

Mögen diese Versuche ihren Zweck darin sehen, zu zeigen, dass die elektrische Energie in dieser, bis jetzt noch kaum verwendeten Form einen neuen bahnbrechenden Schritt vorwärts auch in rein chemischer Hinsicht gestattet.

Stuttgart, den 7. Januar 1902. Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

71. Volkmar Kohlschütter:

Ueber Doppelsalze des Cadmiums und Quecksilbers.

[Mittheilung aus dem Laborat. d. Academie der Wissenschaften zu München.]
(Eingeg. am 9. Jan. 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Die Coordinationstheorie Werner's bringt die Doppelsalze der Schwermetalle in Zusammenhang mit den Metallammoniakverbindungen und complexen Säuren, indem sie behauptet, dass die in einem Doppelsalz vorhandenen sauren Reste in unmittelbarer Bindung mit dem Metallatom stehen, und dass deren Anzahl unabhängig von ihrer sonstigen Natur durch den das Metallatom in einer ersten Sphäre umgebenden Raum begrenzt sei. Die Zahl, welche diese Grenze angiebt, ist die Coordinationszahl.

Die empirische Berechtigung einer derartigen Zahl ist im Gebiet der complexen Säuren und Metallammoniaksalze durch eine bereits ansehnliche Reihe von Beispielen erwiesen worden; die heterogensten Reste ergaben als Summe eine constante Zahl.

Für die Doppelsalze ist diese Betrachtungsweise noch keineswegs so einleuchtend durchführbar gewesen. Dies liegt zum Theil daran, dass als Thatsachenmaterial vorwiegend Doppelsalze in Frage kamen, bei denen der saure Bestandtheil beider Componenten der gleiche war, also Doppelchloride, Doppelsulfate u. s. w. Für die Coordinationstheorie ist es aber von höchster Wichtigkeit, dass die Summe verschiedener Atome oder Gruppen die Coordinationszahl ergibt. Daher müssen vor allem Doppelsalze mit verschiedenen Säuren zur Betrachtung herangezogen werden.

Abgesehen davon, dass bei den Doppelchloriden etc. leicht bestimmte Complicationen einzutreten scheinen, auf die hier indessen noch nicht näher eingegangen werden kann, suchen gerade die meisten älteren Hypothesen über die Constitution der Doppelsalze die Ursache für die Bildung derselben statt im Metallatom in den sauren Bestandtheilen. Es sei nur erinnert an die Blomstrand'sche Formulirung der Chloro-

salze und deren erneute Aufnahme durch Remsen, nach der Salze wie $\text{FeCl}_3 \cdot 3 \text{KCl}$ geschrieben werden $\text{Fe} \begin{cases} \text{Cl. Cl. K} \\ \text{Cl. Cl. K.} \\ \text{Cl. Cl. K} \end{cases}$

Bei der Durchmusterung der zahllosen Doppelsalze ergibt sich ein auffallender Mangel an solchen mit verschiedenen Säuren; die wenigen vorhandenen sind schlecht untersucht oder in ihren Beziehungen nicht klar gelegt.

Die im Folgenden mitgetheilten Beobachtungen bilden den Anfang von Untersuchungen über die Constitution der Doppelsalze, die von dem Gedanken ausgingen, die Coordinationstheorie auf ihre Berechtigung für die Doppelsalze experimentell zu prüfen und eventuell für eine Systematik der Letzteren nutzbar zu machen.

Die Oxalate zahlreicher Metalle vereinigen sich bekanntlich mit Alkalioxalaten, theilweise unter Bildung ziemlich beständiger complexer Salze. Meine Versuche, in gleicher Weise beliebige andere Salze an Metalloxalate anzulagern, haben vorläufig nur spärliche Erfolge gehabt. Bei der Einwirkung verschiedener Alkalisalze auf die Oxalate von Cadmium und Quecksilber liessen sich jedoch Resultate gewinnen, die als Anhaltspunkte für eine einheitliche Betrachtung mehrerer Klassen von Doppelsalzen dienen können, die sonst in keinem Zusammenhang mit einander zu stehen scheinen.

Als Ausgangsmaterial dienten die Fällungen, die Oxalsäure in Lösungen von Cadmium- und Mercuri-Salzen hervorruft.

Cadmiumoxalat ist von Souchay und Lenssen¹⁾ dargestellt und analysirt worden. Ich erhielt das Salz aus Cadmiumsulfatlösung und Oxalsäure und zwar in der Siedehitze gefällt in grossen, prismatischen Krystallen (I), in der Kälte in dünnen, lanzettförmigen Täfelchen (II), in beiden Fällen jedoch von gleicher Zusammensetzung. Das wasserfreie Salz, das beim Füllen in der Hitze entstehen soll, wurde nicht beobachtet.

I. 0.3165 g Sbst.: 0.1785 g CdS. — 0.1015 g Sbst.: 0.006379 g O. —

II. 0.1130 g Sbst.: 0.006975 g O.

$\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4) + 3 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Cd 44.10, C 9.45.

Gef. » 43.88, » 9.42, 9.25.

Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich; nach einer Angabe lösen es 13000 Theile kalten Wassers.

Wird Cadmiumoxalat in kleinen Antheilen in eine kalt gesättigte und filtrirte Chlorkalium-Lösung eingetragen, so löst es sich rasch und in beträchtlicher Menge auf. Filtrirt man, sobald nur noch wenig von dem Salz in Lösung geht, ab und lässt stehen, so scheidet sich

¹⁾ Ann. d. Chem. 105, 245.

nach höchstens 12 Stunden am Boden des Gefässes eine lose zusammenhängende Kruste einheitlicher, anscheinend quadratischer Krystalle mit prismatischem Habitus ab.

Der Körper darf nicht mit Wasser gewaschen werden, lässt sich aber leicht zwischen Papier trocknen.

0.4320 g Sbst.: 0.1503 g CdS, 0.1870 g K_2SO_4 . — 0.1977 g Sbst.: 0.01126 g O. — 0.2845 g Sbst.: 0.1005 g AgCl. — 0.4845 g Sbst.: 0.1690 g CdS, 0.2105 g K_2SO_4 . — 0.2290 g Sbst.: 0.01297 g O. — 0.3320 g Sbst.: 0.1185 g AgCl.

$Cd_2[(CO_2.CO_2)_3Cl_2]K_4 + 6H_2O$.

Ber. Cd 26.89, C 8.64, Cl 8.52, K 18.73.

Gef. » 27.07, 27.14, » 8.55, 8.49, » 8.73, 8.82, » 19.43, 19.50.

Durch Wasser wird das Salz in der Weise zersetzt, dass Oxalsäure und Salzsäure in Lösung gehen, Cadmium als Oxalat zurückbleibt.

Die Bildung des Körpers lässt sich nicht ohne Weiteres auf eine übersichtliche Reaction oder Anlagerung zurückführen, wie daraus hervorgeht, dass die entstandene Verbindung, auf ein Cadmiumatom gerechnet, einen höheren Oxalsäuregehalt aufweist als die gelöste. Es ist anzunehmen, dass beim Lösen des Cadmiumoxalats eine Doppelverbindung entstanden ist, da in Lösungen von Cadmiumchlorid sehr geringe Mengen Alkalioxalat eine Fällung hervorrufen. Welcher Art diese in der Lösung ist, wird sich kaum entscheiden lassen, da die concentrirten Lösungen physikalisch-chemischen Methoden schwer zugänglich sind. Beim Verdünnen aber lässt die Lösung sofort einen krystallinen Niederschlag fallen, der zwar anders aussah als das ursprüngliche Salz, sich aber als alkalifreies Cadmiumoxalat erwies.

0.4997 g Sbst.: 0.2870 g CdS. — 0.2585 g Sbst.: 0.01558 g O.

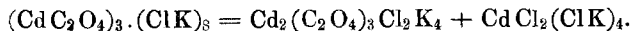
$Cd(C_2O_4) + 3H_2O$. Ber. Cd 44.20, C 9.42.

Gef. » 44.68, » 9.04.

Instructiver ist der Vergleich mit dem Cadmiumkaliumoxalat. Dieses ist nach Bildungsweise und Verhalten dem obigen Salz auffallend ähnlich. Es bildet sich beim Lösen von Cadmiumoxalat in Kaliumoxalat und zerfällt mit Wasser in seine Bestandtheile. Nach Souchay und Lenssen hat es die Zusammensetzung $Cd(CO_2.CO_2)_2K_2 + 2H_2O$; giebt man ihm aber die verdoppelte Formel $Cd_2(CO_2.CO_2)_4K_4$, so leitet sich das Oxalochlorosalz durch Austausch eines Oxalsäurerestes gegen zwei Chlor direct von ihm ab. Auch ohne diese Beziehung aber bleibt wesentlich, dass in beiden Verbindungen auf ein Cadmiumatom vier acide Reste kommen. Dass die beiden Carboxylreste der Oxalsäure hier als selbstständige Gruppen zu gelten haben, ist durch mehrere Fälle in der Chemie der complexen Kobalt- und Platin-Salze bewiesen.

Das Cadmiumkaliumoxalat entsteht anscheinend durch glatte Anlagerung seiner Componenten, verdankt aber vielleicht ebenso einem complicirteren Vorgang seine Entstehung, der wohl auch der »Auf-richtung« der Oxalsäurereste bei der Bildung der Metalloxalsäuren zu Grunde liegt. Die zweifellose Analogie zwischen diesen und Verbindungen wie dem Cadmiumkaliumoxalat darf nicht dadurch verschleiert werden, dass man die Ersteren als complexe Verbindungen für grundsätzlich verschieden von Letzteren ansieht.

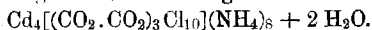
Auf die mögliche Bildungsweise soll nicht näher eingegangen werden. Am natürlichsten dürfte die Annahme einer Anlagerung und Abspaltung in anderer Richtung sein, beispielsweise in der Art, dass sich an ein trimolekulares Cadmiumoxalat Kaliumchlorid anlagerte und dieses Molekül dann wieder zerfiel:



Diese Anschauung findet eine Stütze in dem Verhalten von Cadmiumoxalat gegen Ammoniumchlorid.

Wird Cadmiumoxalat in kalt gesättigte Salmiaklösung eingetragen, so löst es sich ebenso leicht oder noch leichter auf als in Chlorkaliumlösung. Nach kurzer Zeit scheidet sich jedoch Ammoniumoxalat ab, und nach dessen Entfernung krystallisirt in gut ausgebildeten, schräg abgeschnittenen, quadratischen Säulchen ein Salz von der scheinbar sehr complicirten Zusammensetzung $\text{Cd}_4(\text{CO}_2 \cdot \text{CO}_2)_3 \text{Cl}_{10} (\text{NH}_4)_8 + 2 \text{H}_2\text{O}$ aus.

0.3090 g Sbst.: 0.1438 g CdS. — 0.3125 g Sbst.: 0.3618 g AgCl. — 0.2490 g Sbst.: 0.008611 g O. — 0.3660 g Sbst.: 30.0 ccm N (13°, 712 mm).



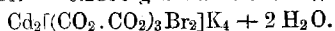
Ber. Cd 35.92, C 5.77, Cl 28.47, N 8.98.

Gef. » 36.20, » 5.19, » 28.62, » 9.06.

Das zuerst entstehende Anlagerungsproduct hat die Tendenz, vorwiegend in der Richtung zu zerfallen, dass sich das schwer lösliche Ammoniumoxalat bildet. Dadurch werden zur Bildung des stabilen cadmiumhaltigen Körpers mehr Moleküle Ammoniumchlorid herangezogen. Auch hier aber beträgt die Zahl der auf ein Cadmiumatom entfallenden sauren Reste vier.

In Uebereinstimmung damit steht, dass durch Lösen von Cadmiumoxalat in kalt gesättigter Bromkalium-Lösung die dem oben beschriebenen kaliumhaltigen Oxalochlorosalz entsprechende Bromverbindung erhalten wird. Sie stellt tafelig prismatische Krystalle dar, die zu rundlichen Aggregaten in einander geschoben sind.

0.4355 g Sbst.: 0.1490 g CdS, 0.1835 g K_2SO_4 . — 0.3685 g Sbst.: 0.1705 g AgBr. — 0.2350 g Sbst.: 0.01322 g O.



Ber. Cd 26.67, C 8.57, Br 19.05, K 18.57.

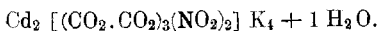
Gef. » 26.61, » 8.45, » 19.69, » 18.91.

Der Körper bildet sich auch direct aus dem Oxalochlorosalz beim Behandeln mit Bromkalium, sodass ein directer Austausch von Chlor gegen Brom stattfindet.

Auch in einer kalten, concentrirten Lösung von Kaliumnitrit lösen sich Cadmiumoxalat und die eben beschriebenen Oxalohalogenosalze auf. Aus der filtrirten, klaren Flüssigkeit scheidet sich schon nach wenigen Stunden eine lose am Gefäss haftende Kruste feiner, quadratischer Täfelchen ab, die, auf Thon getrocknet, mit Wasser einen Rückstand von Cadmiumoxalat geben, während im Auszug Oxalsäure und salpetrige Säure nachweisbar sind.

Zur Analyse wurde erst mit Salzsäure und Harnstoff die salpetrige Säure zerstört, sodann mit Schwefelwasserstoff Cadmium gefällt. Oxalsäure wurde so bestimmt, dass die Substanz in Ammoniak gelöst, und die Lösung mit CaCl_2 gefällt wurde; im Niederschlag wurde die Oxalsäure in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat titirt. Stickstoff wurde nach Dumas bestimmt.

0.3525 g Sbst.: 0.1348 CdS, 0.1665 g K_2SO_4 . — 0.2675 g Sbst.: 9.5 ccm N ($16^\circ, 718$ mm) 0.5600 g Sbst.: 18.4 ccm N ($13^\circ, 726$ mm). — 0.4635 g Sbst.: 0.02783 g O.



Ber. Cd 29.71, C 9.54, N 3.71, K 20.69

Gef. » 29.75, » 9.00, » 3.90; 3.71, » 21.20.

Es ist also glatt und direct Halogen gegen NO_2 ausgetauscht worden, ohne dass der Charakter der Verbindung wesentlich verändert worden wäre.

Der Uebergang von diesen Verbindungen zu den reinen Halogeno- und Nitrito-Salzen des Cadmiums ist nicht so glatt zu bewerkstelligen. Die Abspaltung der letzten Oxalsäurereste ist nur durch einen energischen Eingriff in das Molekül möglich, der den directen Zusammenhang undeutlich macht. Die so oder anders zu erhaltenden Chloro- und Nitrito-Salze stehen jedoch in zweifelloser Beziehung zu den eben beschriebenen Salzen.

In der Werner'schen Zusammenstellung der Chlorosalze¹⁾ finden sich beim Cadmium in überwiegender Zahl solche die dem Typus R_2CdCl_4 angehören, also 4 Chloratome auf 1 Cadmium enthalten. Daneben existiren Salze mit nur 3, aber auch solche mit 6 Chlor-Atomen. Bei Ersteren hat die Anlagerung von Alkalichloridmolekülen noch nicht ihre gewöhnliche Grenze erreicht; sie bilden sich, wenn diese in ungenügender Menge vorhanden sind, oder entstehen durch Abspaltung von Alkalisalz aus den Salzen mit 4 Chlor-Atomen im Molekül. Der Grenzwert für die Anlagerung von Alkalichlorid ist aber noch einer bestimmten Erhöhung fähig, und zwar so, dass die Zahl von 6 Chlor-Atomen auf ein Cadmium

¹⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 19, 166.

erreicht wird; doch ist auf diesen Fall hier noch nicht näher einzugehen. —

Wird Cadmiumsulfat in concentrirter Lösung von Kaliumnitrit gelöst, so scheiden sich nach 12 Stunden grosse, schön ausgebildete, blassgelbe Krystalle aus.

0.4815 g Sbst.: 0.1870 g Cd S, 0.2185 g K_2SO_4
 $Cd(NO_2)_4K_2$. Ber. Cd 29.95, K 20.85.
 Gef. » 30.21, » 20.37.

Das Salz ist identisch mit dem von Lang¹⁾ und Hampe²⁾ beschriebenen Doppelnitrit. Diesem mit 4 Nitro-Gruppen auf 1 Cadmium steht als entschieden unvollständiger Typus ein Salz $Cd(NO_2)_3K$ gegenüber, das ebenfalls von Lang und Hampe gefunden wurde. Ich erhielt es aus der wässrigen Lösung des ersteren Salzes durch Fällen mit Sprit in gut ausgebildeten, farblosen Würfeln.

0.3695 g Sbst.: 0.1845 g Cd S, 0.1125 g K_2SO_4 .
 $Cd(NO_2)_3K$. Ber. Cd 38.76, K 13.50.
 Gef. » 38.85, » 13.67.

Die Salze und Doppelsalze des Cadmiums weisen ganz allgemein vielfache Aehnlichkeiten mit denen des Quecksilbers in der zweierwerthigen Form auf. Die hier beim Cadmium beobachteten Fälle wiederholen sich nicht in der gleichen Vollständigkeit beim Quecksilber. In einzelnen Punkten konnte jedoch Uebereinstimmung festgestellt werden, sodass es zulässig erscheint, die beim Cadmium gemachten Erfahrungen für die Auffassung und Systematik der Quecksilberdoppelsalze auszunutzen.

Quecksilberoxalat, erhalten durch Fällen von Mercuri-Acetat- oder -Nitrat-Lösung mit Oxalsäure, wandelt sich in Berührung mit einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumoxalat rasch um in die Verbindung $Hg(CO_2.CO_2)_2K_2 + 2H_2O$, die Souchay und Lenssen durch Lösen des Salzes in siedend heisser Kaliumoxalat-Lösung erhalten haben.

0.7045 g Sbst.: 0.3350 g HgS, 0.2510 g K_2SO_4 .
 $Hg(CO_2.CO_2)_2K_2 + 2H_2O$. Ber. Hg 40.81, K 15.92.
 Gef. » 40.99, » 16.00.

Der Körper stellt feine, mit Wasser zersetzliche Säulchen dar. In kalt gesättigter Chlorkalium-Lösung löst sich Quecksilberoxalat reichlich auf. Nach 12-stündigem Stehen finden sich am Boden gut ausgebildete, cubische Krystalle eines Oxalochlorosalzes vor.

0.3585 g Sbst.: 0.1930 g HgS, 0.1480 g K_2SO_4 , — 0.4245 g Sbst.
 0.4300 g AgCl. — 0.1945 g Sbst.: 0.003695 g O.
 $Hg_2[(CO_2.CO_2)Cl_6]K_4$. Ber. Hg 46.67, Cl 2.80, O 24.86, K 18.20.
 Gef. » 46.41, » 2.85, » 25.04, » 18.54.

¹⁾ Jahrb. 1862, 99.

²⁾ Ann. d. Chem. 125, 334.

Beim Vergleich mit der auf entsprechende Weise entstandenen Cadmiumverbindung zeigt sich, da die Bedingungen sonst gleich sind, dass das Anlagerungsbestreben des Quecksilbers für Chlor grösser ist als für Oxalsäurereste. Dies mag im Zusammenhang stehen einerseits mit der geringen Ionisirungstendenz der Chlor-Ionen im Quecksilberchlorid, andererseits mit der Neigung des Sublimats, mit Alkalichloriden complexe Moleküle zu bilden. Es liegt nahe, für beides die gemeinsame Ursache im Quecksilberatom zu suchen und anzunehmen, dass dessen Bestreben, Chlor fest zu binden, sowohl die Ionisirung des durch die Valenz gebundenen Chlors im Quecksilberchlorid hindert, als auch die Doppelsalzbildung durch Vermittelung der Säurereste veranlasst. An den Quecksilberalkalichloriden aber, die auch in der Lösung theils als complexe Moleküle, theils in die Bestandtheile zerfallen, vorhanden sind, wird das Unnatürliche einer Betrachtungsweise augenscheinlich, die principiell zwischen Salzen complexer Säuren und Doppelsalzen unterscheidet. —

Die Zahl vier ist auch hier als Grenzwert für die Summe der sauren Reste charakteristisch.

Leichter und vollständiger noch als durch den Salzsäurerest werden die Oxalsäureradiale durch die Nitrit-Gruppe ersetzt.

Trocknes Mercurioxalat löst sich unter starker Erwärmung in einer sehr concentrirten Lösung von Kaliumnitrit auf. Aus der gelben Flüssigkeit scheiden sich beim Stehen grosse, durchsichtige, gelbe Krystalle eines oxalsäurefreien Nitrits ab. Sie erwiesen sich als identisch mit dem längst bekannten, von Lang zuerst beschriebenen, aber erst kürzlich von Rosenheim und Oppenheim¹⁾ in seiner Formel richtig gestellten Doppelnitrit.

0.3675 g Sbst.: 0.1520 g HgS, 0.1725 g K₂SO₄.

Hg(NO₂)₂K₃ + H₂O. Ber. Hg 35.40, K 20.70.

Gef. » 35.60, » 21.07.

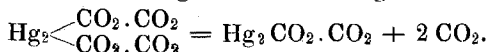
Der Körper gehört seiner Zusammensetzung nach anscheinend einem ganz anderen Typus als die im Vorhergehenden beschriebenen Salze an. Die Analogie der Bildungsweise, die beim Cadmium zum Oxalonitritosalz führt, macht das unwahrscheinlich. Ueber den Zusammenhang mit ihnen kann die folgende Betrachtung einiges Licht verbreiten.

Bekanntlich existiren viele auch der einfachen Quecksilbersalze als Doppelmoleküle sogar in Lösung und Dampfzustand.

Diese Thatsache ist im vorliegenden Fall für das Studium der Wechselwirkung zwischen Quecksilberoxalat und Alkalichlorid wichtig, da sie in eigenthümlicher Weise die hierbei constatirten Verhältnisse mit den zwischen Mercurio- und Mercuri-Salzen bestehenden Beziehungen verknüpft.

¹⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 28, 171.

Die Oxydulsalze können aus bimolekularen Oxydsalzen direct durch Abgabe zweier Säureäquivalente oder entsprechender elektrischer Ladungen entstanden gedacht werden. Calomel hat die Zusammensetzung Hg_2Cl_2 , als speciellere Formulirung wird $\text{Hg}:\text{HgCl}_2$ heute bevorzugt. Mercurioxalat zerfällt beim trocknen Erhitzen auf 167° , wie ich nochmals constatirt habe, in Mercurioxalat und Kohlensäure, ohne dass sich eine Spur Quecksilber bildet; die Reaction ist nur verständlich, wenn sie in folgender Weise aufgefasst wird:



Das bei der Einwirkung von Chlorkalium auf Mercurioxalat entstehende Salz $\text{Hg}_2(\text{CO}_2 \cdot \text{CO}_2)\text{Cl}_6\text{K}_4$ stellt gewissermaassen auch ein verdoppeltes Molekül dar. Beim Versuch, auf gleiche Weise das entsprechende Ammoniumsalz zu erhalten, wird fast der gesammte Oxalsäuregehalt als schwer lösliches Ammoniumoxalat abgespalten. Trägt man jedoch Quecksilberoxalat in eine Salmiaklösung ein, die so weit verdünnt ist, dass sich Ammoniumoxalat nicht ausscheidet, so findet beim Kochen Zersetzung statt: Calomel scheidet sich aus, und Kohlendioxyd entweicht. Dieselbe Reaction findet Anwendung im Actinometer von Eder¹⁾; Sublimat- und Ammoniumoxalat-Lösung gemischt halten sich im Dunklen beliebig lange, im Licht zersetzen sie sich in der angegebenen Weise. Auch hier wird man zur einfachsten Erklärung ein bimolekulares Quecksilbersalz, Chlorid oder Oxalat, in Ansatz bringen, sei es, dass man die Reaction als einfache Umsetzung, oder durch Annahme einer vorausgehenden Anlagerung, oder endlich im Sinne eines gestörten Gleichgewichtszustandes verlaufend, formuliren will.

Nimmt man nun an, dass sich ebenso aus dem Doppelmolekül irgend eines Quecksilbersalzes bei Einwirkung von Kaliumnitrit zunächst das Nitritosalz $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_8\text{K}_4$ bildet, so ist es wohl denkbar, dass dieses zur Bildung der stabilsten Form, in der eine Vereinigung von Hg , NO_2 , K bestehen kann, folgendermaassen zerfällt:



Das oben isolirte Salz hat die Zusammensetzung $\text{Hg}(\text{NO}_2)_5\text{K}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Das eine Molekül Wasser aber gewinnt noch eine besondere Bedeutung. Es ist nicht als lose gebundenes Krystallwasser zu betrachten; das gut getrocknete Salz erfährt beim stundenlangen Erhitzen auf 100° keinen Gewichtsverlust; bei höherer Temperatur (ca. 125°) schmilzt es unzersetzt und ist nach dem Erstarren unverändert löslich. Erst bei weiterer Temperatursteigerung entweicht es gleichzeitig mit nitrosen Dämpfen, welche die vollständige Zersetzung anzeigen. Man kann das Salz daher so formuliren: $\text{Hg}[(\text{NO}_2)_5\text{H}_2\text{O}]\text{K}_3$; das eine Molekül Wasser ergänzt die Zahl der Nitritgruppen zu 6.

¹⁾ Wiener Sitzungsberichte 80 [1879].

Das Salz $\text{Hg}(\text{NO}_2)_3\text{K}$, welches nach obiger Bildungsgleichung als das zweite Spaltungsstück aufgefasst werden kann, kommt als unvollständiger Typus nur dann zur Abscheidung, wenn ein Mangel an Kaliumnitrit vorhanden ist, wird aber thatsächlich aus den Mutterlaugen des ersten Salzes gewonnen.

Die Zurückführung des Nitritosalzes auf ein Salz, bei dem die Zahl vier als Summe der auf ein Quecksilberatom entfallenden NO_2 -Gruppen charakteristisch ist, wird dadurch noch mehr berechtigt, dass die auf entsprechende Weise gewonnene Natriumverbindung die Zusammensetzung $\text{Hg}(\text{NO}_2)_4\text{Na}_2$ hat; diese ist nach den oben gegebenen Entwicklungen vielleicht sogar richtiger $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_8\text{Na}_4$ zu schreiben, da sie beim Erwärmen mit Wasser Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber giebt.

Die in der vorstehenden Untersuchung betrachteten Doppelsalze sind in der folgenden Uebersicht nochmals zusammengestellt.

I. Cadmiumsalze.

1. $\text{Cd}(\text{CO}_2.\text{CO}_2)_2\text{K}_2$.
2. $\text{Cd}(\text{CO}_2.\text{CO}_2)_2\text{K}_2$, $\text{Cd}(\text{Br}.\text{CO}_2)_2\text{K}_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_2.\text{CO}_2)_2\text{K}_2$
 $\text{Cd}(\text{CO}_2.\text{CO}_2)_2\text{K}_2$, $\text{Cd}(\text{Br}.\text{CO}_2)_2\text{K}_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_2.\text{CO}_2)_2\text{K}_2$
3. $\text{Cd}(\text{Cl}_3.\text{CO}_2)(\text{NH}_4)_2$
 $\text{Cd}(\text{Cl}_2.\text{CO}_2)(\text{NH}_4)_2$
 $\text{Cd}(\text{Cl}_2.\text{CO}_2)(\text{NH}_4)_2$
 $\text{Cd}(\text{Cl}_3.\text{CO}_2)(\text{NH}_4)_2$
4. $\text{Cd}(\text{Cl}_4)\text{R}_2$ $\text{Cd}[(\text{NO}_2)_4]\text{K}_2$.
 $\text{Cd}(\text{Cl}_6)\text{R}_4$,

II. Quecksilbersalze.

1. $\text{Hg}(\text{CO}_2.\text{CO}_2)_2\text{K}_2$, 2. $\text{Hg}(\text{Cl}_3.\text{CO}_2)_2\text{K}_2$,
 $\text{Hg}(\text{CO}_2.\text{Cl}_3)_2\text{K}_2$,
3. $[\text{Hg}_2[(\text{NO}_2)_8]\text{K}_4]$
 $\text{Hg}[(\text{NO}_2)_5\text{H}_2\text{O}]\text{K}_3$.

Als einfach empirische Thatsache ergibt sich, dass in verschiedenen Klassen von Doppelsalzen des Cadmiums und Quecksilbers die Zahl vier als Summe der auf ein Metallatom vorhandenen sauren Reste eine maassgebende Bedeutung hat. In mehreren Fällen ist sie einer Erhöhung fähig, diese findet aber dann in der Zahl sechs eine Grenze.

Bei einem Theil der Doppelsalze können Umwandlungen vorgenommen werden, die sich lediglich durch die Beständigkeit der in Frage kommenden Körper von analogen Vorgängen bei ausgesprochen complexen Verbindungen unterscheiden. Insbesondere sind einzelne Gruppen direct gegen andere vertauschbar, wodurch verschiedene Klassen durch Uebergangsglieder charakteristisch mit einander verknüpft werden. Da man bei den complexen Salzen annimmt, dass der Austausch in dem Complex erfolgt, der vom Metall und den mit ihm verbundenen Gruppen gebildet wird, wird man auch bei diesen Doppelsalzen das Metallatom als mit den sauren Resten zu einem festeren Verband zusammengetreten betrachten müssen.

Eine eigenthümliche Rolle spielt hier der Oxalsäurerest. Er scheint besonders befähigt zu sein, zwei getrennte Complexe mit einander zu verbinden, indem die beiden Carboxylgruppen sich verschiedenen Complexen einfügen und durch ihre C.C-Bindung die Vereinigung vermitteln.

Will man den constatirten Verhältnissen eine theoretische Erklärung geben, so wird man diese am besten in einem Streben nach gesetzmässiger Raumerfüllung suchen. Anzunehmen, dass dies Bestreben vom Metallatom ausgeht, wie es Werner thut, ist nicht unbedingt nothwendig, aber wohl am meisten einleuchtend. Dass gerade vier oder sechs Gruppen am leichtesten bei irgend welcher Zusammenlagerung eine solche gleichmässige Raumerfüllung ermöglichen werden, ist ohne Weiteres auf Grund der allgemeinen Anschauungen klar, doch sollen die Consequenzen dieser Vorstellungen hier nicht verfolgt werden.

Das Werthvolle liegt vorläufig in der Möglichkeit, verschiedene Klassen von Verbindungen durch eine empirische, für das betreffende Metall charakteristische Zahl systematisch zusammen zu fassen.