieses Salz wird durch Wasser innerhalb des beobachteten Temperaturintervalles nicht zersetzt.

Löslichkeit von CdBr₂.NH₄Br.

No.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung Gew.-Th.			Atomverhältnisse in der Lösung Br : Cd : NH ₄	In 100 Gew.-Th. Lösung Gew.-Th. Salz P		
		Br	Cd	NH ₄		Gefunden		berechnet nach (2)
						aus der Analyse	aus dem Trockenrückstand	
1	1.0 ⁰	34.87	16.33	2.63	3.00:1.03:1.00	53.82	—	54.66
2	14.8 ⁰	37.15	17.40	2.80	3.00:1.00:1.00	58.01	—	57.38
3	52.2 ⁰	42.38	19.79	3.21	3.00:1.00:1.01	65.32	65.30	64.76
4	110.1 ⁰	49.17	22.99	3.72	3.00:1.00:1.00	75.83	76.14	76.17

$$110^{\circ}P = 54.47 + 0.197 t \dots \dots \dots (2)$$

Cadmium-monorubidium-bromid, CdBr₂.RbBr.

Ueber Cadmiumrubidiumdoppelbromide liegen bis jetzt keine Untersuchungen vor. Nachstehende Beobachtungen zeigen, dass sowohl ein Monosalz wie ein Tetrasalz existiren. Das Erstere hat obige Zusammensetzung; es krystallisirt, was bei der grossen Aehnlichkeit des Rubidiums mit dem Ammonium zu erwarten war, wasserfrei wie die entsprechende Ammoniumverbindung.

						Berechnet für
		I.	II.	III.	Mittel	CdBr ₂ .RbBr
Gefunden	Cd	25.69	25.74	25.70	25.71	25.68
	Br	55.07	55.12	54.93	55.04	54.81

Ebenso wie diese befindet es sich auch von 0 bis 107⁰ ausserhalb seines Umwandlungsintervalls; die Löslichkeiten bilden eine flache Curve, die sich durch eine lineare Gleichung eben noch leidlich darstellen lässt.

Löslichkeit von CdBr₂, RbBr.

No.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung		Rb	Atomverhältnisse in der Lösung Br : Cd : Rb	In 100 Gew.-Th. Lösung Gew.-Th. Salz P	
		Br	Cd			Gefunden	berechnet nach (3)
1	0.4 ^o	17.93	8.37	6.43	3.00 : 1.00 : 1.01	32.65	35.50
2	14.5 ^o	23.02	10.72	8.30	3.00 : 0.99 : 1.01	41.87	41.04
3	49.2 ^o	32.13	15.01	11.51	3.00 : 1.00 : 1.00	58.54	54.68
4	107.5 ^o	41.12	19.65	14.06	3.00 : 1.02 : 0.96	75.77	77.59

$${}_{100}^{107}P = 35.34 + 0.393 t \dots \dots \dots (3)$$

Aus Beobachtungen an einer grösseren Reihe in Wasser unzer-
setzt löslicher Doppelchloride des Cadmiums habe ich früher die
Regel aufstellen können¹⁾, dass der Temperaturcoefficient der Löslich-
keit, der Werth $\frac{dP}{dt}$, bei diesen Doppelverbindungen ausnahmslos höher
liegt als bei ihren Componenten. Zur Prüfung der Anwendbarkeit
dieser Regel auf obige Doppelbromide bedarf es der Kenntniss der
Löslichkeit der Einzelsalze. Ueber Kaliumbromid²⁾ und Ammonium-
bromid³⁾ liegen ausgedehnte Messungen in der Literatur vor, aus
denen nur die P-Werthe (Salzgehalt in 100 Gew.-Th. Lösung) zu be-
rechnen und in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darzustellen
sind. Man erhält dann in gutem Anschluss an die Beobachtungen:

$$KBr \quad {}_{100}^{106}P = 36.192 + 0.1543 t$$

$$NH_4Br \quad {}_{100}^{100}P = 38.958 + 0.1768 t.$$

Ueber die Löslichkeit des Rubidiumbromids ist ausser einer für
den vorliegenden Zweck nicht genügenden Angabe (für 5^o und 16^o)
von Reissig⁴⁾ in der Literatur nichts mitgetheilt; es wurden daher
einige ergänzende Versuche angestellt, bei welchen man die Menge
des gelösten Salzes durch Titration des Broms in den erhaltenen Lö-
sungen ermittelte.

¹⁾ Diese Berichte 30, 3036 [1897].

²⁾ de Coppet, Ann. chim. phys. [5] 30, 411 [1883].

³⁾ Eder, Wiener Akad.-Ber. 82, 2. Abth. [1880].

⁴⁾ Reissig, Ann. d. Chem. 127, 34 [1863].

Löslichkeit des Rubidiumbromids, RbBr.

No.	t	100Gew.-Theile Wasser lösen Gew.-Theile Salz	In 100 Gew.-Theil. Lösung Gew.-Theile Salz P	P berechnet nach (4)
1	0.50	89.60	47.26	48.71
Reissig	5.0	98.00	49.50	49.50
	16.0	104.80	51.17	51.43
	39.7	131.85	56.87	55.58
2	39.7	131.85	56.87	55.58
3	57.5	152.47	60.39	58.69
4	113.5	205.21	67.24	68.50

$${}_{0.50}^{114.0}P = 48.63 + 0.1751 t \quad . \quad . \quad . \quad (4).$$

Das Cadmiumbromid schliesslich zeigt nach den Untersuchungen von Dietz¹⁾ einen besonderen Verlauf der Löslichkeitscurve. Bei 36° besteht Gleichgewicht zwischen seiner Lösung und dem Tetrahydrat $CdBr_2 + 4 H_2O$; bei 36° wandelt sich das Letztere in das Monohydrat $CdBr_2 + H_2O$ um. Die Linie der P-Werthe setzt sich danach aus zwei, bei 36° mit einem scharfen Knick aneinanderstossenden Geraden zusammen, deren Gang mit der Temperatur in guter Uebereinstimmung mit den Dietz'schen Zahlen sich durch folgende Interpolationsformeln ausdrücken lässt:

$${}_{0.0}^{36.0}P = 37.803 + 0.6319 t$$

$${}_{36.0}^{100.0}P = 59.583 + 0.0183 t,$$

Stellt man nun sämmtliche Werthe für $\frac{dP}{dt}$ (0—100°) in folgender Weise zusammen:

KBr	0.1543	$CdBr_2 \cdot KBr$	0.218
NH_4Br	0.1768	$CdBr_2 \cdot NH_4Br$	0.197
RbBr	0.1751	$CdBr_2 \cdot RbBr$	0.393
CdBr	0.6310 (0—36°)		
	0.0183 (36—100°).		

so ergibt sich, dass auch für Cadmiumdoppelbromide die angeführte Regel gültig bleibt, insofern man sich auf das Intervall von 36—100° beschränkt.

Von den Verbindungen des Tetrasalztypus $CdBr_2 \cdot 4RBr$ gelangten nachfolgende zur Untersuchung.

Cadmium-tetraammonium-bromid, $CdBr_2 \cdot 4 NH_4Br$.

Ausser von v. Hauer und Eder (a. a. O.), die das Salz gelegentlich aus Mutterlaugen des Monosalzes erhalten haben, wurde es von Tassilly in seiner bereits erwähnten Arbeit durch Einwirkung von Cadmiumoxyd auf Ammoniumhalogenide gewonnen und analysirt. Trotz

¹⁾ Dietz, diese Berichte 32, 95 [1893].

vielfacher Bemühung wollte es nun durchaus nicht gelingen, den Körper aus seinen Componenten, und zwar, analog den wasserzersetzbaren Chloriden, mit einem Ueberschuss von Ammoniumbromid, herzustellen; stets fiel das oben beschriebene Monosalz aus. Zunächst wurde deshalb eine gewisse Quantität des Salzes nach dem Tassillyschen Verfahren, das auch Grossmann¹⁾ benutzt hat (Kochen von $\text{Cd}(\text{OH})_2$ bzw. CdCO_3 mit NH_4Br), gewonnen und dann durch längeres Rühren mit Wasser bei 13° eine incongruent gesättigte Lösung hergestellt. Nachdem diese analysirt war (No. 2 der Löslichkeitstafel), konnte durch Auflösen des Componentengemisches in einer Flüssigkeit dieser Zusammensetzung und Auskrystallisierenlassen jetzt ohne weitere Schwierigkeit jede Menge des gewünschten Salzes in völlig reinem Zustand erhalten werden.

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel	Berechnet für $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Br}$
Gef. Cd	16.90	16.96	16.88	17.03	16.91	16.93	16.92
Br	72.16	72.21	72.41	72.20	71.96	72.19	72.20

Das Cadmiumtetraammoniumbromid befindet sich, wie die Zahlen der nachstehenden Rührversuche zeigen, von 0° bis zu 123.5° , der Siedegrenze der Lösung, innerhalb seines Umwandlungsintervalls. Der Gang seiner Zersetzung weicht aber wesentlich von dem der analogen Chlorverbindung ab. Das Salz $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl}$ spaltet sich durch Wasser in das Monosalz $\text{CdCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, und in die Lösung geht Ammoniumchlorid²⁾; bei der Bromidverbindung reichert sich umgekehrt die Lösung an Cadmiumbromid an, und die beiden festen Phasen des Bodenkörpers sind Tetrasalz und Ammoniumbromid. Daher mussten auch die ersten Versuche, aus den Lösungen der Componenten mit einem Ueberschuss von NH_4Br das Salz darzustellen, fehlschlagen: sie konnten erst gelingen, als der Flüssigkeit ein bestimmter Ueberschuss von CdBr_2 zugesetzt wurde.

No.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung Gew.-Th.			Atomverhältniss in der Lösung Cd: Br : NH_4	Atomverhältniss im Bodenkörper Cd: Br : NH_4
		Cd	Br	NH_4		
1	0.80°	14.72	50.46	6.67	1.00:4.82:2.82	1.00:10.02:8.02
2	13	14.94	51.48	6.85	1.00:4.85:2.85	1.00:11.57:9.57
3	44.5	15.01	53.85	7.35	1.00:5.04:3.04	1.00: 6.84:4.84
4	76.4	14.60	55.28	7.80	1.00:5.32:3.32	1.00: 6.63:4.63
5	123.5	15.50	59.50	8.45	1.00:5.38:3.38	1.00: 7.40:5.40
6	160	14.70	62.67	9.43	1.00:5.99:3.99	1.00: 6.03:4.03

¹⁾ Grossmann, Zeitschr. für anorgan. Chem. 33, 152 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 1298 [1902].

Versuch 6 ist so ausgeführt, dass eine grössere Menge Substanz mit wenig Wasser in dem unteren Theil eines Glasrohrs von ca. 50 ccm Länge eingeschmolzen wurde, nachdem vorher die Rohrmitte verengt und im verengten Theil schwach abgebogen war. Das Ganze wurde in ein Paraffinbad in fast wagerechter Lage eingetaucht, mehrere Stunden lang auf 160° erhitzt und dann das Rohr innerhalb des Bades vorsichtig so geneigt, dass die entstandene Lösung von dem Bodenkörper klar in den leeren Schenkel abfloss. Nach dem Erkalten konnte nach dem Durchschneiden der verjüngten Stelle das zu einer festen Masse erstarrte Abgegossene gewogen und analysirt werden.

Aus den Atomverhältnissen in Lösung und Bodenkörper bei Versuch 6 ersieht man, dass bei 160° Wasser keine zersetzende Wirkung mehr ausübt; die obere Grenze des Umwandlungsintervalls ist also bei dieser Temperatur erreicht bezw. überschritten.

Die krystallographische Untersuchung des $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Br}$ ergab Folgendes:

Rhombödrisch-hemiëdrisch. $a : c = 1 : 0.6269$. Beobachtete Formen $r = (10\bar{1}1)$ und $m = (11\bar{2}0)$. Die Krystalle sind dick tafelförmig nach einer Fläche des Rhomböeders r und etwa bis zu 5 mm gross. Die Flächen des Prismas m treten nur untergeordnet auf.

	beobachtet	berechnet
$r : r = (10\bar{1}1) : (\bar{1}101)$	61°2'	—
$r : m = (10\bar{1}1) : (11\bar{2}0)$	59°32'	59°29'

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Doppelbrechung sehr schwach, sodass die Platten nach der Basis den ersten Interferenzring erst am Rande des Gesichtsfeldes erkennen liessen. (Fock).

Cadmium-tetrakalium-bromid, $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{KBr}$.

v. Hauer¹⁾ und Eder²⁾ erwähnen ein Tetrasalz dieser Zusammensetzung, allerdings mit dem Zusatze, dasselbe sei sehr zersetzlich. — In der That stiess die Darstellung dieser Verbindung aus ihren Componenten auf sehr erhebliche Schwierigkeiten; mochte man in vielfältigen Versuchen die eine oder die andere Componente in den verschiedensten Verhältnissen im Ueberschuss zusetzen, stets krystallisirte zunächst der Ueberschuss an dieser aus und dann das Monosalz $\text{CdBr}_2 \cdot \text{KBr}$. Hiernach schien es am gerathensten, mit Hülfe einer incongruent gesättigten Lösung die Gewinnung des Salzes zu versuchen.

Ein feingepulvertes Gemisch von Cadmiumbromid und Kaliumbromid, im molekularen Verhältniss 1 : 4, wurde in wenig Wasser in der Siedehitze gelöst und im erhitzten Wasserbade, das dann allmählich freiwillig erkaltete, ständig gerührt. Nach dreitägigem Rühren ergab die Analyse der Flüssigkeit keine Aenderung in der Zusammensetzung mehr.

¹⁾ von Hauer, Wien. Akad.-Ber. 15, 38.

²⁾ Eder, Photogr. Correspond. Wien 13, No. 145, 87 [1876].

In 100 Gew.-Th. Lösung Gew.-Th. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cd Br}_2 \text{ 35.88} \\ \text{K Br 37.68} \end{array} \right.$ Cd : Br : K
1.00 : 4.40 : 2.40 at.

Erhöhte man, um eine bloss relative Sättigung sicher zu vermeiden, den Werth des Verhältnisses $\frac{\text{Salzgemisch}}{\text{Wasser}}$ so viel als möglich, so resultirte, ebenfalls nach dreitägigem Rühren der Mischung bei ca. 15°, eine Lösung der Zusammensetzung:

In 100 Gew.-Th. Lösung $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cd Br}_2 \text{ 39.83} \\ \text{K Br 39.00} \end{array} \right.$ Cd : Br : K
1.00 : 4.24 : 2.24 at.,

also nicht sehr verschieden von der Ersteren.

Das in diesen Lösungen bestehende Atomverhältniss nähert sich einigermaassen dem in den Lösungen des Cadmiumtetraammoniumbromids. Es lässt sich hieraus folgern, dass das Cadmiumtetrakaliumbromid bei gewöhnlicher Temperatur im Umwandlungsintervall ist und durch Wasser in Kaliumbromid und Cadmiumbromid zerfällt. Das Salz selbst aber mit Hilfe dieser Flüssigkeiten durch Eintragen kleiner Mengen des Componentengemisches und Auskrystallisirenlassen zu gewinnen, gelang trotz vielfacher Bemühungen nicht. Entweder war das Gleichgewicht in diesen Lösungen noch immer nicht endgültig erreicht oder, was wahrscheinlicher, die Existenzbedingungen des Cadmiumtetrakaliumbromids sind gegenüber anderen Doppelsalzen besonders eng begrenzt.

Endlich wurde noch untersucht, ob vielleicht, ähnlich wie beim entsprechenden Ammoniumsalz, die Verbindung bei höherer Temperatur das Ende ihres Umwandlungsintervalles erreiche. Das Componentengemisch 1:4 wurde mit wenig Wasser in dem oben beschriebenen zweiseitenigen Einschmelzrohr mehrere Stunden auf 160° erhitzt. Aber die Analyse der bei 160° von den Krystallen klar abgetrennten Flüssigkeit zeigte noch immer einen Ueberschuss von Cadmiumbromid über $\text{Cd Br}_2 \cdot 4 \text{KBr}$ hinaus; das Umwandlungsintervall der Kaliumverbindung ist also ein sehr ausgedehntes.

Cadmium-tetrarubidium-bromid, $\text{Cd Br}_2 \cdot 4 \text{Rb Br}$.

Ungleich dem eben besprochenen Kaliumsalz lässt sich die Tetrarubidiumverbindung sehr leicht darstellen. Aus den Lösungen des Gemisches der Componenten im Molekularverhältniss 1:4, mit oder ohne Ueberschuss an Rubidiumbromid, krystallisirt beim Verdunsten das Salz in grossen, meist zu Krusten verwachsenen, wasserfreien, doch an der Luft ein wenig hygroskopischen Krystallen.

							Berechnet für
		I.	II.	III.	IV.	Mittel	$\text{Cd Br}_2 \cdot 4 \text{Rb Br}$
Gefunden	Cd	12.02	11.85	11.95	11.95	11.94	12.04
	Br	51.35	51.45	51.40	51.37	51.39	51.38

Aus den Löslichkeitsbestimmungen folgt, dass die Verbindung von 0—108° sich ausserhalb ihres Umwandlungsintervalls befindet, woraus sich die Leichtigkeit ihrer Darstellung von selbst ergibt.

No.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung Gew.-Th.			Atomverhältniss in der Lösung Br : Cd : Rb	Je 100 Gew.-Th. Lösung Gew.-Th. Salz P	
		Br	Cd	Rb		gef.	ber. nach (5)
1	0.5°	24.94	5.70	17.97	6.00 : 0.98 : 4.05	47.95	51.01
2	13.5°	28.74	6.55	20.74	6.00 : 0.97 : 4.05	55.17	54.44
3	51.5°	35.51	8.25	25.39	6.00 : 0.99 : 4.02	68.82	64.47
4	114.5°	40.67	9.50	29.00	6.00 : 1.00 : 4.00	79.04	81.07

$${}_{1150}^{60}P = 50.88 + 0.2637 t \dots \dots \dots (5).$$

Die Uebereinstimmung der von der linearen Gleichung (5) gelieferten Zahlen mit der Beobachtung kann nur eine annähernde sein, denn in Wirklichkeit bilden die P-Werthe bei diesem Salze graphisch eine schwach gekrümmte, der Abscissenaxe die concave Seite zuwendende Curve. — Auch bei dieser Doppelverbindung gilt die oben besprochene Regel über den Temperaturcoefficienten, wenn das Intervall von 35—114° in Betracht gezogen wird.

	Cd Br ₂	Rb Br	Cd Br ₂ . 4 Rb Br
dP dt	0.0183	0.175	0.2637

Die krystallographische Untersuchung ergab:

Krystallsystem rhomboëdrisch-hemiëdrisch; a : c = 1 : 0.6231.

Beobachtete Formen r : (10 $\bar{1}$ 1) und m = (11 $\bar{2}$ 0).

Die Krystalle sind theils dick tafelförmig nach einer Fläche des Rhomboëders r, theils mehr von prismatischem Habitus; auch findet man viele verzerrte Gebilde. Die grösseren Individuen sind meist trübe und zeigen Dimensionen bis zu 8 mm und darüber.

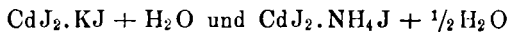
	Beobachtet	Berechnet
r : r = (10 $\bar{1}$ 1) : (1 $\bar{1}$ 01) =	60°46'	—
r : m = (10 $\bar{1}$ 1) : (11 $\bar{2}$ 0) =	59°35'	59°37'

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Doppelbrechung ausserordentlich schwach, sodass bei den herstellbaren Platten die Interferenzringe noch nicht im Gesichtsfelde erscheinen. — Die Annäherung an das reguläre System kommt also ebenso sehr in den optischen wie in den geometrischen Constanten zum Ausdruck. Das Salz ist isomorph mit dem früher beschriebenen analogen Ammoniumsalz. [Fock.]

Die Cadmium-alkali-doppeljodide stellen, gerade wie die analogen Chloride und Bromide, einmal Salze des niederen Typus, $\text{CdCl}(\text{Br}, \text{J})_3\text{M}$, dar, andererseits aber finden wir, anstatt der ausnahmslos wasserfreien Tetrasalze der Chlorid- und Bromid-Reihe $\text{CdCl}(\text{Br})_6\text{M}_4$, bei ihnen krystallwasserführende Körper von ganz anderer Zusammensetzung, $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{MJ} + 2\text{H}_2\text{O}$. Von beiden Reihen wurden je zwei Repräsentanten, Kalium- und Ammonium-Salz, dargestellt. Diese Jodverbindungen sind aber sehr leicht löslich, dabei äusserst hygroskopisch und daher schlecht zu handhaben, und so beschränkte man die Beobachtungen auf die Controlle der in der Literatur angegebenen Zusammensetzung und die Feststellung der Wasserbeständigkeit. Die

Cadmium-monoalkali-jodide

wurden zuerst von Croft¹⁾ beobachtet. Eder²⁾ theilte ihnen die Zusammensetzung



zu. Die nachfolgenden Analysen bestätigen dies; nur fand sich, dass das Ammoniumsalz nicht mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser krystallisirt, sondern, ganz übereinstimmend mit der entsprechenden Chlor- und Brom-Verbindung, wasserfrei.

$\text{CdJ}_2 \cdot \text{KJ} + \text{H}_2\text{O}$.			$\text{CdJ}_2 \cdot \text{NH}_4\text{J}$.			
	Gefunden	Berechnet	Gefunden			Berechnet
			I.	II.	Mittel	
Cd	20.03	20.35	Cd 21.65	21.73	21.69	21.90
J	69.07	69.26	J 73.48	73.82	73.65	74.55
H ₂ O	3.36	3.27	H ₂ O —	—	—	—

Zur Darstellung beider Salze bedurfte es keines Ueberschusses einer Componente, sie sind daher wohl als wasserbeständig zu erachten. Ebenso leicht liessen sich die

Cadmium-dialkali-jodide, $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{MJ} + 2\text{H}_2\text{O}$,

aus ihren im Molekularverhältniss 1:2 zusammengebrachten Componenten in grossen, wasserhellen, aber, wie bereits erwähnt, äusserst zerfliesslichen Krystallen gewinnen.

$\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{KJ} + 2\text{H}_2\text{O}$.				$\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{J} + 2\text{H}_2\text{O}$.				
	Gefunden		Berechnet		Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	Mittel		I.	II.	Mittel	
Cd	14.88	14.76	14.82	15.25	Cd 16.09	16.06	16.07	16.18
J	69.07	68.98	69.03	69.14	J 73.21	73.84	73.52	73.33
H ₂ O	5.09	—	—	5.00	H ₂ O 4.99	5.32	5.15	5.20

¹⁾ Croft, Phil. Mag. [3] 21, 355.

²⁾ Eder, a. a. O.

Nach der Art ihrer Darstellung können auch diese Salze als ausserhalb ihres Umwandlungsintervalles angesehen werden; direct wurde, wenigstens für mittlere Temperatur, beim Ammoniumsals dies noch durch eine Löslichkeitsbestimmung dargethan.

t	In 100 Gew.-Th. Lösung Gew.-Th.				Atomverhältniss in der Lösung J : Cd : NH ₄
	J	Cd	NH ₄	Gesammtsals	
14.5°	66.57	14.61	4.78	85.97	4.00 : 0.99 : 2.02

Nachdem im Vorstehenden eine Anzahl theils bekannter, theils neu dargestellter Cadmium alkali-Bromide und -Jodide auf Zusammensetzung und Verhalten gegen Wasser bei verschiedener Temperatur eingehend geprüft war, ergibt sich mit Hinzuziehung früherer Beobachtungen an den entsprechenden Chloriden ein Ueberblick über die ganze Reihe der von den drei Halogenen gebildeten einschlägigen Verbindungen.

Alle drei Halogene bilden gleichmässig mit Cadmium und Alkalimetallen (K, NH₄, Rb) einmal Verbindungen des niederen Typus CdCl(Br, J)₂M, die grosse Gruppe der Monosalze. Diese Monosalze werden sämmtlich durch Wasser nicht zerlegt, sind also ausserhalb ihres Umwandlungsintervalles. Ist das Alkalimetall Ammonium oder Rubidium, so krystallisiren diese Monosalze aller drei Halogene wasserfrei, ist es Kalium, so schliessen sie, wiederum gleichmässig, eine Molekel Wasser ein.

Ebenso unzersetzlich durch Wasser wie die Monosalze sind die durch weitere Anlagerung von einer Molekel Alkalihalogenid entstehenden Disalze. Dieser Typus beschränkt sich jedoch lediglich auf die Jodverbindungen CdJ₂.2RJ + 2H₂O.

Der höchste Typus mit grösstem Gehalt an Alkalisals wird erreicht in den nur bei Chlor- und Brom-Verbindungen auftretenden Tetrasalzen, CdCl(Br)₆M₄. Alle diese Tetrasalze krystallisiren wasserfrei und, untereinander isomorph, in hexagonal rhomboëdrisch-hemiëdrischen Formen.

	CdCl ₆ K ₄	CdCl ₆ (NH ₄) ₄	CdCl ₆ Rb ₄	CdBr ₆ (NH ₄) ₄	CdBr ₆ (Rb) ₄
a : c =	1 : 0.615	0.620	0.6323	0.6269	0.6231

Erst mit diesem letzten Typus setzt die Wasserzersetzlichkeit der Cadmiumalkaliverbindungen ein. Die drei Chlorverbindungen befinden sich alle im Umwandlungsintervall, von den Doppelbromiden das Ammonium- und Kalium-Sals; das Bromrubidiumsals allein zersetzt sich

mit Wasser nicht. Das Umwandlungsintervall sämtlicher wasserzersetztlicher Verbindungen verläuft positiv und ist sehr gross; von unter 0° beginnend, hat es sein Ende bei der Siedetemperatur der gesättigten Lösung nirgends erreicht. Beim Cadmiumtetraammoniumbromid fand sich bei 160° die Grenze überschritten. — Nach der Art der Zersetzung sondern sich Chlortetrasalze und Bromtetrasalze von einander; die Ersteren zerfallen alle in Monosalz und Alkalichlorid, die Letzteren in ihre einfachen Componenten.

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

(V. Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 29. März 1905.)

Zum Verhalten der Doppelsalze im Umwandlungsintervall.
(In Gemeinschaft mit A. Grewe.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ war gezeigt worden, dass das bei mittlerer Temperatur im Umwandlungsintervalle befindliche Uranylkaliumchlorid, $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$, unzersetzt sich auskrystallisiren lässt, einmal aus seiner incongruent gesättigten Lösung, d. h. einer Lösung, die bei 17.5° auf je ein Mol aufgelösten Doppelsalzes noch einen Ueberschuss von 1.08 Mol UO_2Cl_2 enthält; ferner aber auch aus einer Flüssigkeit, in der neben Uranylkaliumchlorid kein Ueberschuss an Uranylchlorid, wohl aber mindestens 15 pCt. wasserfreier Chlorwasserstoff gelöst ist. Analog verhalten sich die Alkaliuranyldoppelnitrate (a. a. O. 474). Bei dieser Gelegenheit war kurz angedeutet worden, dass dieses Verhalten im Umwandlungsintervall befindlicher Doppelsalze ein allgemeineres zu sein scheine, und dass auf derartige Salze nicht nur die freie Säure nach dieser Richtung hin wirke, sondern auch andere, dem Doppelsalze selbst ganz fremde Metallsalze. Die experimentellen Belege für diese Mittheilung finden sich nun im Nachfolgenden.

Von wasserzersetztlichen Doppelsalzen wurden neben den genannten Uranylverbindungen zunächst geprüft das

¹⁾ Rimbach, diese Berichte 37, 462 [1904].