

# Über eine Regel bezüglich der Zahl der gesättigten Lösungen bei Doppelsalzsyste- men

von

Dr. W. Meyerhoffer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Lieben an der k. k. Universität  
in Wien.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1893.)

Die Untersuchung der aus  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  aufge-  
bauten Systeme hat zuerst dargelegt, dass die Componente  
eines Doppelsalzes wieder ein Doppelsalz sein kann. In dem  
hier mitzutheilenden Fall tritt dies Verhalten noch viel prägnanter  
hervor.

Cuprichlorid  $\text{CuCl}_2$  bildet mit den substituirten Salmiak-  
schön krystallisirende und lebhaft gefärbte Doppelverbindungen.  
Mit  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$  [auch mit  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ ] tritt es zu

$\text{CuCl}_2, 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$  Cupribitetraäthylammoniumchlorid<sup>1</sup>

und

$5\text{CuCl}_2, 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$  Pentacupribitetraäthylammoniumchlorid<sup>2</sup>  
zusammen, von denen das erstere gelb, das zweite tiefrubin-  
roth (mit ockergelbem Strich) gefärbt ist.

Man erhält diese Salze — sie mögen kurzweg als Mono-  
und Pentasalz bezeichnet werden — das erstere durch Kry-

<sup>1</sup> Topsoë, Jahresbericht 1883, 620.

<sup>2</sup> Meyerhoffer, Verhandl. Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Bremen,  
1890, Bd. II, S. 105.

stallisation oder Eindampfung, das letztere nur durch Eindampfung der mit den berechneten Mengen beschickten wässerigen Lösung. Die Salze werden hierauf über Thonplatten im Luftbade getrocknet. Sie sind luftbeständig und werden durch Erhitzen auf  $100^\circ$  nicht verändert.

Beleganalysen. Zuerst wurde das Gesamttchlor nach Volhard titrimetrisch ermittelt. Hierauf  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet, trocken filtrirt, aus einer Portion  $\text{H}_2\text{S}$  ausgeblasen und mit Barytwasser die freie Salzsäure titirt.

#### Monosalz:

Abgewogene Menge $0.908\text{ g}$	Berechnet für $\text{CuCl}_2, 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$
Gesamttchlor . . . $0.277\text{ g} = 30.5\%$	$30.5\%$
Cl an Kupfer . . . . . $0.139 = 15.3$	$15.3$

#### Pentasalz:

Abgewogene Menge $1.833\text{ g}$	Berechnet für $5\text{CuCl}_2, 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$
Gesamttchlor . . . $0.779\text{ g} = 42.4\%$	$42.4\%$
Cl an Kupfer . . . . . $0.648 = 35.3$	$35.3$
Cl an Äthyl . . . . . $0.132 = 7.2$	$7.1$

Die Krystalle des Monosalzes sind von Topsoë gemessen worden; sie sind tafelförmig tetragonal und von achtseitigem Umriss. Das Pentasalz hat prismatischen Habitus und scheint monoklin (oder triklin) zu sein.

Wenden wir uns nun zu den Gleichgewichtsbedingungen beider Doppelsalze. Während bei den bisher untersuchten Beispielen eines derselben wasserhaltig war, sind hier beide anhydrisch. Der Übergang der einen in die andere Verbindung könnte hier also auf trockenem Wege vor sich gehen. Es wäre z. B. denkbar, dass das Monosalz bei höheren Temperaturen unter  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ -Abspaltung in das Pentasalz überginge. Obwohl solche Vorgänge auch bei festen Stoffen nicht unwahrscheinlich sind — experimentell ist ein derartiger Fall noch

nicht realisiert — so konnten hier darauf gerichtete Untersuchungen nicht angestellt werden, weil sich das Monosalz bei starker Erhitzung zersetzt. Zudem dauern solche Umwandlungen auf trockenem Wege sehr lange, was z. B. bei der Untersuchung der eventuellen analogen Umwandlung des Pentasalzes bei sehr tiefen Temperaturen störend in den Weg treten würde.

Es ist daher nothwendig, die Gleichgewichtsbedingungen in Gegenwart eines Lösungsmittels, z. B. Wassers zu studiren, welches die Umsetzungen erleichtert. Wir werden daher gesättigte Lösungen mit gewissen Bodenkörpern<sup>1</sup> erhalten.

Da nun verschiedene Bodenkörper auch verschiedene darüberstehende Lösungen verlangen, so können wir die Frage nach den Gleichgewichtsbedingungen auch so formuliren: »Wie viele gesättigte Lösungen sind von den in Betracht kommenden Salzen möglich?«

Die Zahl ist von der Temperatur abhängig und wir wollen zunächst jene Temperaturen bestimmen, bei welchen Änderungen dieser Zahl eintreten.

1. Da das Monosalz schon bei niederen Temperaturen rein (ohne Beimengung einer Componente) aus einer Lösung gleicher Zusammensetzung krystallisirt, so müssen neben seiner gesättigten Lösung noch zwei andere möglich sein, nämlich (Doppelsalz + je einer Componente). Diese beiden Componenten sind bis  $15^{\circ}5$  N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Cl — welches der Kürze halber Äthylsalmiak genannt werden soll — und Cuprichloridbihydrat. Von den drei betreffenden kryohydratischen Punkten<sup>2</sup> bis  $15^{\circ}5$  existiren also drei verschiedene gesättigte Lösungen, nämlich

- I Monosalz + Äthylsalmiak,
- II Monosalz,
- III Monosalz + Cuprichloridbihydrat.

2. Oberhalb  $15^{\circ}5$  ist das System III (auch im festen Zustande) nicht mehr existenzfähig. Unter Wasserabspaltung findet

<sup>1</sup> Kürzerer Ausdruck für: »Körper, welche sich am Boden der gesättigten Lösung befinden«.

<sup>2</sup> Es wäre denkbar, dass eines oder mehrere dieser drei Salze bei tieferen Temperaturen Krystallwasser aufnimmt. Dadurch wird aber die Zahl der stabilen gesättigten Lösungen nicht vermehrt.

Bildung des Pentasalzes statt. Bei dieser Temperatur (und einem zugehörigen ganz bestimmten, aber nicht ermittelten Dampfdrucke) tritt also ein Quintupelpunkt auf mit den fünf Phasen Monosalz, Cuprichloridbiihydrat, Pentasalz, Lösung und Dampf. Anstatt der nicht mehr existenzfähigen Lösung III treten jetzt zwei neue auf, so dass nun vier Lösungen bestehen nämlich

- I Monosalz + Äthylsalmiak,
- II Monosalz,
- III Monosalz + Pentasalz,
- IV Pentasalz + Cuprichloridbiihydrat.

3. Man kann diese vier Curven bis gegen  $31^{\circ}9$  verfolgen von da ab wird noch die Lösung des Pentasalzes für sich möglich. Wir haben also nunmehr

- I Monosalz + Äthylsalmiak,
- II Monosalz,
- III Monosalz + Pentasalz.
- IV Pentasalz,
- V Pentasalz + Cuprichloridbiihydrat.

4. Wie weit sich die Existenz dieser fünf Lösungen nach oben hin erstreckt, ist nicht genau bestimmt worden. Es wäre anzunehmen, dass eine hochgelegene,  $31^{\circ}9$  correspondirende Temperatur existirt, bei der Monosalz für sich nicht mehr bestehen kann. Von da an würde dessen gesättigte Lösung das Pentasalz absetzen, und wir hätten wie früher zwischen  $15^{\circ}5$  bis  $31^{\circ}9$  vier gesättigte Lösungen, und zwar

- I Monosalz + Äthylsalmiak,
- II Monosalz + Pentasalz,
- III Pentasalz,
- IV Pentasalz + Cuprichlorid.<sup>1</sup>

Die untere Grenztemperatur dieses Systems — nennen wir sie  $X^{\circ}$  — kann deshalb nicht festgestellt werden, weil die Lösungen gegen  $160^{\circ}$  ein Gas (wohl HCl) zu entwickeln beginnen, welches bald die zugeschmolzenen Röhren zum Explodiren bringt.

---

<sup>1</sup> Nicht Cuprichloridbiihydrat, weil dasselbe inzwischen das Krystallwasser verloren hat, ein Vorgang, der, wie ich glaube, gegen  $150^{\circ}$  eintritt.

5. Noch weniger möglich ist es anzugeben, wann die Grenze dieser vier Lösungen erreicht ist. Nennen wir diese Temperatur  $Y^\circ$ , so kann man nur sagen, dass falls  $Y^\circ$  wieder ohne Zersetzung des Systems erreichbar wäre — was ja in analogen Fällen gewiss eintreten kann — von da ab nur noch drei Lösungen existenzfähig wären, nämlich

I Pentasalz + Äthylsalmiak,

II Pentasalz,

III Pentasalz + Cuprichlorid.

Bei  $Y^\circ$  wäre wieder ein Quintupelpunkt mit den Phasen: Monosalz, Pentasalz, Äthylsalmiak, Lösung und Dampf.

Diese drei Lösungen wären dann bis zur kritischen Temperatur des Wassers verfolgbar, falls nicht (wie hier schon früher) Zersetzung der Systeme aufträte.

Man erhält einen übersichtlichen Blick auf die Gruppen der Lösungen durch die graphische Darstellung der Löslichkeiten. Die zahlreichen und zeitraubenden Löslichkeitsbestimmungen habe ich nicht angestellt; gleichwohl vermag man mit Hilfe des von mir schon früher angegebenen Diagramms ein Bild des Complexes von Gleichgewichten erhalten. Hierzu tragen wir als Abscisse die Temperatur, als Ordinate jedoch das Verhältniss

$$\frac{\text{CuCl}_2}{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}} = \frac{\text{Cu}}{\text{N}} .$$

auf, welches in der bei dieser Temperatur gesättigten Lösung besteht. Dann erscheinen die Löslichkeitscurven reiner Doppelsalze offenbar als gerade Linien. Die Lage der anderen Curven lässt sich nur angenähert angeben, was aber unsere Discussion nicht beeinträchtigen wird.

1. In beiliegender Tafel beginnendie drei Curven derersten Gruppe bei  $0^\circ$ <sup>1</sup>. In der unteren (Monosalz + Äthylsalmiak) ist

<sup>1</sup> Unterhalb  $0^\circ$  gehen die Curven entweder bis zu ihren kryohydratischen Punkten, oder die Monosalzkurve stösst früher mit einer der beiden zusammen. Im letzteren Falle wären von da ab nur zwei Lösungen existenzfähig, nämlich (M + Äthylsalmiak) und (M + CuCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O). Schliesslich könnten sich auch diese beiden Curven schneiden, es gäbe dann bloss eine einzige Lösung (Äthylsalmiak + CuCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O), die in ihrem kryohydratischen Punkte aufhört.

$\frac{\text{Cu}}{\text{N}} < \frac{1}{2}$  und nimmt nach den bisherigen Erfahrungen mit steigender Temperatur ab. In der Lösung des Monosalzes ist dieses Verhältniss  $= \frac{1}{2}$ , in der oberen Curve (Monosalz + Cuprichloridbhydrat)  $> \frac{1}{2}$ . Bei Entziehung des Wassers, etwa durch Stehenlassen über Schwefelsäure, setzen alle drei Lösungen die Bodenkörper bis zur vollständigen Eintrocknung ab. Die Existenz dieser drei Curven erstreckt sich bis  $15^{\circ}5$ . Diese Temperatur wurde in schon beschriebener Weise mittelst eines Thermometers festgestellt.<sup>1</sup>

2. Die zweite Gruppe von vier Lösungen erstreckt sich von  $15^{\circ}5$  bis  $31^{\circ}9$ . Letztere Temperatur war diejenige, bei welcher Pentasalz mit etwas Wasser angerührt, gerade grüne Krystalle von  $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  absetzte. Da mehrere Versuche immer dasselbe Resultat ergaben, halte ich diese Temperatur für die richtige. Im System (Monosalz + Pentasalz) muss das Verhältniss  $\frac{\text{Cu}}{\text{N}}$  bei steigender Temperatur abnehmen, weil dasselbe später (bei  $X^{\circ}$ ) die Monosalzcurve treffen muss. Es ist also hier immer  $\frac{5}{2} > \frac{\text{Cu}}{\text{N}} > \frac{1}{2}$ .

Die Curve (Pentasalz + Cuprichloridbhydrat) verläuft bis zu ihrem Schnittpunkt mit der Pentasalzcurve bei  $31^{\circ}9$  und es ist auch hier  $\frac{5}{2} > \frac{\text{Cu}}{\text{N}} > \frac{1}{2}$  (bei  $31^{\circ}9$   $\frac{\text{Cu}}{\text{N}} = \frac{5}{2}$ ). Während die anderen drei Systeme beim Stehenlassen über Schwefelsäure (zwischen  $15^{\circ}5$ — $31^{\circ}9$ ) wieder ihre Bodenkörper bis zur vollständigen Eintrocknung absetzen, verhält sich dieses System (P +  $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) verschieden. Beim Einengen wird nämlich zuerst Pentasalz abgeschieden und Cuprichloridbhydrat verzehrt, hierauf wird eine zeitlang bloss Pentasalz, schliesslich

---

<sup>1</sup> Meyerhoffer, Zeitschrift physikal. Chemie, V, 98, 1890. Diese Methode scheint hier nicht besonders exact zu sein, sodass ich für die absolute Richtigkeit dieses Temperaturwerthes nicht eintreten kann.

Pentasalz + Monosalz auskrystallisiren.<sup>1</sup> Vier Lösungen bei zwei Doppelsalzen sind schon früher bei den aus  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  gebildeten Systemen zwischen  $72^\circ$  und  $92^\circ$  realisirt worden.

3. Die von  $31^\circ 9'$  an beginnenden fünf Curven können, wie erörtert, nicht bis zu ihrem Endpunkte  $X^\circ$  untersucht werden. Sie lassen den vollständigen Parallelismus im Verhalten beider Doppelsalze klar zu Tage treten. Beide können sowohl für sich, als auch in Gegenwart jeder ihrer Componenten gesättigte Lösungen bilden. Das gäbe ihrer sechs, wenn nicht eine mit der anderen zusammenfiel, nämlich (Monosalz + Pentasalz). Hier ist es also vollständig willkürlich, was wir als Doppelsalz und was wir als Componente auffassen.

Die Zusammensetzung der gesättigten Lösungen lässt sich aus dem Diagramm leicht ersehen.

$$\text{I (M + Äthylsalmiak)} : \frac{\text{Cu}}{\text{N}} < \frac{1}{2},$$

$$\text{II (Monosalz)} : \frac{\text{Cu}}{\text{N}} = \frac{1}{2},$$

$$\text{III (M + P)} : \frac{5}{2} < \frac{\text{Cu}}{\text{N}} < \frac{1}{2},$$

$$\text{IV (Pentasalz)} : \frac{\text{Cu}}{\text{N}} = \frac{5}{2},$$

$$\text{V (P + CuCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O)} : \frac{\text{Cu}}{\text{N}} > \frac{5}{2}.$$

Bei Einengung setzen sämmtliche fünf Systeme die Bodenkörper ab. Auch aus System III (M + P) krystallisiren beide Doppelsalze heraus, und zwar wie leicht ersichtlich, in der Nähe von  $31^\circ 9'$  mehr Monosalz, bei hohen Temperaturen mehr Pentasalz. Bei der Temperatur, zu der die Zusammensetzung  $\frac{\text{Cu}}{\text{N}} = \frac{3}{2}$  gehört, muss bei Einengung je ein Molekül der beiden Doppelsalze gleichzeitig aus der Lösung treten.

Die in unserem Falle nicht existirenden Gruppen 4 und 5 welche vier, respective drei Lösungen zählen, will ich nicht

<sup>1</sup> Über diese Erscheinung vergl. man Meyerhoffer, Zeitschrift physikal. Chemie, IX, 643, 1892, und Schreinemakers, Zeitschrift physikal. Chemie, X, 474; XI, 83.

weiter besprechen. Im Curvenbild erscheinen sie schraffirt gezeichnet. Die Zusammensetzung der gesättigten Lösungen ergibt sich nach dem Vorangegangenen von selbst. Ich will noch erwähnen, dass die gesättigte Lösung des Monosalzes, die sich gegen  $160^\circ$  zu zersetzen beginnt, selbst bei  $190^\circ$  noch kein Pentasalz abscheidet.

---

Die vorstehenden Betrachtungen zeigen, dass die Componente eines Doppelsalzes ein relativer Begriff ist. Die Componenten variiren mit der Temperatur, die des Monosalzes z. B. sind bei niederen Temperaturen Äthylsalmiak und Cuprichlorid (respectiv dessen Hydrat), bei höheren Äthylsalmiak und Pentasalz. Von einer Componente des festen Doppelsalzes zu sprechen, sind wir überhaupt nicht berechtigt. Hier ist, wie in so vielen anderen Fällen, das Verhalten bei Anwesenheit von Wasser für Eintheilung und Nomenclatur massgebend geworden

---

Im Curvenbilde ist ein Punkt vorhanden, der noch einer kurzen Besprechung bedarf. Es ist der Punkt  $31^\circ 9'$ . In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> habe ich einen analogen Punkt als Quadrupelpunkt bezeichnet. Nachträglich aber habe ich mich überzeugt, dass solche Punkte nicht zur Classe der multipeln Punkte gehören. Sie bilden eine eigene Species und treten dort auf, wo Systeme verschiedener Stoff- und Phasenzahl einander kreuzen.

In unserem Punkte beginnt die Löslichkeitscurve des reinen Pentasalzes. Dieses System besteht aus zwei Stoffen, nämlich Pentasalz und Wasser, was mit der Zahl von drei Phasen im Einklang steht. Die andere Curve, die in diesem Punkte eintritt (M+P), stellt ein System von drei Stoffen  $[\text{CuCl}_2, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}, \text{H}_2\text{O}]$  mit vier Phasen dar. Die Eigenthümlichkeit dieses Punktes besteht darin, dass bei ihm ein System mit niedrigerer Phasenzahl anfängt — oder aufhört. Mit Rücksicht darauf könnte man daher solche Punkte als Systempunkte

---

<sup>1</sup> Zeitschrift physikal. Chemie, V, 125, 1890.

bezeichnen. Es sei noch bemerkt, dass sie singuläre Punkte sind, dass also zu ihren Temperaturen auch ganz bestimmte Dampfdrucke gehören. In unserem Diagramm wäre  $X^\circ$  ebenfalls ein Systempunkt, da dort die Grenze des Systemes  $[\text{CuCl}_2, 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}; \text{H}_2\text{O}]$  liegt. Überhaupt ist ein solcher bei jedem Doppelsalz vorhanden; das Umwandlungsintervall desselben wird von einem Quintupelpunkt und einem Systempunkt begrenzt.

In einer bald mitzutheilenden Arbeit werde ich zeigen, dass solche Systempunkte mehrfach bei den Gleichgewichten auftreten, welche reciproke Salzpaare (z. B.  $\text{KCl} + \text{NaBr}$  und  $\text{KBr} + \text{NaCl}$ ) mit Wasser bilden. Überhaupt sind umsomehr Systempunkte zu erwarten, je grösser die Zahl der zu einem Gleichgewicht zusammentretenden Stoffe ist.

---

Rüdorff<sup>1</sup> hat sich bereits im Jahre 1873 die Frage vorgelegt, wie viele gesättigte Lösungen von zwei gleichjonigen Salzen (also mit gleicher Säure oder gleicher Basis) bei einer Temperatur möglich sind. Da er auf die Bildung von Doppelsalzen keine Rücksicht nahm, ist er nicht im Stande gewesen, die Frage ausreichend zu beantworten.

Schliessen wir diejenigen Salze aus, welche Isomorphismus oder Mischkrystallisation aufweisen, so erlauben die bisherigen Untersuchungen folgende Regel aufzustellen.

Existiren von zwei gleichjonigen Salzen bei einer Temperatur  $n$  Doppelsalze, so bilden dieselben nebst ihren Componenten bei dieser Temperatur mindestens  $(n+1)$  und höchstens  $(2n+1)$  gesättigte und stabile Lösungen von verschiedener Zusammensetzung.

Überzeugen wir uns zunächst, dass diese Regel allen bekannten Fällen entspricht.

Existirt bloss ein Doppelsalz, so können drei Lösungen bestehen, innerhalb des Umwandlungsintervalls aber bloss zwei.

---

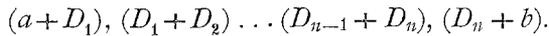
<sup>1</sup> Pogg. Ann., 148, 456 und 555; 1873.

Sind zwei Doppelsalze existenzfähig, so existiren fünf gesättigte Lösungen in unserem Falle oberhalb  $31^{\circ}9$ , vier zwischen  $15^{\circ}5$  und  $31^{\circ}9$ , ferner bei den Cuprikaliumchloriden zwischen  $72^{\circ}$  und  $92^{\circ}$ . Die Minimalzahl von drei Lösungen tritt bei letzteren Salzen zwischen  $56^{\circ}$  und  $72^{\circ}$  auf. Bei vier Lösungen ist nur eines, bei drei Lösungen sind beide Doppelsalze im Umwandlungsintervall.

Haben wir demnach ein Doppelsalzsystem



wobei  $a$  und  $b$  die beiden Einzelsalze, die Mittelglieder aber Doppelsalze, nach ihrem Gehalt an  $a$  und  $b$  geordnet, bedeuten, derart dass Doppelsalz  $D_1$  am meisten Salz  $a$ , und Doppelsalz  $D_n$  am meisten Salz  $b$  enthält (wobei es gleichgiltig ist, ob die Doppelsalze Krystallwasser enthalten oder nicht), so müssen im stabilen Zustande existenzfähig sein die Lösungen von

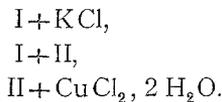


Ferner können existiren die Lösungen von



Das gibt, wie ersichtlich, bei  $n$  Doppelsalzen  $(n + 1)$  Lösungen mit je zwei Bodenkörpern und dazu bedingungsweise  $n$  Lösungen mit je einem Doppelsalz am Boden, ganz unserer Regel entsprechend. Drei Bodenkörper können (ausgenommen in den Quintupelpunkten) nicht gleichzeitig auftreten. Dies würde der Phasenregel widersprechen.

Sind also bei  $n$  Doppelsalzen weniger als  $(2n + 1)$  Lösungen vorhanden, so wird eine dem Minus gleiche Zahl von Doppelsalzen im Umwandlungsintervall sein. Bei Existenz von bloss  $(n + 1)$  Lösungen sind sämtliche  $n$  Doppelsalze in demselben befindlich. Dies gilt z. B. von  $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}, 2\text{KCl}$  (I) und  $\text{CuCl}_2, \text{KCl}$  (II) innerhalb  $56^{\circ}$  bis  $72^{\circ}$ . Dasselbst sind nur möglich die Lösungen



Unsere Regel verlangt noch einige Bemerkungen. Wenn in derselben von der Existenz von  $n$  Doppelsalzen bei einer Temperatur gesprochen wurde, so ist dies so zu verstehen, dass die Doppelsalze bei Gegenwart von Wasser existieren, also mit einer auch nur geringen Menge desselben eine flüssige Phase bilden. Ist das Doppelsalz vollständig unlöslich, oder absorbiert es das Wasser unter Bildung einer neuen festen Verbindung, so kann die Regel keine Anwendung finden. Dies ist z. B. bei den Cuprikaliumchloriden unterhalb  $56^\circ$  der Fall. Da bestehen nur zwei gesättigte Lösungen, weil eines der Doppelsalze, das  $\text{CuCl}_2, \text{KCl}$  wohl im festen Zustande existiert, aber durch Zusatz von Wasser zu der festen Mischung ( $\text{CuCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}, 2 \text{KCl} + \text{CuCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O} +$  restlichem  $\text{CuCl}_2, \text{KCl}$ ) gesteht.

Zweitens ist zu beachten, dass unter gewissen Umständen noch andere Systeme, als die obigen, mit einer flüssigen Phase aus zwei Salzen und Wasser gebildet, auftreten können. Befinden wir uns nämlich unterhalb  $0^\circ$ , so sind neue Systeme existenzfähig, bei denen Eis als Bodenkörper auftritt. Über die hier auftretenden interessanten Erscheinungen behalte ich mir eine eigene Mittheilung vor.

Drittens ist der Fall denkbar, dass einer der festen, als Hydrat auftretenden Stoffe eine solche Löslichkeit besitzt, dass die in ihm enthaltenen Wassermoleküle gerade zu seiner Lösung hinreichen, wie  $\text{CaCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$  bei  $30^\circ$ . Dann sind bekanntlich unterhalb dieser Temperatur zwei verschiedene gesättigte Lösungen dieses Hydrates existenzfähig. Es wäre also denkbar, dass in einem solchen Falle unsere Regel keine Anwendung fände. Hierüber aber fehlen vorläufig die Erfahrungen.

Von diesen Fällen abgesehen, liefert die Regel eine vollständige Beantwortung der von Rüdorff aufgeworfenen Frage.

