

ÜBER

EINIGE CADMIUM-SALZE.

VON

KARL RITTER von HAUER.

(Aus dem Jännerhefte des Jahrganges 1855 der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe der
kais. Akademie der Wissenschaften [Bd. XV, S. 23] besonders abgedruckt.)

Aus der kaiserlich-königlichen Hof- und Staatsdruckerei zu Wien. 1855.

Über einige Cadmium-Salze.

Von **Karl Ritter v. Hauer.**

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. December 1854.)

Es wurde mir im verflossenen Sommer dieses Jahres die Ehre zu Theil Herrn Professor Rammelsberg, gelegentlich seiner damaligen Anwesenheit in Wien, einige Cadmium-Salze, mit deren Darstellung und Analyse ich seit einiger Zeit beschäftigt war, übergeben zu können. Herr Professor Rammelsberg hat nun einige dieser Salze einer krystallographischen Untersuchung unterzogen und theilte mir gütigst die Resultate derselben mit, wofür ich mir erlaube ihm hier meinen ergebensten Dank abzustatten. Es bot dies Veranlassung zu dem folgenden Aufsätze, in welchem ich seinen krystallographischen Bestimmungen die Analyse dieser, so wie einiger anderen Cadmium-Verbindungen angeschlossen habe.

Zur Darstellung der Salze diente kohlen-saures Cadmiumoxyd, erhalten aus dem im Handel vorkommenden metallischen Cadmium, durch Auflösen desselben in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure — da die Lösung in ersterer nur sehr langsam erfolgt —, Eindampfen zur Krystallisation, und Fällen des durch

Umkrystallisiren gereinigten schwefelsauren Salzes aus seiner wässerigen Lösung, mit kohlsaurem Ammoniak.

Bei den Analysen wurde die Fällung des Cadmiumoxydes durch Kalihydrat bewerkstelligt, weil durch dieses eine schnellere und nicht minder genaue Bestimmung als mittelst des gewöhnlich hierzu in Anwendung gebrachten kohlsauren Kalis erzielt wird. Bekanntlich wird Cadmiumoxyd in Berührung mit Kohle beim Glühen sehr leicht reducirt, und dann verflüchtigt, was beträchtliche Verluste in der Analyse herbeiführt, wenn der erhaltene Niederschlag nicht sorgfältig vom Filter getrennt und für sich geglüht wird. Der durch kohlsaures Kali bewirkte Niederschlag von kohlsaurem Cadmiumoxyd ist aber so fein, dass er die Poren des Papiers erfüllt, und haftet auch so stark daran, dass er häufig nicht vollständig davon zu trennen ist. Ferner braucht es längere Zeit, bis sich dieser Niederschlag zu Boden setzt, und durchdringt selbst dann noch leicht das Filter beim Auswaschen. Fällt man mittelst Ätzkali, so bildet der erhaltene Niederschlag von Cadmiumoxydhydrat beim Trocknen eine cohärente Masse, ähnlich dem Thonerdehydrat, welche sehr leicht vollständig vom Filter zu trennen ist. Der erhaltene Niederschlag kann unmittelbar nach der Fällung abfiltrirt, und mit heissem Wasser gewaschen werden. Wiewohl nämlich die Flüssigkeit nach der Fällung trübe erscheint, läuft das Filtrat doch vollkommen rein ab, und durch Waschen mit reinem Wasser ist der Niederschlag bald von dem anhängenden Kali befreit, da dieses demselben weit weniger anhaftet, als den Oxyden des Eisens und des Kupfers. Die Fällung ist endlich eine gleich vollständige, wie durch kohlsaures Kali, wie die folgenden Versuche zeigen:

1·705 Gramm Cadmiumoxyd in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Kalihydrat gefällt, gaben 1·699 Gramm = 99·648 Procent.

3·539 Gramm Cadmiumoxyd in Salpetersäure gelöst, gaben durch Kalihydrat gefällt 3·536 Gramm = 99·915 Procent.

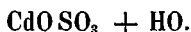
In beiden Fällen geschah die Filtration unmittelbar nach der Fällung.

I. Schwefelsaures Cadmiumoxyd.

a) Mit einem Atom Wasser.

Durch Lösen von Cadmium oder Cadmiumoxyd in ziemlich überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und Concentriren der Lösung

bei der Siedhitze, erhält man ein in warzenförmigen Krystallen anschliessendes Salz. Das Salz krystallisirt unmittelbar beim Erkalten der Lösung und entspricht seiner Zusammensetzung nach dem von Kühn¹⁾ erhaltenen schwefelsauren Cadmiumoxyd mit einem Atom Wasser nach der Formel:



Da die Lösung des metallischen Cadmium in Schwefelsäure, auch in der Wärme nur langsam erfolgt, so ist es vorthailhaft zur rascheren Oxydierung öfter etwas Salpetersäure zuzusetzen. In gleicher Weise wird dieses Salz erhalten, wenn man zu einer in der Siedhitze gesättigten Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd concentrirte Schwefelsäure hinzufügt, worauf dasselbe alsogleich als ein feines Krystallpulver gefällt wird, und durch Pressen zwischen Fliesspapier, fast vollständig von der anhängenden Schwefelsäure befreit werden kann. Die nach diesen verschiedenen Darstellungsweisen erhaltenen Salze gaben folgende Resultate in der Analyse:

1.004 Gramm gaben 1.038 Gramm schwefelsauren Baryt
= 35.45 Procente Schwefelsäure.

1.005 Gramm gaben 1.037 Gramm schwefelsauren Baryt
= 35.42 Procente Schwefelsäure.

	Berechnet:		Gefunden:	
1 Atom CdO	64	56.63	56.70	56.56
1 „ SO ₃	40	35.39	35.45	35.54
1 „ HO	9	7.97	7.85	7.90
CdO . SO ₃ + HO	113	99.99	100.00	100.00.

An der Luft verwittert das Salz nicht. Bei 100° C. wurden in zwei Versuchen die obigen 7.85 und 7.90 Procente Verlust erhalten; es verliert also bei dieser Temperatur sein Krystallwasser vollständig und hinterlässt trockenes, schwefelsaures Cadmiumoxyd. Beim Glühen verliert es Schwefelsäure und es erübrigt halbschwefelsaures Cadmiumoxyd.

b) Mit 8 Atomen Wasser auf 3 Atome schwefelsaures Oxyd.

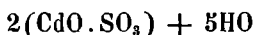
Bekanntlich beschrieb Stromayer²⁾ ein Hydrat des schwefelsauren Cadmiumoxydes mit 4 Atomen Wasser (CdO . SO₃ + 4HO

¹⁾ Gmelin's Handbuch der Chemie. 5. Aufl., III. Bd., S. 56.

²⁾ Schweigger's Journal. 22. Bd., S. 362.

mit 25·71 Procenten Wasser) als ein Salz, welches grosse, durchsichtige, gerade, rechtwinkelige Säulen bildet, die denen des Zinkvitriols sehr ähnlich sind. Es verwittert seiner Angabe nach an der Luft, während es nach Meissner ¹⁾ luftbeständig ist.

Ich erhielt durch freiwilliges Verdunsten einer gesättigten Lösung sehr wohl ausgebildete grosse Krystalle, welche nach Art der Entstehung und bezüglich ihrer Form, das von Stromayer beschriebene Salz zu sein schienen. Allein die Analyse ergab einen weit geringeren Gehalt an Wasser, als die von Stromayer aufgestellte Formel erfordert. Ich fand im Durchschnitt 18 bis 19 Procente Wasser, und glaubte daher dieses Salz mit dem von Heinrich Rose ²⁾ beschriebenen Hydrate, welches Weber ³⁾ analysirt hat und nach der Formel:



zusammengesetzt fand, identificiren zu sollen. Heinrich Rose gibt aber an, dass dieses Salz aus heissen Lösungen anschießt, und dass es scheinbar reguläre sechsseitige Pyramiden mit abgestumpften Ecken bilde und sein Wasser bei 100° fast vollständig verliere; ferner verlangt die angeführte Formel 17·79 Procente Wasser. Alle diese Eigenschaften zeigten daher keine genügende Übereinstimmung, namentlich die angedeutete wahrscheinliche Krystallgestalt. Es konnte somit vorzüglich nur durch eine genaue krystallographische Untersuchung entschieden werden, mit welchem der beiden angeführten Salze die fraglichen Krystalle in Übereinstimmung zu bringen, oder ob sie ein bisher noch nicht dargestelltes Hydrat von schwefelsaurem Cadmiumoxyd seien. Ich übersendete daher an Herrn Prof. Rammelsberg einige dieser Krystalle und er theilte mir mit, dass ihre Form genau mit dem von Stromayer dargestellten Salze übereinstimme, und verwies mich zum Vergleiche auf sein mittlerweile erschienenenes Werk über krystallographische Chemie, in welchem sich eine von ihm ausgeführte Messung dieses Salzes mit den Projectionen angeführt befindet ⁴⁾.

¹⁾ Gilbert's Journal. 59. Bd., S. 99.

²⁾ Gmelin's Handbuch der Chemie. 5. Aufl., 3. Bd., S. 36.

³⁾ Poggendorff's Annalen. 85. Bd., S. 305.

⁴⁾ Handbuch der krystallographischen Chemie von C. F. Rammelsberg. Berlin 1855, S. 104.

Die Krystalle des von mir dargestellten Salzes zeigen von den, in dem genannten Werke gegebenen Combinationen nach einer mir von Herrn von Zepharovich freundlichst gemachten Mittheilung, folgende Gestalten mit den übereinstimmenden Winkeln:

$$c = c : \infty a : \infty b$$

$$o' = a : b : c$$

$$p = a : b : \infty c$$

$$q^2 = b : 2c : \infty a$$

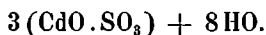
$$b = b : \infty a : \infty c.$$

Die Krystalle nach der Axe a verlängert, sind mit vorherrschenden Flächen c ausgebildet, die Flächen b an den meisten nur angedeutet.

Die Analyse des Salzes gab folgende Resultate:

1. 1.005 Gramm erlitten durch schwaches Glühen einen Gewichtsverlust von 0.190 Gramm = 18.90 Procente Wasser.
1.204 Gramm gaben 0.599 Gramm = 49.75 Procente Cadmiumoxyd.
2. 1.643 Gramm erlitten beim Erhitzen einen Verlust von 0.313 Gramm = 19.05 Procente Wasser, und gaben 1.498 Gramm schwefelsauren Baryt = 31.27 Procente Schwefelsäure.
3. 1.951 Gramm verloren durch Erhitzen 0.368 Gramm = 18.86 Procente Wasser und gaben 0.960 Gramm = 49.20 Procente Cadmiumoxyd.

Aus diesen Analysen, welche eine hinlänglich genaue Übereinstimmung zeigen, geht unzweifelhaft hervor, dass diesem Salze nicht die von Stromayer angegebene Formel zukommt, sondern die erhaltenen Werthe führen zu der Formel:



		Berechnet:		Gefunden:		
				I.	II.	III.
3	Atome CdO	192	50.00	49.75	49.68	49.20
3	„ SO ₃	120	31.25	31.35	31.27	31.94
8	„ HO	72	18.75	18.90	19.05	18.86
<hr/>		<hr/>		<hr/>		
3(CdO · SO ₃) + 8HO		384	100.00	100.00	100.00	100.00.

Diese Verbindung ist vollkommen luftbeständig, und erweist auch hierin einen Unterschied der von Stromayer angegebenen Eigenschaften. Ich besitze Krystalle, welche seit Monaten aufbewahrt keine Veränderung zeigen; eine Analyse solcher gab die gleiche Menge Wasser wie in den frischen Krystallen gefunden wurde. Bei 100° C. verliert es 11·78 — 11·84 Procente, also nahe 3 Atome Wasser, und ist dann vollkommen undurchsichtig. Bei schwachem Glühen wird der Rest des Wassers ohne Verlust von Schwefelsäure ausgetrieben; bei stärkerem Glühen entweicht die Hälfte der Schwefelsäure und es erübrigt halbschwefelsaures Oxyd. In sehr anhaltender Glühhitze endlich entweicht noch ein Theil der übrigen Schwefelsäure, die Masse schmilzt theilweise, und erscheint braun von entstandenem säurefreien Oxyd.

Die gesättigte wässrige Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd siedet bei 102° C.

In einem Theile Wasser lösen sich 0·59 Theile wasserfreies, schwefelsaures Cadmiumoxyd bei 23° C. Die Löslichkeit in heissem Wasser ist nicht viel beträchtlicher.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd löst sich in concentrirtem Ammoniak in grosser Menge unter Wärmeentwicklung auf. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser entsteht eine theilweise Fällung von Cadmiumoxydhydrat. Die Lösung des schwefelsauren Oxydes in Ammoniak wird durch kohlenaures Ammoniak nicht sogleich gefällt, beim Erwärmen jedoch alsogleich. Wird die Lösung in Ätznatron abgedampft, so überzieht sich die Flüssigkeit mit einer Haut und es setzt sich eine nicht-krystallisirende Masse ab, die sich in Wasser wenig löst. Dasselbe geschieht beim freiwilligen Verdunsten der Lösung, nur nach längerer Zeit. Eine kalt gesättigte Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd wird durch Alkohol nicht gefällt. Es setzt sich am Boden des Gefässes eine dicke, ölartige Flüssigkeit ab, während die überstehende Flüssigkeit anfangs trübe erscheint; doch klärt sie sich bald, und es bilden sich nach einiger Zeit am Boden des Gefässes ziemlich grosse Krystalle. Auch von diesen Krystallen hatte ich einige an Herrn Prof. Rammelsberg übergeben. Da dieselben aber zumeist keine spiegelnden Krystallflächen haben, so gestatteten sie nicht eine Messung auszuführen; doch theilte mir derselbe mit, dass sie dieselbe Form wie das oben angeführte Hydrat mit 8 Atomen

Wasser zu haben scheinen. Die Analyse ergab auch in der That dieselbe Zusammensetzung :

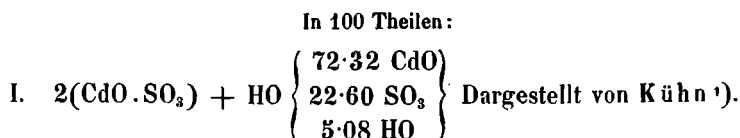
1. 1·660 Gramm gaben beim Erhitzen einen Gewichtsverlust von 0·312 Gramm = 18·78 Procente Wasser.
1·541 Gramm gaben 1·416 Gramm schwefelsauren Baryt = 31·52 Procente Schwefelsäure.
2. 1·186 Gramm gaben 1·088 Gramm schwefelsauren Baryt = 31·45 Procente Schwefelsäure.
1·048 Gramm gaben 0·522 Gramm = 49·80 Procente Cadmiumoxyd.

Hieraus geht die obige Formel hervor; denn stellt man diese Resultate der Analyse mit den berechneten procentischen Mengen zusammen, so ergibt sich :

		Berechnet:		Gefunden:	
				I.	II.
3	Atome CdO	192	50·00	49·70	49·80
3	„ SO ₃	120	31·25	31·52	31·45
8	„ HO	72	18·75	18·78	18·75
$3(\text{CdO} \cdot \text{SO}_3) + 8\text{HO}$		384	100·00	100·00	100·00.

Eine Reihe von Versuchen verschiedener Darstellungsmethoden, welche ich anstellte, macht es sehr wahrscheinlich, dass überhaupt ein Hydrat des schwefelsauren Cadmiumoxydes mit 4 Atomen Wasser nicht existirt. Aus kalten und heißen Lösungen, aus neutralen, wie aus solchen, welche etwas überschüssige Säure enthielten, und endlich auch aus solchen, welche mit Alkohol überschichtet werden, wie eben gezeigt wurde, erhielt ich nie ein Salz, dessen Zusammensetzung einer solchen Formel entsprochen hätte.

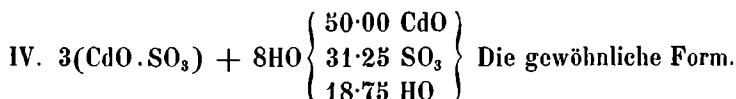
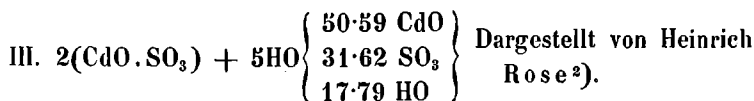
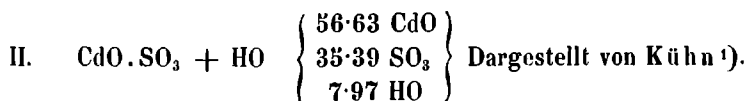
Die bis nun bekannten Hydrate des schwefelsauren Cadmiumoxydes wären daher folgende:



¹⁾ Schweigger's Journal. 60. Bd., S. 344.

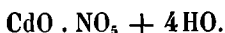
(Hauer.)

In 100 Theilen :



II. Salpetersaures Cadmiumoxyd.

Erhalten durch Eindampfen und Erkaltenlassen einer Lösung von kohlenurem Cadmiumoxyd in verdünnter Salpetersäure. Da das Salz sehr leicht löslich ist, so erfolgt die Krystallisation erst bei starker Concentration der Flüssigkeit. Es krystallisirt, wie Stromayer angibt, in strahlig vereinigten Säulen und Nadeln. Ich fand übereinstimmend mit der Beobachtung von Meissner, dass dasselbe an der Luft zerfliesst. Bei 100° C. schmilzt es in seinem Krystallwasser. Die Zusammensetzung ergab sich in gleicher Weise, wie nach der Analyse von Stromayer nach der Formel:



1.839 Gramm gaben nämlich 0.750 Gramm = 40.78 Procente Cadmiumoxyd.

	Berechnet:		Gefunden:	
			Stromayer.	Hauer.
1 Atom CdO	64	41.56	42.15	40.78
1 „ NO ₅	54	35.07	35.78	34.41
4 „ HO	36	23.37	22.07	24.81
<u>CdO · NO₅ + 4HO</u>	<u>154</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00.</u>

Die Analyse bezieht sich auf den lufttrockenen Zustand des Salzes. Beim Glühen desselben entweicht Wasser und Salpetersäure und es

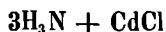
¹⁾ Gmelin's Handbuch der Chemie. 5. Aufl., 3. Bd., S. 56.

²⁾ Poggendorff's Annalen. 85. Bd., S. 305.

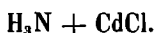
bleibt krystallisirtes Cadmiumoxyd zurück, kleine Oktaeder von blauschwarzer Farbe bildend, wie dies schon Schüler¹⁾ angegeben hat.

III. Chlorcadmium - Ammoniak.

Es ist von Croft gezeigt worden, dass trockenes Chlorcadmium nahe 3 Atome (53·56 Procente) Ammoniakgas absorhirt. Die hierdurch entstehende Verbindung von der Form:



verliert aber an der Luft Ammoniak bis sie geruchlos geworden ist. Der Verlust an Ammoniak hierbei beträgt 2 Atome und es bleibt somit eine Verbindung von der Form:



Eine, mit dieser letzteren gleiche Verbindung, die also auch nur ein Atom Ammoniak enthält, erhält man nach Croft²⁾ durch Auflösen von Chlorcadmium in erhitzter Ammoniakflüssigkeit und Erkaltenlassen, wobei dieselbe sich in krystallinischen Körnern absetzt. Er erhielt nämlich durch Erhitzen einen Gewichtsverlust von 16·63 Procenten (H_3N).

Schüler³⁾ erhielt durch Versetzen einer Auflösung von Chlorcadmium in Ammoniak mit Salzsäure ein feines Krystallpulver, welches er nach der Formel $3\text{H}_3\text{N} + \text{CdCl}$ zusammengesetzt fand, und gibt an, es sei dieses dasselbe Salz, welches man durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung von Chlorcadmium in Ammoniak erhalte. Allein ich habe bei diesem Verfahren ein Salz mit nur einem Atom Ammoniak erhalten, also dasselbe, welches Croft beschreibt, ein Beweis, dass diese Verbindung eben so schnell 2 Atome Ammoniak wieder verliert, wie jene, welche durch Überleiten von Ammoniakgas über Chlorcadmium entsteht. Dieser Verlust an Ammoniak muss schon während dem Trocknen stattfinden. Behufs der Analyse wurde das Salz zwischen Fliesspapier getrocknet.

Analyse: 0·686 Gramm in verdünnter Salpetersäure gelöst gaben 0·896 Gramm Chlorsilber = 32·21 Procente Chlor.

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie. 87. Bd., S. 43.

²⁾ Philosophical Magaz. by Brewster, Taylor and Phillips. 21. vol. p. 255.

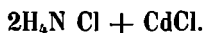
³⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie. 87. Bd., S. 43.

0.852 Gramm gaben 0.503 Gramm Cadmiumoxyd = 51.64 Procente Cadmium.

		Berechnet:		Gefunden:
1	Atom	H ₃ N	17 15.68	16.15
1	"	Cd	56 51.66	51.64
1	"	Cl	35.4 32.65	32.21
H ₃ N + CdCl		108.4	99.99	100.00.

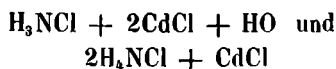
Wendet man zur Darstellung dieser Verbindung nach dem Verfahren von Croft erhitzte Ammoniakflüssigkeit an, so mengt sich beim Erkalten demselben etwas niederfallendes Oxydhydrat bei, es ist daher besser in der Kälte eine wässrige Lösung von Chlorcadmium so lange mit Ammoniak zu versetzen, bis der anfangs gebildete Niederschlag wieder aufgelöst ist, und dann freiwillig verdunsten zu lassen, wobei es sich in Krystallrinden absetzt. Es ist fast unlöslich in Wasser.

Behandelt man kohleensaures Cadmiumoxyd, reines Oxyd oder Oxydhydrat mit wässrigem Salmiak, so lösen sich in demselben beträchtliche Mengen, indem Ammoniak entweicht. Die filtrirte Lösung liefert beim Abdampfen krystallinische Rinden, welche indessen einen sehr verschiedenen Gehalt an Chlorcadmium neben Salmiak erweisen, je nach der Dauer der Einwirkung der letzteren. Wird eine der obigen Verbindungen aber lange mit Salmiak gekocht, dann filtrirt und erkalten gelassen, so setzt sich krystallisirtes Chlorcadmiumammonium ab, und zwar das wasserfreie Salz von der Formel:



IV. Chlorcadmium - Kalium.

Ich habe bereits in einem früheren Aufsätze die Analysen der Salze aufgeführt, welche Chlorcadmium mit Salmiak bildet, und habe nachgewiesen, dass diese beiden zuerst von Croft dargestellten Salze nicht zu je einem Atom der sie bildenden Verbindungen, sondern nach den Formeln:



zusammengesetzt sind.

Nach der gleichen Form zusammengesetzte Salze erhält man, wenn man Chlorammonium durch Chlorkalium substituirt.

a) Mit einem Atom Wasser.

Vermischt man die wässerigen Lösungen von Chlorkalium und Chlorcadmium zu je einem Atom der gelösten Salze, so liefert das Gemische sowohl beim freiwilligen Verdunsten, als beim rascheren Abdampfen ein, in seidenglänzenden feinen Nadeln krystallisirendes Salz. Die Zusammensetzung dieser meist büschelförmig gruppirten Krystalle entspricht der Formel:



Das Salz entsteht aber auch bei Gegenwart eines grossen Überschusses von Chlorkalium. Selbst wenn man zwei Atome Chlorkalium auf ein Atom Chlorcadmium mengt, erhält man nicht unmittelbar das weiter unten beschriebene Salz, dessen Zusammensetzung dieser Mischung entspricht.

A n a l y s e: 0·956 Gramm gaben 1·520 Gramm Chlorsilber = 39·24 Procente Chlor.

0·514 Gramm gaben 0·250 Gramm Cadmiumoxyd = 42·55 Procente Cadmium.

Beim Erhitzen des Salzes bei 100° C. wurde ein Gewichtsverlust von 4·28 Procenten erhalten.

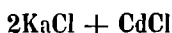
	Berechnet:		Gefunden:	
1 Atom Ka	39·2	14·71	13·93	
2 „ Cd	112	42·04	42·55	
3 „ Cl	106·2	39·86	39·24	
1 „ HO	9	3·37	4·58	
$\text{KaCl} + 2\text{CdCl} + \text{HO}$	266·4	99·98	100·00.	

Die Analyse bezieht sich auf den lufttrockenen Zustand.

Das Salz ist sehr leicht löslich, es verliert beim Trocknen über Schwefelsäure theilweise, bei 100° C. vollständig sein Krystallwasser, und ist in beiden Fällen undurchsichtig. Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ist es unveränderlich. Es schmilzt bei stärkerem Erhitzen leicht, verliert aber hierbei auch einen Theil des Chlors und ist dann in Wasser nicht mehr vollständig löslich. In Wasser gelöst, krystallisirt es wieder unverändert aus der Lösung.

b) Wasserfreies Salz.

Nach Entfernung des angeführten Salzes *a*) aus der Mutterlauge gibt dieselbe beim weitem freiwilligen Verdunsten grosse wasserhelle Krystalle, dem salpetersauren Natron ähnlich, deren Zusammensetzung der Formel:



entspricht. Es zeichnet sich dieses Salz durch seine hohe Krystallisationsfähigkeit aus; während das entsprechende Salmiakdoppelsalz zumeist in treppenförmig zusammengewachsenen, trüben Krystallgruppen erhalten wird, schießt das Kalisalz leicht in nach allen Seiten vollkommen ausgebildeten, durchsichtigen Krystallen mit lebhaft glänzenden Flächen an.

Diese Verbindung kann unmittelbar nur erhalten werden, wenn man ein wässriges Gemische von wenigstens 3 Atomen Chlorkalium auf ein Atom Chlorcadmium der Krystallisation überlässt.

A n a l y s e: 0·718 Gramm gaben 1·269 Gramm Chlorsilber = 43·62 Procente Chlor.

1·145 Gramm gaben 0·310 Gramm Cadmiumoxyd = 23·66 Procente Cadmium.

	Berechnet:			Gefunden:
2 Atome Ka	78·4	32·58		32·72
1 „ Cd	56	23·28		23·66
3 „ Cl	106·2	44·14		43·62
$2\text{KaCl} + \text{CdCl}$	240·6	100·00		100·00.

In Wasser ist dieses Salz etwas weniger löslich als das frühere. Lässt man die wässrige Lösung freiwillig verdunsten, so schießt aus der Lösung anfangs abermals das Salz *a*) an. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es, und verhält sich hierbei wie das früher angeführte Chlorkaliumsalz. An der Luft ist es unveränderlich. Die beiden Salze $2\text{H}_2\text{NCl} + \text{CdCl}$ und $2\text{KaCl} + \text{CdCl}$, welche isomorph sind, hat Herr Professor Rammelsberg gemessen und folgende Resultate erhalten:

Regulär. Granatoeder $a : a : \infty a$, meist rhomboederähnlich, durch Verkürzung nach einer rhomboedriscen Axe. Die Winkel-

Fig. 1.

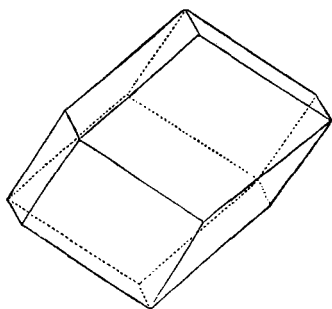
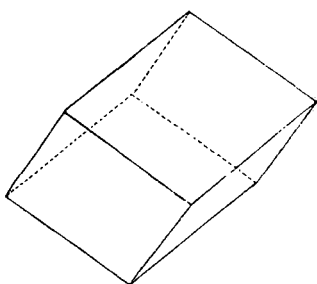


Fig. 2.



messungen gaben für sämtliche Kanten Werthe von 120 und 60 Grade mit geringen Abweichungen.

V. Chlorcadmium-Natrium.

Eine in der Wärme concentrirte Auflösung, welche Chlorcadmium und Chlornatrium zu gleichen Atomen enthält, setzt binnen kurzer Zeit dieses Doppelsalz ab, welches aus kleinen, trüben, warzenförmigen Krystallen, die ihrer Form nach nicht weiter erkennbar sind, besteht, und deren Zusammensetzung sich in Übereinstimmung mit der Angabe von Croft nach der Formel:



ergab.

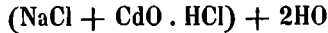
Analyse: 0.742 Gramm Substanz gaben 1.183 Gramm Chlorsilber = 39.35 Procente Chlor.

0.997 Gramm gaben 0.350 Gramm Cadmiumoxyd = 30.72 Procente Cadmium.

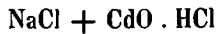
	Berechnet:			Gefunden:
1 Atom Na	23.2	13.11	13.06	
1 „ Cd	56	31.63	30.72	
2 „ Cl	70.8	40.00	39.35	
3 „ HO	27	15.25	16.87	
<hr/> NaCl + CdCl + 3HO	<hr/> 177.0	<hr/> 99.99	<hr/> 100.00.	

Die Analyse bezieht sich auf den lufttrockenen Zustand des Salzes. Bei 100° C. getrocknet, verliert es 12.30 Procente, das ist 2 Atome Wasser; das dritte Atom wird erst zwischen 150° und 160° C. ausgetrieben. Dieses Verhalten deutet wohl also darauf hin

dass das Salz 2 Atome Krystallwasser und ein Atom Constitutions-Wasser hat, welches letztere hartnäckiger zurückgehalten wird. Es lässt sich sonach das Salz genauer als eine gewässerte Verbindung von Chlornatrium mit salzsaurem Cadmiumoxyd betrachten, deren Formel:



wäre, wonach das bei 100° C. getrocknete Salz nach Verlust des Krystallwassers die Formel:



hat.

Beim Glühen schmilzt es und verhält sich wie die Kaliumsalze. An der Luft ist es unveränderlich.

VI. Chlorcadmium-Baryum.

Vermischt man die wässerigen Lösungen von Chlorbaryum und Chlorcadmium, und lässt die Lösung freiwillig verdunsten, so schießt bei einem Überschusse von Chlorbaryum zuerst ein, in kleinen Krystallen auftretendes, schwer in Wasser lösliches Salz an, welches nebst Chlorbaryum unbestimmte Mengen von Chlorcadmium zu enthalten scheint. Nach Entfernung dieser aus der Mutterlauge gibt dieselbe grosse, wohlausgebildete Krystalle, die, wenn sie klein sind, mitunter durchsichtig erscheinen, beim ferneren Anwachsen jedoch nicht mehr durchscheinend sind, während aber die Krystallflächen einen lebhaften Glanz zeigen. Durch Einlegen in gesättigte, frische Laugen lassen sich diese Krystalle zu einer Länge von mehr als einem Zoll binnen wenigen Wochen aufziehen. Durch Vermischen der Lösungen der beiden Verbindungen zu gleichen Atomen wird das Salz unmittelbar erhalten. Es entsteht in gleicher Weise beim freiwilligen Verdunstenlassen, wie beim Abdampfen in der Wärme. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



Analys e: 1·384 Gramm Substanz gaben 0·697 Gramm schwefelsauren Baryt = 29·62 Procente Baryum.

1·146 Gramm gaben 1·419 Gramm Chlorsilber = 30·56 Procente Chlor.

		Berechnet:		Gefunden:
1	Atom Ba	68·6	29·64	29·62
1	„ Cd	56	24·20	24·17
2	„ Cl	70·8	30·59	30·56
4	„ HO	36	15·56	15·65
<hr/> BaCl + CdCl + 4HO		231·4	99·99	100·00.

Das Salz ist vollkommen luftbeständig, es löst sich leicht in Wasser und krystallisirt unverändert aus der Lösung. Die obige Analyse bezieht sich auf den lufttrockenen Zustand. Beim Trocknen bei 100° C. verliert es 8·82 Procente, also 2 Atome Wasser; die beiden anderen Atome werden erst bei 160° C. ausgetrieben. Es hat dann ein porzellanartiges Ansehen. Diesem Verhalten des Wassers gemäss dürfte sich die Zusammensetzung des Salzes genauer durch die Formel:



ausdrücken lassen, da sie geeignet ist, die Rolle, welche das Wasser in der Verbindung spielt, ersichtlicher zu machen; das ist eine einfache Verbindung der beiden für sich bekannten Hydrate von salzsaurem Baryt und salzsaurem Cadmiumoxyd. Sonach ist die Zusammensetzung des bei 100° C. getrockneten Salzes, wobei es sein Krystallisationswasser verliert:



und die des bei 160° C. getrockneten, nach Verlust des Constitutionswassers:



Beim Glühen schmilzt es nach Verlust des Wassers zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten nicht krystallinisch erscheint, und ein schmelzartiges Aussehen zeigt. Die geschmolzene Masse ist in Wasser nicht mehr vollständig löslich, hat also wohl auch einen Theil des Chlors verloren. Dieses bezüglich der Reinheit seiner Formen ausgezeichnet schöne Salz hat Herr Prof. Rammelsberg krystallographisch untersucht und folgende Resultate erhalten:

Zwei- und eingliedrig: $a : b : c = 0.8405 : 1 : 0.5128$,
 $0 = 75^{\circ} 45'$

Fig. 3.

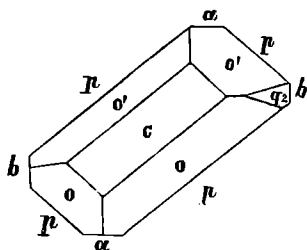
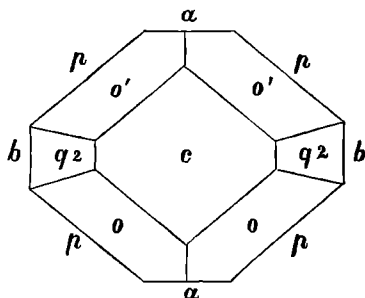


Fig. 4.



$$0 = a : b : c$$

$$0' = a' : b : c$$

$$p = a : b : \infty c$$

$$q^2 = b : 2c : \infty a,$$

$$a = a : \infty b : \infty c,$$

$$b = b : \infty a : \infty c,$$

$$c = c : \infty a : \infty b.$$

Die Beobachtungs-Elemente für die Rechnung sind

$$p : a = 140^{\circ} 50'$$

$$p : c = 101^{\circ} 0'$$

$$0' : c = 137^{\circ} 40'$$

Anmerkung: Die beigelegten Zeichnungen hat Herr Victor Ritter von Zepharovich auf mein Ersuchen gefälligst ausgeführt. Sie sind nach den gegebenen Dimensionen als Projectionen auf die Basisfläche, parallel C entworfen.

VII. Bromcadmium - Kallium.

a) Mit einem Atom Wasser.

Bromcadmium und Bromkalium geben in ihren wässerigen Lösungen zu gleichen Atomen gemengt zwei Doppelsalze, welche mit den entsprechenden Chlorverbindungen in Form und Zusammensetzung identisch sind. Es krystallisirt nämlich zuerst ein, seidenglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln bildendes Salz, dessen Zusammensetzung zu der Formel:



führt. Das Salz ist luftbeständig, doch verwittert es gleich der entsprechenden Chlorverbindung bei etwas höherer, als der gewöhnlichen Zimmertemperatur.

A n a l y s e: 0·737 Gramm gaben 1·030 Gramm Bromsilber = 59·47 Procente Brom.

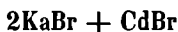
0·864 Gramm gaben 0·280 Gramm Cadmiumoxyd = 28·35 Procente Cadmium.

Die Analyse ist auf den lufttrockenen Zustand des Salzes bezogen

		Berechnet:		Gefunden:
1	Atom Ka	39·2	9·79	9·40
2	" Cd	112	27·98	28·35
3	" Br	240	59·97	59·47
1	" HO	9	2·25	1·88
<hr/>				
KaBr + 2CdBr + HO		400·2	99·99	100·00.

b) Wasserfreies Salz.

Erhalten beim weiteren freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge des früheren Salzes. Es ist nach der Formel:



zusammengesetzt, und stimmt auch in allen sonstigen Eigenschaften mit dem angeführten Chlorkaliumsalze derselben Form überein.

A n a l y s e: 1·001 Gramm gaben 1·532 Gramm Bromsilber = 65·03 Procente Brom.

0·869 Gramm Substanz gaben 0·163 Gramm Cadmiumoxyd = 16·41 Procente Cadmium.

		Berechnet:		Gefunden:
2	Atome Ka	78·4	20·94	18·56
1	" Cd	56	14·95	16·41
3	" Br	240	64·10	65·03
<hr/>				
2KaBr + CdBr		374·4	99·99	100·00.

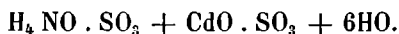
Dem Salze war eine kleine Menge des früheren Salzes *a)* beigemischt. Es hatte sich nämlich gleichzeitig noch eine kleine Menge derselben gebildet, und die Krystalle so überdeckt, dass sie nicht

vollständig davon getrennt werden konnten. Es stimmen daher die Resultate nicht sehr scharf mit der Berechnung, doch lassen sie keinen Zweifel über die wahre Constitution desselben, was auch die mit den oben angeführten Chlorverbindungen: $2\text{H}_4\text{NCl} + \text{CdCl}$ und $2\text{KaCl} + \text{CdCl}$ gleiche Krystallgestalt beweist.

Das Bromcadmium, welches zur Darstellung dieser beiden Salze diente, wurde erhalten durch Zusammenbringen von metallischem Cadmium mit Brom und Wasser. Bei der Destillation von Cadmiumoxyd mit Kohle zur Darstellung des Metalles, erhält man dasselbe ausser den zu grösseren Kugeln vereinigten Mengen, auch in einem sehr fein vertheilten Zustande von grauer Farbe, dem Platinmohr sehr ähnlich. In dieser Form ist das Metall zur Verbindung mit Brom am geeignetsten; die Vereinigung erfolgt binnen sehr kurzer Zeit und unter ziemlicher Wärme-Entwickelung. Da hierdurch, auch bei Gegenwart von viel Wasser nicht unbeträchtliche Mengen des Broms in Dampfform ausgetrieben werden, so ist es am zweckmässigsten die Zusammenbringung der beiden Stoffe in einem Kolben zu bewerkstelligen, denselben zu verschliessen, und bei zu starker Erwärmung in kaltes Wasser zu stellen. Die anfangs rothe Lösung entfärbt sich bald vollständig, da wie angedeutet die Verbindung rasch vor sich geht.

VIII. Schwefelsaures Cadmiumoxyd-Ammoniak.

Dieses zuerst von Mitscherlich dargestellte Salz ist leicht in grossen, wohl ausgebildeten Krystallen zu erhalten, durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung, welche die beiden Salze zu gleichen Atomen enthält. Die Krystalle sind luftbeständig und besitzen einen eigenthümlichen Fettglanz, und fühlen sich auch fettartig an; sie sind nur wenn sie klein sind durchscheinend, während grössere Krystalle stets undurchsichtig werden. Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der allgemeinen Formel der zahlreichen Salze, welche in diese Reihe gehören:



Doch bedarf es einer sehr sorgfältigen Trocknung, um nur diese Menge Wasser zu finden. Unterzieht man grössere Krystalle der Analyse, ohne dieselben in verkleinertem Zustande zu trocknen, so erhält man stets bedeutend mehr Wasser als die obige Formel erfordert, wenn auch die Trocknung durch lange Zeit fortgesetzt wurde,

da sie immer mechanisch Wasser einschliessen, welches sehr hartnäckig zurückgehalten wird.

Analyse: 0·859 Gramm gaben 0·898 Gramm schwefelsauren Baryt = 35·85 Procente Schwefelsäure.

1·000 Gramm gab 0·285 Gramm = 28·50 Procente Cadmiumoxyd.

		Berechnet:		Gefunden:	
1	Atom H ₃ N	17	7·59	7·66	
1	„ CdO	64	28·57	28·50	
2	„ SO ₃	80	35·71	35·85	
7	„ HO	63	28·12	27·99	
<hr/>					
H ₃ NO.SO ₃ + CdO.SO ₃ + 6HO		224	99·99	100·00.	

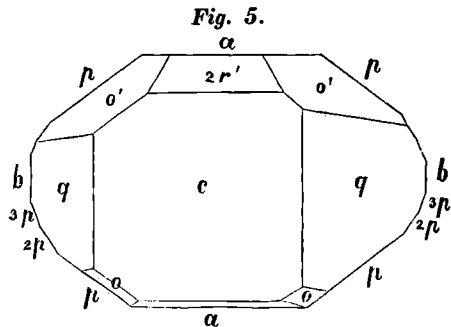
Über Schwefelsäure lässt sich das Salz nicht trocknen, da es hierbei verwittert. Bei 100° C. getrocknet, verliert dasselbe 26·60 Procente, mithin 6 Atome Wasser; das letzte mit Ammoniak verbundene Atom entweicht erst gleichzeitig mit schwefelsaurem Ammoniak, bei höherer Temperatur. Wird das Salz direct einer höheren Temperatur ausgesetzt, so entweicht unter Aufblähen desselben und theilweisem Schmelzen im Krystallwasser, nebst dem Wasser das schwefelsaure Ammoniak vollständig, dann Schwefelsäure und es bleibt halbschwefelsaures Oxyd zurück. Das Salz lässt sich durch Lösen in wenig Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren.

Herr Prof. Rammelsberg hatte die Güte auch dieses Salz zu messen und theilte folgende Resultate mit:

Isomorph mit den Doppelsalzen KaO oder H₃NO . SO₃ + RO . SO₃ + 6HO.

Zwei- und eingliedrig: $a : b : c = 0·74315 : 1 : 0·4945$,
 $0 = 72° 19'$

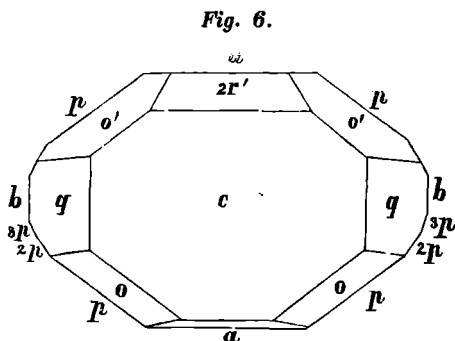
- $0 = a : b : c$
- $0' = a' : b : c$
- $p = a : b : \infty c$
- $2p = 2a : b : \infty c$
- $3p = 3a : b : \infty c$,
- $q = b : c : \infty a$
- $2r' = 2a' : c : \infty b$,



$$\begin{aligned}
 a &= a : \infty b : \infty c \\
 b &= b : \infty a : \infty c \\
 c &= c : \infty a : \infty b,
 \end{aligned}$$

die Beobachtungs - Elemente für die Berechnung sind die Winkel:

$$\begin{aligned}
 p : p \text{ über } a &= 109^\circ 24' \\
 0' : c &= 135^\circ 18' \\
 0' : p &= 120^\circ 21'.
 \end{aligned}$$



Anmerkung. Die beiden Projectionen sind nach der bei den Fig. 3 und 4 angegebenen Methode gleichfalls vom Herrn von Zepharovich gütigst dargestellt.

IX. Schwefelsaures Cadmiumoxyd - Kali.

Das Salz ist schwierig zu erhalten, da vorwiegend das minder leicht lösliche schwefelsaure Kali anschießt. Am besten ist es darzustellen durch Sättigen einer Lösung von zweifach schwefelsaurem Kali mit kohlen-saurem Cadmiumoxyd, hinzufügen von etwas Schwefelsäure und freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung. Durch Concentriren der Lösung in der Wärme und Erkaltenlassen, gelang es nie dasselbe rein zu erhalten. Selbst die schon angeschossenen Krystalle zersetzen sich bei etwas geänderter Temperatur leicht in der Mutterlauge. Grössere Krystalle sind fast gar nicht rein zu erhalten, da sie meistens mit kleinen Krystallen von schwefelsaurem Kali bedeckt werden. Das Salz ist bezüglich seiner Krystallgestalt und Form der Zusammensetzung:



gleich mit dem vorigen. Beim Herausnehmen der Krystalle aus der Mutterlauge zeigen diese lebhaft spiegelnde Flächen, allein binnen sehr kurzer Zeit werden sie trübe; die Verwitterung schreitet so rasch fort, dass es schwierig gelang, das Salz mit seinen vollen 6 Atomen Wasser zur Analyse zu bringen, ohne es nicht, mit anhängender Mutterlauge, derselben zu unterziehen.

Analyse: 1.251 Gramm gaben 1.231 Gramm schwefelsauren Baryt = 33.73 Procente Schwefelsäure.

1·006 Gramm gaben 0·267 Gramm = 26·54 Procente Cadmiumoxyd.

		Berechnet:		Gefunden:
1	Atom KaO	47·2	19·25	20·23
1	" CdO	64	26·10	26·54
2	" .SO ₃	80	32·62	33·73
6	" HO	54	22·02	19·50
<hr/>				
KaO·SO ₃ + CdO·SO ₃ + 6HO		245·2	99·99	100·00.

Hat das Salz nur einige Stunden im geheizten Zimmer gelegen, so findet man nur mehr 5, 4 Atome, und auch noch weniger Wasser.

X. Schwefelsaures Cadmiumoxyd Natron.

Erhalten durch Vermengen der beiden Salze zu gleichen Atomen. Die Krystallisation erfolgt ebenfalls schwierig und erst bei starker Concentration der Lösung. Das Salz bildet kleine, warzenförmige Krystalle ähnlich dem schwefelsauren Cadmiumoxyd mit einem Atom Wasser. Im lufttrockenen Zustande enthält es zwei Atome Wasser und ist also nach der Formel:



zusammengesetzt.

Analyse: 0·745 Gramm gaben 0·902 Gramm schwefelsauren Baryt = 41·57 Procente Schwefelsäure.

0·914 Gramm gaben 0·299 Gramm = 32·71 Procente Cadmiumoxyd.

		Berechnet:		Gefunden:
1	Atom NaO	31	16·06	16·37
1	" CdO	64	33·16	32·71
2	" SO ₃	80	41·45	41·57
2	" HO	18	9·32	9·35
<hr/>				
NaO·SO ₃ + CdO·SO ₃ + 2HO		193	99·99	100·00.

Dieses Salz scheint ebenfalls leichter erhalten zu werden, wenn etwas überschüssige Säure zugegen ist.