

*Die Lichtabsorption des Cadmacetits, der Krystalle des
essigsäuren Cadmiumoxydes.*

Von dem w. M. W. Haidinger.

Welcher Physiker hätte nicht längst als *pium desiderium* an die Möglichkeit eines Krystalles gedacht, der von zwei senkrecht gegen einander polarisirten Lichtströmen den einen hindurch liesse, den andern vollständig absorbirte, der also ähnlich dem althekanntem Turmalin, dem in neuerer Zeit entdeckten Herapathit, abgesehen von der Farbe, oder überhaupt einem gleich von der Natur gegebenen Nichol'schen Prisma gliche!

Wenn auch nicht ganz vollständig, doch sehr nahe, näher wenigstens als irgend ein anderer bekannter Krystall, unter gewissen Verhältnissen in der That selbst ganz vollständig, kommt einem solchen Ideal das kürzlich von Herrn Karl Ritter v. Hauer zuerst dargestellte essigsäure Cadmium, zusammengesetzt nach der Formel $C_4H_3CdO_4 + 3Aq$; indem es ganz farblos ist, und doch nach den drei senkrecht auf einander stehenden Elasticitätsaxen verschiedene Lichtabsorption zeigt, nach einer derselben in bedeutendem Grade.

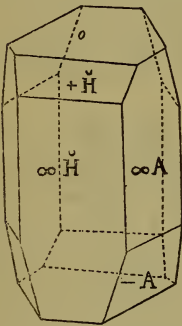
Nichts schien auf den ersten Blick bei diesen wohlgeformten graulichweissen öfters zolllangen und zwei bis drei Linien dicken Krystallen auf besonders merkwürdige optische Verhältnisse hinzuweisen.

Als ich aber wenigstens vorläufig den Charakter der doppelten Strahlenbrechung in zwei Bildern, welche durch ein von der Länge der Krystalle parallelen Flächen gebildetes brechendes Prisma hervorgebracht werden prüfen wollte, war ich sehr überrascht nur ein einziges Bild zu erhalten, welches indessen und zwar nahe in der Richtung der Axe der Krystalle vollkommen polarisirt war. Nur in ganz dünnen Krystallen zeigte sich das zweite, stärker gebrochene Bild deutlich, in den dickeren war es entweder ganz vollständig oder wenigstens bis auf eine ganz schwache Spur absorbirt. Und dies alles bei vollkommener Farblosigkeit, die Absorption der zwei senkrecht auf einander polarisirten Strahlen verschieden, aber doch durch das ganze prismatische Spectrum hindurch gleichförmig stattfindend.

Nun war es höchst einladend, die weitem Verhältnisse zu entwickeln. Zuerst für die Orientirung der Lage die regelmässigen Formen.

Eine spätere genaue Bestimmung den Forschern überlassend, welche mit einem Reflexions-Goniometer zu arbeiten gedenken, wandte ich die, der hochverehrten Classe von mir am 5. October 1854 vorgelegte graphische Methode der Entwicklung und Messung an. Das Ergebniss derselben war so günstig, dass ich wünschen muss, als Empfehlung zur Anwendung derselben, den ganzen Vorgang hier mitzuthemen.

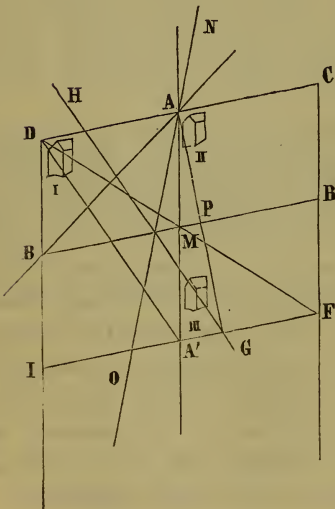
Fig. 1.



Die Symmetrie der Krystalle zeigte so gleich den Charakter des augitischen Krystall-systems. Man musste also die Projection auf der Längsfläche zu entwerfen beginnen, um die Abweichung der Axe und die Winkel der Hemi-domen kennen zu lernen.

In der Stellung I erhielt ich die Linie CD und DI , die verlängert und mit einem Transporteure gemessen Winkel von 100° und 80° einschliessen, daher die Abweichung der Axe $10^\circ = MAP$ Fig. 3 beträgt.

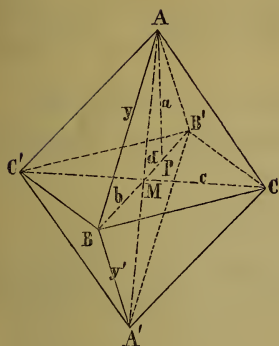
Fig. 2.



In der Stellung II erschien die Projection von $+H$ als Linie AB , der Winkel $ABI = 135^\circ 10'$; der Winkel $BAM = 44^\circ 50'$.

In der dritten Stellung III war GH die Projection der Combinationskante zwischen der vordern Fläche von ∞A und der rückwärtigen Fläche eines Augitoides. Eine Parallellinie durch den Punkt D gezogen traf die Axenlinie AA' in A' genau in der doppelten Entfernung von AM . Da nun $A'F$ die Lage der Combinationskante des Augitoides hat, welches mit parallelen Combinationskanten zwischen der Base 0 und ∞A liegt, so

Fig. 3.



ist DF die Lage der rückwärtigen Axenkante desselben, und das Augitoid selbst unmittelbar entwickelt = $-A$, wenn das vordere Hemidom $+H$ ist.

Eine Stellung IV gab den Winkel von ∞A gegen die anliegende Fläche von $\infty A = 135^\circ 30'$.

Eine Stellung V gab den Winkel an der Axenkante von $-A$, deren Projection in Fig. 2 durch DF ausgedrückt ist = 60° .

Da ich die Messungen nur für annähernde nahm, so begnügte ich mich, in den Ausdrücken für die Axen mit der ersten Decimalstelle. Die Abweichung von 10° hätte das Verhältniss von $a:d = 5.671$ erfordert, wobei ich die logarithmische Entwickelung Kürze halber übergehe; dem Verhältniss von $a = 5.7$ entspricht ein Winkel der Abweichung von $9^\circ 57'$.

Man hat ferner

$$b = a \operatorname{tang} (PAM + MAB) - 1 \\ = 5.7 \times \operatorname{tang} (9^\circ 57' + 44^\circ 50') - 1,$$

daraus folgt $b = 8.075 - 1$. Nimmt man wieder $b = 7$ ohne Decimalstellen, so folgt der Winkel $MAB = 44^\circ 34'$.

Zur Bestimmung von c hat man

$$c = b \cos 9^\circ 57' \times \operatorname{tang} 22^\circ 15'; c \text{ also} = 2.822.$$

Ich nahm 2.8 und hatte also

$$a : b : c : d = 5.7 : 7 : 2.8 : 1;$$

für $c = 2.8$ ist aber der Winkel des Querschnittes statt $22^\circ 15'$ nur $22^\circ 6'$ oder $\infty A = 135^\circ 48'$, und dessen Supplement = $44^\circ 12'$.

Vermittelst der Formel (Handb. d. bestimm. Mineralogie, p. 144)

$$\cos y' = \frac{a^2 (b^2 - c^2) - c^2 (b - d)^2}{a^2 (b^2 + c^2) + c^2 (b - d)^2}$$

fand sich die Axenkante $y' = 59^\circ 39'$.

Diese Axenkante ist um $0^{\circ} 21'$ kleiner als die Messung. Aber es war auch durch die Annahme von $c = 2.8$ statt $= 2.82$, der scharfe Winkel des Querschnittes von ∞A statt $44^{\circ} 30'$ nur $44^{\circ} 12'$, also ebenfalls schärfer.

Der Ausdruck $\frac{2.82}{2.8} \times \text{tang } \frac{59^{\circ} 39'}{2}$ gehört aber zu $\text{tang } 30^{\circ}$.

Man braucht also nur in dem Grundverhältnisse wirklich das gefundene 2.82 für c setzen, also:

$$a : b : c : d = 5.7 : 7 : 2.82 : 1,$$

um in dem Kantenwinkel von 60° einen Controlwinkel zu haben, der bis auf die Minute übereinstimmt. Es sind nach dem eben entwickelten Grundverhältnisse:

die Winkel:	gemessen:	berechnet:
$O : \infty \check{H}$	100°	$99^{\circ} 57'$
$+ \check{H} : \infty \check{H}$	$135^{\circ} 10'$	$135^{\circ} 26'$
∞A an der	Kante	
$\left. \begin{array}{l} \text{scharfen} \\ \text{stumpfen} \end{array} \right\}$		
$- A : - A$ (Kante y')	$60^{\circ} 0'$	$60^{\circ} 0'$

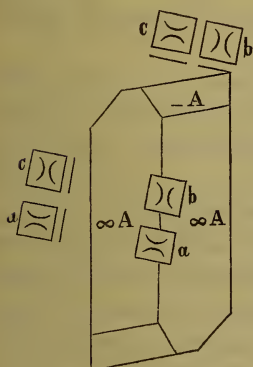
Gewiss will ich nicht dieser grossen Übereinstimmung einen höheren Werth beilegen, als sie wirklich besitzt, wenn die ursprüngliche Schätzung der Winkel keinen Anspruch auf eine entsprechende Genauigkeit machen kann, wie dies auch erst kürzlich Herr Bravais, aus Veranlassung von Untersuchungen schliesst, deren Zweck war zu erforschen, in wie ferne das Auge im Stande sei, den Parallelismus zweier gerader Linien zu beurtheilen. Auch nach Herrn Élie de Beaumont erscheint eine Linie nicht mehr horizontal, wenn sie um $0^{\circ} 10'$ von dem wahren Horizont abweicht¹⁾. Dennoch spricht sie so sehr für die Anwendbarkeit des graphischen Verfahrens der Entwicklung und Messung von Krystallen, vorzüglich wenn die Flächen nicht den höchsten Grad von Vollkommenheit besitzen, dass ich gerne der genaueren Darstellung des Verfahrens einige Zeilen widmen wollte, als Anregung für jüngere Forscher.

Die Lage der Elasticitätsaxen ist, übereinstimmend mit den zahlreichen von Herrn Professor Miller nachgewiesenen Fällen, in

¹⁾ Bericht von Herrn Élie de Beaumont in der Sitzung der *Académie des sciences* in Paris am 19. März 1855. — Moigno, *Cosmos*. 4. Année. 6. Vol. pag. 330.

keiner einfachen Beziehung des Parallelismus zu den Hauptlinien der Krystalle, denn nur eine derselben fällt mit der krystallographischen Queraxe zusammen.

Fig. 4.



Nach den Elasticitätsachsen sind die Bilder der dichroskopischen Loupe in Fig. 4 orientirt, welche die Projection des gewöhnlichen Krystalles auf der Längsfläche oder der Ebene der Abweichung darstellt. Auf Fig. 2 bezogen macht eine der Elasticitätsachsen NO mit der krystallographischen Axe AA' einen Winkel $A'AO$ von etwa 12° und zwar in entgegengesetzter Lage des Perpendikels AP auf die Base O , deren Projection hier CD ist.

Die Helligkeit der Töne der Durchsichtigkeit ist nun folgende:

a mehr absorbirt als b , etwas mehr als c ,	dunkelster	} Ton.
b am wenigsten absorbirt,	hellster	
c mehr absorbirt als b ,	mittlerer	

Man beobachtet die Unterschiede leicht, wenn man die Krystalle in der, in der Figur angedeuteten Stellung durch die dichroskopische Loupe betrachtet, und ist besonders durch den sehr starken Gegensatz der Helligkeit der beiden Bilder a und b in einer gegen die krystallographische Hauptaxe etwas schiefen Stellung überrascht. Bedient man sich statt der dichroskopischen Loupe einfach eines vor das Auge gehaltenen Turmalinplättchens, und betrachtet den, in der Entfernung des deutlichen Sehens dahinter gestellten Krystall, in den beiden durch die Polarisationsrichtung von a und b in Fig. 4 angedeuteten senkrecht auf einander stehenden Lagen, so erscheint der Krystall in der einen vollkommen durchsichtig, in der anderen aber nahe undurchsichtig, und so dunkel grau, dass man an Schwarz erinnert wird, wenn auch bei einer Dicke von nahe vier Linien diese totale Absorption noch nicht erreicht schien.

Da aber die Krystalle zum Theil nur von ziemlich unvollkommenen Flächen begrenzt sind, so stellte ich zur vorläufigen Prüfung der Stärke der Absorption und in Folge derselben, der Reinheit

des polarisirt durchgelassenen Lichtstromes folgenden Versuch an: Auf eine der durch ∞A bezeichneten Krystallflächen klebte ich mit Canadabalsam in Äther gelöst, sehr dickflüssig, eine Glasplatte. Auf die mit derselben den Winkel von $44^{\circ} 30'$ einschliessenden Fläche desselben Prismas, welche also von der vorhergehenden durch die Querfläche ∞H getrennt ist, klebte ich ein Glasprisma von 45° , so dass das Krystallprisma achromatisirt war.

In der Richtung des Strahles konnte man beim Hindurchsehen durch die nahe parallelen Flächen entfernte Gegenstände vollkommen deutlich ausnehmen. Wurde nun eine dichroskopische Loupe in die Sehrichtung gebracht, so verschwand das eine senkrecht auf die Polarisationsrichtung des Salzes polarisirte Bild derselben vollständig, so dass nicht die geringste Spur desselben übrig blieb, gerade als ob man die beiden Bilder durch ein Nichol'sches Prisma betrachtet hätte. Dennoch hatten nur etwa zwei Linien Dicke des Salzes gewirkt, denn die ganze aus dem Krystallprisma und dem Salze bestehende Platte war nicht dicker als vier Linien, und zwei Linien wurden ungefähr von dem achromatisirenden Glasprisma eingenommen.

Ich beschränke mich gegenwärtig auf die vorstehenden Angaben, welche, so viel mir scheint, dazu ganz geeignet sind, die höchste Aufmerksamkeit der Physiker für die in Rede stehenden Krystalle des essigsauen Cadmiumoxydes zu erregen. Vieles fehlt indessen noch zur genaueren Charakterisirung, auf das ich später zurückzukommen hoffe, da Herr v. Hauer bereits eine neue Menge des Salzes zur Krystallbildung angesetzt hat. Heute möchte ich nur noch für dasselbe, und da ich hoffe, dass es zwar nun zum ersten Male, aber später noch sehr oft genannt werden wird, den specifischen Namen Cadmacetit vorschlagen, der übrigens in etimologischer Beziehung für sich selbst spricht.

Namentlich hoffe ich, dass es möglich sein wird, aus den grösseren nun zu erwartenden Krystallen zu Polarisationsversuchen taugliche Platten zu erhalten. Einstweilen dient es als Beispiel der gleichzeitigen Existenz von dreierlei Graden von Absorption nach den drei senkrecht auf einander stehenden Elasticitätsachsen bei vollkommener Farblosigkeit. Es war mir nicht möglich die geringste Abweichung von reinem Weiss oder Grau, überhaupt von „Farblos“ wahrzunehmen.

Zweierlei Grade von Absorption an einaxigen Krystallen bei vollkommener Farblosigkeit, wenn auch von minderer Intensität, hat indessen bereits Herr Dr. Beer, und zwar am Kalkspath erwähnt, indem er an einer Varietät das ordinäre, in der Richtung der Axe polarisirte Bild grau, das extraordinäre, senkrecht auf die Axe polarisirte vollkommen weiss fand ¹⁾).

Die folgenden Angaben über die chemischen Verhältnisse des Cadmacetits verdanke ich dem Darsteller desselben, Herrn k. k. Hauptmann Karl Ritter v. Hauer, dem gegenwärtigen, ausgezeichneten Vorstande des chemischen Laboratoriums der k. k. geologischen Reichsanstalt.

Das Metallderivat der Essigsäure mit Cadmiumoxyd bildet nach einer Angabe von Stromeyer Krystalle, und zwar kleine, sternförmig zusammengehäufte Nadeln. Nach den Angaben von Meissner und John ist es nicht krystallisirbar, sondern bleibt beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung als eine gallertartige Masse zurück ¹⁾).

Eine neuere Arbeit über dieses hiernach in Frage gebliebene Salz existirt nicht.

Wiederholte Versuche führten mich zu dem Resultate, dass beide der obigen Angaben in gewisser Beziehung ihre Richtigkeit haben. Denn erstlich gelang es, die zur Bildung des Salzes in krystallinischer Form günstigen Bedingungen so weit zu erforschen, dass das Erhalten schöner Krystalle nicht mehr vom Zufalle abhängig erschien, wodurch die Existenz dieses Individuums ausser allen Zweifel gestellt ist; andererseits zeigte sich jedoch, dass beim Abdampfen der wässerigen Lösung desselben in der Wärme, besonders wenn keine freie Säure zugegen ist, eine Krystallbildung nicht stattfindet.

Zur Darstellung der Lösung ergab sich als am zweckmässigsten die Anwendung von Cadmiumoxyd, erhalten durch Glühen des kohlen-sauren Oxydes, welches von der Essigsäure, namentlich in der Wärme, leicht aufgesogen wird. Behandelt man unmittelbar kohlen-saures Oxyd mit Essigsäure, so geht die Zersetzung auch wenn die Säure concentrirt ist, sehr flau vor sich; es bildet sich ein voluminöser, schwer zerstörbarer Schaum, welcher die Anwendung sehr grosser Gefässe nothwendig macht, um das Übersteigen zu verhüten

¹⁾ Poggendorff's Annalen, 1831. Bd. 82, S. 429.

und es bedarf bei grösseren Quantitäten tagelanges Digeriren in der Wärme, um die Säure annähernd zu sättigen.

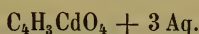
Dampft man die erhaltene Lösung in der Wärme ein, so bekommt dieselbe nach und nach die Consistenz eines dicken Gummi, und trocknet endlich weiter ein, ähnlich der essigsäuren Magnesia, ohne zu krystallisiren. Lässt man jedoch eine bis zur Syrupdicke eingedampfte Lösung möglichst langsam erkalten, und ist die Lösung stark sauer, so erhält man stäts Krystalle. Ein eigentliches weiteres Aufziehen schon erhaltener Krystalle gelang mir bisher nicht; denn legt man solche Krystalle in frische, dem Krystallisationspunkte nahe gebrachte Lösungen, so werden sie von neu sich bildenden Individuen inkrustirt, ohne weiter anzuwachsen. Es müssen daher grosse Krystalle gewissermassen in einem Anschusse erhalten werden. Dies wird dadurch ermöglicht, dass die Löslichkeit des Salzes in der Hitze eine sehr bedeutend höhere ist, als in der Kälte. Es sind sonach drei Hauptbedingungen, welche die Darstellung grosser, gut ausgebildeter Krystalle befördern:

1. Den richtigen Punkt zu treffen, bis zu welchem die freie Säure des Salzes eingedampft werden soll. Hat man zu weit eingedampft, so schiessen beim Erkalten zu viele Krystalle an, die Individuen haben keinen Raum zu ihrer Entwicklung und bilden eine verworrene Masse. Ist hingegen die Lösung vor dem Erkaltenlassen noch zu wenig concentrirt, so bilden sich wohl einige Krystalle, dieselben erreichen aber keine ansehnliche Grösse. Im ersteren Falle fügt man daher etwas Wasser zu, erwärmt neuerdings bis zur Lösung des Ganzen, und lässt erkalten. Im zweiten Falle dampft man etwas weiter ein. Diese Operationen lassen sich mit derselben Quantität beliebig oft wiederholen, und es gelingt daher stäts schöne Krystalle zu erhalten.
2. Ein möglichst langsames Erkaltenlassen, welches im Verlaufe durch Anwendung künstlicher Kältemischungen gesteigert werden kann.
3. Anwendung einer grossen Quantität, denn diese ermöglicht, wie überhaupt bei allen Salzen das Erhalten grösserer Krystalle, und dann erleichtert es ein langsames Erkaltenlassen.

Es gelang mir auf diese Art bereits Säulen von der Länge eines Zolles zu erhalten, indem ein halbes Pfund des Metalles angewendet

wurde. Da ich in diesem Augenblicke eine Lösung von mehreren Pfunden in Arbeit habe, so wie mit einer künstlichen Färbung der Krystalle beschäftigt bin, so müssen weitere Details einem späteren Berichte vorbehalten bleiben.

Die chemische Zusammensetzung des Salzes ergab sich gleich der des essigsauren Zinkoxydes nach der Formel:



für den lufttrockenen Zustand desselben. Da die Essigsäure eine einbasische Säure ist, so schien es vor der Hand genügend nur die Menge des Oxydes zu bestimmen.

1·561 Gramm in Wasser gelöst und mit Kalihydrat gefällt, gaben 0·699 Gramm = 44·78 Procente Cadmiumoxyd.

1·458 Gramm gaben 0·659 Gramm = 45·19 Procente Oxyd.

Dies gibt im Mittel 44·98 Procente Cadmiumoxyd.

Theorie			Versuch
1 Atom CdO	64	45·07	44·98
1 „ C ₄ H ₃ O ₃	51	35·91	35·84
3 „ HO	27	19·01	19·18
<hr/>			
C ₄ H ₃ CdO ₄ + 3 Aq.	142	99·99	100·00

Beim Trocknen über Schwefelsäure verwittert das Salz, an trockener Luft ist es unveränderlich, an feuchter zerfließlich.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1855

Band/Volume: [16](#)

Autor(en)/Author(s): Haidinger, von Wilhelm Karl

Artikel/Article: [Die Lichtabsorption des Cadmacetits, der Krystalle des essigsauen Cadmiumoxydes. 131-139](#)