

mit Wasser nicht. Das Umwandlungsintervall sämtlicher wasserzersetztlicher Verbindungen verläuft positiv und ist sehr gross; von unter  $0^{\circ}$  beginnend, hat es sein Ende bei der Siedetemperatur der gesättigten Lösung nirgends erreicht. Beim Cadmiumtetraammoniumbromid fand sich bei  $160^{\circ}$  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.)

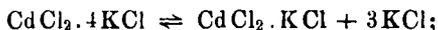
In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> war gezeigt worden, dass das bei mittlerer Temperatur im Umwandlungsintervalle befindliche Uranylkaliumchlorid,  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ , unzersetzt sich auskrystallisiren lässt, einmal aus seiner incongruent gesättigten Lösung, d. h. einer Lösung, die bei  $17.5^{\circ}$  auf je ein Mol aufgelösten Doppelsalzes noch einen Ueberschuss von 1.08 Mol  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  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

<sup>1)</sup> Rimbach, diese Berichte 37, 462 [1904].

Cadmium-tetrakalium-chlorid,  $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{KCl}$ ,

das, wie frühere Untersuchungen<sup>1)</sup> ergeben haben, von  $4^\circ$  bis  $109^\circ$  im Umwandlungsintervall sich befindet. Seine Zersetzung durch Wasser verläuft nach dem Schema



die incongruent gesättigte Lösung des Doppelsalzes enthält die Componenten in dem Molekularverhältniss  $\frac{\text{KCl}}{\text{CdCl}_2} > 4$  und führt als Bodenkörper die beiden festen Phasen: unzersetztes Tetrasalz und neu gebildetes Monosalz,  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{KCl}$ .

Bei den Versuchen, dieses reine, feste Tetrasalz,  $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{KCl}$ , sowohl aus Salzsäure verschiedener Stärke, wie auch aus Lösungen leicht löslicher Alkali- und Erd-Chloride umzukrystallisiren, ergaben die Krystallausscheidungen folgende Zusammensetzung:

Angewandte Flüssigkeiten	Zusammensetzung der Krystalle					
37.3-proc. Salzsäure ( $d = 1.19$ )	Cd	23.25	23.24	Cl	44.26	44.17
24.8-proc. Salzsäure ( $d = 1.125$ )	»	23.36	23.15	»	44.11	44.19
50.0-proc. Lithiumchloridlösung	»	22.94		»	44.41	
33.3-proc. Calciumchloridlösung	»	23.01		»	44.55	
50.0 proc. Magnesiumchloridlösung	»	22.75		»	44.05	
	$\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{KCl}$	Ber. Cd	23.24,	Cl	44.22.	

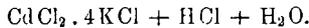
Wie aus diesen Zahlen (die Doppelzahlen entsprechen unabhängigen Krystallisationsversuchen) hervorgeht, zerlegen sämtliche angewandte Flüssigkeiten das feste Doppelsalz nicht; sie verhalten sich also nach dieser Richtung hin wie die incongruent gesättigte Lösung des Doppelsalzes.

In Letzterer aber finden sich die Componenten des Doppelsalzes AB in einem solchen Verhältniss gelöst, dass  $B > A$  ist, wo B diejenige Componente bezeichnet, die in dem festen Bodenkörper des Systems frei nicht vorkommt und die Buchstaben gleichzeitig für Concentrationen stehen. Nehmen wir nun an, was bei so concentrirten Lösungen sicher in gewissem Grade wenigstens zutrifft, dass in der gesättigten Lösung der Molekularcomplex des Doppelsalzes erhalten bleibt, so lässt sich diese Lösung auffassen als ein System der Zusammensetzung  $AB + nB$ . Und da weiter durch eine solche Flüssigkeit festes Doppelsalz nicht zerlegt wird, wohl aber durch eine Lösung der Concentration AB, so kann man in der incongruent gesättigten Lösung die zersetzungshindernde Wirkung dem Vorhandensein des Ueberschusses  $nB$  der einen Componente in gewissem Sinne zuschreiben. Für diesen Ueberschuss der einen Doppelsalzcomponente, bei unserem Doppelsalz des Kaliumchlorids, treten also in den unter-

<sup>1)</sup> Rimbach, diese Berichte 30, 3080 [1897].

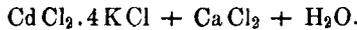
suchten Fällen die Salzsäure, das Lithiumchlorid, das Calciumchlorid, das Magnesiumchlorid, man kann sagen »vicarirend«, ein.

Zur Ergänzung dieses qualitativen Nachweises war noch festzustellen, welche Minimalconcentration der fremden Chloride nöthig sei, um die Zersetzung des Tetrasalzes eben noch hintanzuhalten. Hierzu wurden die betreffenden Chloridlösungen in verschiedenen Concentrationen mit reichlichem Ueberschuss des Cadmiumtetrakaliumchlorids ca. fünf Stunden lang geschüttelt und nach Einstellung des Gleichgewichtes die Zusammensetzung der entstandenen Lösungen analytisch ermittelt. Das Schütteln erfolgte in einem grossen Wasserbade bei 16—17°, in welchem vier die verschiedenen Flüssigkeiten enthaltende birnförmige Glaskolben an einer durch eine Turbine heftig bewegten Axe nebeneinander befestigt waren<sup>1)</sup>.

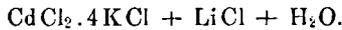


No.	In 100 Gew.-Th. Lösung Gew.-Th.				Auf 100 Mole Wasser Mole			Molekular- verhältniss CdCl <sub>2</sub> : KCl	
	Gesamt- Cl	ge- bund. Cl	HCl	Cd	K	CdCl <sub>2</sub>	KCl		HCl
1	37.41	0.376	38.09	0.198	0.278	0.052	0.209	30.80	1 : 4.019
2	28.64	0.534	28.90	0.279	0.395	0.064	0.260	20.42	1 : 4.062
3	26.29	0.680	26.34	0.338	0.516	0.075	0.320	18.03	1 : 4.390
4	24.37	0.869	24.17	0.407	0.676	0.088	0.421	16.151	1 : 4.780

<sup>1)</sup> Ueber die Analyse der Flüssigkeiten sei Folgendes bemerkt. In den salzsäurehaltigen Lösungen wurde in einem Theil der Gesamtchlorgehalt durch Titration nach Volhard ermittelt; aus einem anderen Theil der Lösung sodann durch Abdampfen die freie Salzsäure vertrieben und in Antheilen des gewogenen Trockenrückstandes einmal durch Titration das gebundene Chlor, dann durch Elektrolyse nach dem Cyankaliumverfahren das Cadmium bestimmt. Aus diesen Daten liess sich das Kalium berechnen. — In den mit Calciumchlorid versetzten Lösungen wurde das Cadmium zuerst durch Schwefelwasserstoff abgetrennt und dann elektrolytisch niedergeschlagen und zur Wägung gebracht. Die Menge des im cadmiumfreien Filtrat enthaltenen Calciums ergab sich nach seiner Fällung als Oxalat aus dem Verbrauch an Permanganat zur Oxydation der im Niederschlag gebundenen Oxalsäure. Diese Daten und die Bestimmung des Gesamtchlorgehaltes lieferten dann das Kalium wiederum auf indirectem Wege. — In den lithiumhaltigen Flüssigkeiten wurde hingegen das Lithium indirect ermittelt, Chlor, Cadmium, Kalium auf directem Wege. Die Trennung des Kaliums (bezw. Rubidiums, s. später) vom Lithium erfolgte durch Fällung und Wägung des Ersteren als Perchlorat, unter Beobachtung der für die Kaliumfällung von Wense (Zeitschr. für angew. Chem. 1891, 691; 1892, 233) empfohlenen Vorsichtsmaassregeln. Einige mit Gemischen bekannten Gehalts vorher angestellte Versuche hatten eine sehr befriedigende Genauigkeit dieses Trennungsverfahrens erkennen lassen.



No.	In 100 Gew.-Th. Lösung					Auf 100 Mole Wasser			Molekular- verhältniss
	Gew.-Th.					Mole			
	Cl	Ca	CaCl <sub>2</sub>	Cd	K	CdCl <sub>2</sub>	KCl	CaCl <sub>2</sub>	CdCl <sub>2</sub> :KCl
1	17.58	8.11	22.45	1.678	2.411	0.383	1.579	5.181	1:4.10
2	16.20	6.76	18.71	2.240	3.136	0.500	2.013	4.231	1:4.02
3	15.10	5.70	15.78	2.477	3.823	0.544	2.411	3.508	1:4.43
4	14.36	4.49	12.43	2.656	5.216	0.590	3.275	2.752	1:5.55



No.	In 100 Gew.-Th. Lösung					Auf 100 Mole Wasser			Molekular- verhältniss
	Gew.-Th.					Mole			
	Cl	Li	LiCl	Cl	K	CdCl <sub>2</sub>	KCl	LiCl	CdCl <sub>2</sub> :KCl
1	20.15	3.62	21.89	0.965	1.402	0.209	0.873	12.557	1:4.18
2	17.97	3.04	18.35	1.413	1.947	0.299	1.184	10.282	1:3.96
3	15.90	2.34	14.41	1.790	2.983	0.372	1.781	7.928	1:4.79
4	14.82	2.00	12.06	2.017	3.851	0.418	2.290	6.609	1:5.48
5	14.25	1.76	10.65	2.101	4.456	0.435	2.646	5.828	1:6.08
6	13.00	1.13	6.85	2.625	6.215	0.550	3.710	3.768	1:6.75

Aus den Zahlen der Tafeln lässt sich die Minimalconcentration der Chloridlösungen, von welcher an das Doppelsalz nicht mehr zersetzt wird, ableiten. Werden die auf 100 Mole Wasser sich vorfindenden Mole des betreffenden fremden Chlorids (LiCl, HCl, CaCl<sub>2</sub>) als Abscissen, die Quotienten KCl/CdCl<sub>2</sub> in den entsprechenden Lösungen als Ordinaten aufgetragen, so entstehen zwei gesonderte Linien. Eine, mit der constanten Ordinate 4 der Abscissenaxe parallel laufend, entspricht den Lösungen, die das Doppelsalz nicht mehr zersetzen, die andere, gegen die Abscissenaxe geneigt, stellt die Lösungen geringeren Gehalts an fremdem Chlorid dar, welche das Tetrasalz noch in seine Componenten zerlegen. Der Schnittpunkt beider Linien ergibt die gesuchte Minimalconcentration des fremden Chlorids, und hieraus lässt sich dann weiter durch rechnerische lineare Interpolation die damit correspondirende Concentration des Cadmiums und Kaliums, also die ganze Zusammensetzung der das Tetrasalz gerade nicht mehr zersetzenden »Grenzlösung«, ableiten<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Dies Rechnungsverfahren ist nur ein angenähertes, da die Systeme [CdCl<sub>2</sub>, KCl, RCl, H<sub>2</sub>O] gekrümmte Flächen darstellen; es genügt aber für den vorliegenden Zweck.

So findet man folgende Zusammensetzungen der  
Grenzlösungen bei 16°.

Art der Zusatzsubstanz	Auf 100 Mole Wasser Mole			Dichte der Lösung	In einem L Lösung Mole		
	RCl	CdCl <sub>2</sub>	KCl		RCl	CdCl <sub>2</sub>	KCl
HCl	0.074	0.296	19.80 (HCl)	1.1403	0.033	0.132	8.828
LiCl	0.344	1.376	9.30 (LiCl)	1.1380	0.166	0.663	4.483
CaCl <sub>2</sub>	0.544	2.176	3.80 (CaCl <sub>2</sub> )	1.2333	0.270	1.080	1.887

Die drei fremden Zusatzstoffe ordnen sich hinsichtlich der relativen Mengen, deren man von ihnen bedarf, um den Zerfall des Tetrasalzes gerade aufzuheben, in die aufsteigende Reihe: CaCl<sub>2</sub>, LiCl, HCl; und zwar bleibt diese Reihenfolge erhalten, mag man auf die Gewichtseinheit oder Volumeinheit der Lösung beziehen. Es scheint danach, als ob die zersetzungshindernde Wirkung der fremden Chloride ihrer Grösse nach anwachse mit dem Atomgewicht des in dem betreffenden Chloride enthaltenen positiven Bestandtheils.

Vom Kaliumchlorid hingegen, der natürlichen Componente des Tetrasalzes, genügt, wie die Zusammensetzung der incongruent gesättigten Lösung des Cadmiumtetrachlorids<sup>1)</sup> zeigt:

$$t = 16^0$$

Auf 100 Mole Wasser Mole			Dichte der Lösung	In einem L Lösung Mole		
CdCl <sub>2</sub>	im Ganzen	KCl Ueberschuss über CdCl <sub>2</sub> .4 KCl		CdCl <sub>2</sub>	im Ganzen	KCl Ueberschuss über CdCl <sub>2</sub> .4 KCl
1.034	6.514	2.378	1.214	0.507	3.195	1.167

eine geringere Menge als von sämtlichen fremden Chloriden, um eine das feste Tetrasalz nicht mehr zersetzende Lösung herzustellen.

Im übrigen erscheinen die Gleichgewichtsverhältnisse in solchen Systemen gemischter, concentrirter Salzlösungen zu verwickelt, als dass mit obigen Zahlen auf Grund des Massenwirkungsgesetzes durchgeführte Rechnungen einigermaassen sichere Schlüsse ergeben könnten.

Ein weiteres, nach Richtung und Grad seiner Wasserzersetzlichkeit<sup>2)</sup> dem Cadmiumtetrakaliumchlorid analoges Salz ist das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 3080 [1897].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 1298 [1902].

Cadmium-tetraammonium-chlorid,  $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Auch dieses Salz lässt sich nicht nur auf gewöhnlichem Wege, aus seiner incongruent gesättigten Lösung, rein und unzersetzt auskrySTALLISIREN, sondern gleichfalls aus Lösungen, die Salzsäure bezw. die gleichen Alkali- und Erdalkali-Chloride enthalten, wie sie vorher bei den Versuchen mit Cadmiumtetrakaliumchlorid zur Anwendung gelangten. Es beweisen dies folgende Analysen der betreffenden Krystallanschlüsse; für die Beurtheilung ist zu berücksichtigen, dass die Entfernung der letzten Spuren der anhaftenden, concentrirten Mutterlauge durch Absaugen sehr schwierig ist.

Angewandte Flüssigkeiten.	Zusammensetzung der Krystalle.	
	Cd	Cl
37.3-procentige Salzsäure ( $d = 1.19$ )	28.30	53.46
24.8-procentige Salzsäure ( $d = 1.125$ )	29.26	53.10
50 procentige Lithiumchloridlösung	27.83	53.20
33.3 procentige Calciumchloridlösung	29.26	52.90
50-procentige Magnesiumchloridlösung	28.88	52.24

$\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl}$ . Ber. Cd 28.28, Cl 53.53.

Da die zersetzungsaufhebende Wirkung der fremden Chloride auch in diesem Fall dargethan war, wurde auf die mühsame Feststellung der hierfür nothwendigen Minimalconcentration der Zusatzstoffe Verzicht geleistet.

Viel grössere Wasserzersetzlichkeit als Kalium- und Ammonium-Salz zeigt gemäss früheren Versuchen das

Cadmium-tetrarubidium-chlorid,  $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{RbCl}$ .

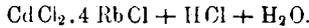
In der incongruent gesättigten Lösung der beiden ersten Salze findet sich<sup>1)</sup> bei mittlerer Temperatur auf je ein Mol  $\text{CdCl}_2$  nur ein Ueberschuss von 1.82 Mol  $\text{KCl}$  bezw. 3.13 Mol  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; in die incongruent gesättigte Lösung der Rubidiumverbindung geht hingegen ein Ueberschuss von 12.83 Mol  $\text{RbCl}$  ein. Nach obigen Erfahrungen bedarf es aber zur Verhinderung der Zersetzung durchgängig einer grösseren Menge »fremder« Chloride, als der dem Doppelsalz eigenthümlichen Componente; es erschien danach ziemlich zweifelhaft, ob in diesem Falle durch derartige Zusätze die Zersetzung völlig hintanzuhalten möglich sei. Der Versuch bestätigte diese Zweifel. Bei den Krystallisationsversuchen aus Calciumchlorid- und Lithiumchlorid-Lösung erwiesen sich die Krystallanschlüsse als Gemenge von Tetra- und Mono-Salz.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1308 [1902].

Angewendete Flüssigkeit.	Zusammensetzung der Krystalle.	
	Cd	Cl
36.8-procentige Lithiumchloridlösung	22.54	34.49
30-procentige Calciumchloridlösung	19.21	32.88
	CdCl <sub>2</sub> .4 RbCl. Ber. Cd 16.85, Cl 31.91.	
	CdCl <sub>2</sub> .RbCl. Ber. Cd 36.95, Cl 34.97.	

Die gleiche zersetzende Wirkung übte Salzsäure mittlerer Concentration aus.

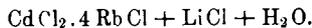
Um wenigstens festzustellen, in welchem Grade durch die Zusatzsubstanzen der Zerfall sich zurückhalten liesse, haben wir eine Reihe quantitativer Rührversuche genau in der oben beschriebenen Weise bei  $t = \text{ca. } 16^\circ$  ausgeführt.



No.	In 100 Gew.-Th. Lösung Gew.-Th.					Auf 100 Mole Wasser Mole			Molekular- verhältniss CdCl <sub>2</sub> : RbCl
	Ge- sammt. Cl	Geb. Cl	HCl	Cd	Rb	CdCl <sub>2</sub>	RbCl	HCl	
1	36.437	0.837	36.61	0.412	1.391	0.109	0.488	29.76	1 : 4.43
2	28.450	0.797	28.44	0.353	1.383	0.082	0.422	20.35	1 : 5.15
3	12.093	3.238	9.106	0.695	6.744	0.139	1.772	5.60	1 : 12.75



No.	In 100 Gew.-Th. Lösung Gew.-Th.					Auf 100 Mole Wasser Mole			Molekular- verhältniss CdCl <sub>2</sub> : RbCl
	Cl	Ca	CaCl <sub>2</sub>	Cd	Rb	CdCl <sub>2</sub>	RbCl	CaCl <sub>2</sub>	
1	14.979	7.557	20.91	0.732	2.804	0.159	0.799	4.59	1 : 5.04
2	12.701	5.768	15.96	0.771	4.872	0.163	1.353	3.41	1 : 8.31
3	10.849	3.784	14.47	0.998	8.512	0.211	2.365	2.24	1 : 11.22
4	9.079	1.844	5.10	1.237	12.140	0.262	3.385	1.09	1 : 12.92



No.	In 100 Gew.-Th. Lösung Gew.-Th.					Auf 100 Mole Wasser Mole			Molekular- verhältniss CdCl <sub>2</sub> : RbCl
	Cl	Li	LiCl	Cd	Rb	CdCl <sub>2</sub>	RbCl	LiCl	
1	26.493	4.865	29.40	0.558	3.871	0.139	1.271	19.40	1 : 9.13
2	20.367	3.328	20.11	0.519	7.842	0.122	2.433	12.54	1 : 19.88

Die letzte Spalte der Molekularverhältnisse lässt die mit wachsender Menge der drei Chloride (HCl, LiCl, CaCl<sub>2</sub>) einhergehende

Minderung der Zersetzlichkeit des Doppelsalzes klar hervortreten; zur vollständigen Aufhebung des Zerfalls genügen die Concentrationen der Versuche jedoch nicht. Grössere Concentrationen der Zusatzsubstanzen zu verwenden, ist aber nicht thunlich, denn in den starken Salzlösungen sinkt die Löslichkeit des Cadmiumtetraammoniumchlorids stark herab, und die Analysen werden dadurch zu unsicher.

Dass es nur einer genügenden Concentration des Zusatzchlorids bedarf, um auch bei diesem Doppelsalz die Zersetzung ganz hintanzuhalten, zeigten übrigens einige, auf besondere Weise angestellte Krystallisationsversuche.

Reines Tetrasalz  $\text{CdCl}_2 \cdot 4 \text{RbCl}$  wurde in einer grösseren Menge mässig starker Salzsäure gelöst und in die auf  $60^\circ$  erwärmte Flüssigkeit gasförmige Salzsäure eingeleitet. Unter ständigem Einleiten überliess man die Lösung der freiwilligen Abkühlung. Nach vollständiger Sättigung mit Salzsäure schieden sich dann Krystalle ab, die reines Tetrasalz darstellten.

$\text{CdCl}_2 \cdot 4 \text{RbCl}$ . Ber. Cd 16.85, Cl 31.91.  
Gef. » 16.84, 16.80, » 31.54, 32.42.

Von den bisher untersuchten wasserzersetzlichen Cadmiumdoppelsalzen unterscheidet sich das

Cadmium-tetraammonium-bromid,  $\text{CdBr}_2 \cdot 4 \text{NH}_4 \text{Br}$ ,

insofern, als dasselbe beim Behandeln mit Wasser in seine incongruent gesättigte Lösung nicht das Alkalihalogenid, sondern das Cadmiumbromid als überschüssige Componente hineinsendet<sup>1)</sup>. Auch bei diesem Tetrasalz wurde versucht, es aus einer Anzahl von starken Lösungen leicht-löslicher Bromide und zwar 1.  $\text{HBr}$ , 2.  $\text{LiBr}$ , 3.  $\text{CaBr}_2$ , 4.  $\text{MgBr}_2$ , 5.  $\text{NiBr}_2$ , 6.  $\text{CoBr}_2$  umzukrystallisiren. Aber aus allen diesen Lösungen fiel, selbst bei sehr grosser Concentration, ein stark zersetztes Salz aus. Lediglich aus Zinkbromid-Lösung gelang es, wie folgende Analyse zeigt, reines unzersetztes Tetrasalz zu erhalten.

$\text{CdBr}_2 \cdot 4 \text{NH}_4 \text{Br}$ . Ber. Cd 16.92, Br 72.20.  
Gef. » 16.93, » 72.05.

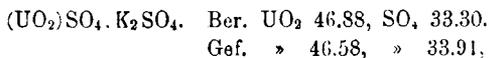
Die vorstehenden Versuche wurden, wie eingangs erwähnt, zuerst veranlasst durch Beobachtungen an Uranylverbindungen, bei denen für die wasserzersetzlichen Alkalidoppelchloride wie für die Alkalidoppelnitrate die zerfallaufhebende Wirkung der freien Salz- bzw. Salpetersäure bereits in einer früheren Mittheilung<sup>2)</sup> beschrieben worden ist. Wegen der grossen Neigung der Uranylsalze zur Doppelsalzbildung war es nun bei dieser Körperklasse nicht angängig, an Stelle der freien

<sup>1)</sup> Siehe vorbühende Mittheilung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 464, 474, 475 [1904].

Säuren concentrirte Lösungen von Metallhalogeniden zu substituiren. Es wurde aber noch das Verhalten des

Uranyl-dikalium-sulfats,  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4 \cdot 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , gegen freie Schwefelsäure festgestellt. Das fragliche, sehr wasserzersetzbliche, unterhalb ca.  $80^\circ$  im Umwandlungsintervall befindliche Salz <sup>1)</sup> zersetzte sich beim Umkrystallisiren aus sehr stark schwefelsäurehaltigen Lösungen völlig, und es schied sich in zahlreichen Versuchen, wie eine einzelne Analyse darthun mag,



stets nur reines, gegen Wasser beständiges Monosalz aus.

Aus vorstehenden Beobachtungen ergibt sich Folgendes: Zur Verhinderung der Zersetzung eines im Umwandlungsintervall befindlichen Doppelsalzes bei seiner Behandlung mit Wasser bedarf es nicht immer des Zusatzes einer Componente des Doppelsalzes zur Lösung in einer Minimalconcentration, wie sie durch die Zusammensetzung der incongruent gesättigten Lösung des Doppelsalzes gegeben ist. Dieser Ueberschuss der Componente kann vielmehr in manchen Fällen durch ein dem System sonst fremdes Salz mit gleichem Anion oder auch durch die entsprechende freie Säure ersetzt werden.

Auch für jeden dieser Zusatzstoffe besteht eine gewisse Mindestconcentration, unterhalb welcher sie die Zersetzung nicht mehr völlig hindern. Die Höhe dieser Mindestconcentration bezw. die nöthigen Mengen des zuzusetzenden Anions finden sich bei einem und demselben Doppelsalz sehr verschieden, je nach der Art des Zusatzstoffes.

Für manche Doppelsalze, deren Wasserzersetzblichkeit eine grosse ist, bedarf es zur Verhinderung des Zerfalls eines ganz bestimmten Zusatzstoffes; andere Stoffe gleichen Anions halten die Zersetzung nur zum Theil auf oder garricht. Der Verlauf der Erscheinung wird also auch durch die Natur des positiven Bestandtheils des Zusatzes beeinflusst und steht wohl in Zusammenhang mit der grösseren oder geringeren Affinitätskraft, die die Componenten der verschiedenen Doppelsalzcomplexe zusammenhält.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 479 [1904].