### SITZUNG VOM 18. MAI 1855.

# Eingesendete Abhandlungen.

Über neue Verbindungen des Chlorcadmiums mit basischen Chlormetallen.

#### Von Karl Ritter von Hauer.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 10. Mai 1855.)

T.

Wir kennen eine grosse Reihe von Chloriden der schweren Metalle, welche mit den Chlorverbindungen von Ammonium und Kalium Doppelsalze bilden. Beschränkter ist die Anzahl derjenigen, welche noch eine Verbindung mit Chlornatrium eingehen.

Eine kleine Anzahl ist endlich bekannt, welche mit Chlorbaryum und den weiteren Chlorverbindungen der elektropositiven Reihe Doppelsalze geben. Diese Chloride, so wie ihre näher untersuchten Doppelverbindungen mit Chlor-Baryum, Strontium, Calcium, Magnium sind folgende:

$2 \text{ BaCl} + \text{SbC}_3 + 5 \text{HO}$
(ähnliche Verbindungen lassen sich nach Pog-
giale mit Strontium, Calcium, Magnium
darstellen)
BaCl + SnCl + 4HO
$BaCl + SnCl_2 + 5HO$
SrCl + SnCl + 4HO
$SrCl + SnCl_2 + 5HO$
$MgCl + SnCl_2 + 5HO$
BaCl + 2HgCl+ 2HO
Chlorquecksilberstrontium (Bonsdorff).

$$\begin{array}{c} \text{CaCl} + 2 \text{HgCl} + 6 \text{HO} \\ \text{CaCl} + 5 \text{HgCl} + 8 \text{HO} \\ \text{MgCl} + \text{HgCl} + 6 \text{HO} \\ \text{MgCl} + 3 \text{HgCl} + 5 \text{HO} \\ \text{MgCl} + 3 \text{HgCl} + 5 \text{HO} \\ \end{array}$$

Auf die von Bequerel auf galvanischem Wege dargestellten Verbindungen ist hier keine Rücksicht genommen, weil sie nicht näher bekannt sind, und jedenfalls einen andern Charakter haben dürften, als die angeführten Salze.

Einfach-Chlorpalladmagnium (Bonsdorff).

Aus dieser übersichtlichen Darstellung geht hervor, dass alle angeführten Chloride die Fähigkeit besitzen, ausser dem Baryumdoppelsalze auch noch weitere Doppelverbindungen einzugehen. Es scheint also das Baryumsalz eine gewisse Grenze zu bilden. Ist dieses nicht darstellbar, so sind mit dem betreffenden Chloride auch keine weiteren Doppelverbindungen, ausser jenen mit den Chlormetallen der Alkalien zu erhalten. Geht hingegen das Chlorid eines Metalles die Doppelverbindung mit Chlorbaryum ein, so vermag es wirklich die Rolle einer Säure zu spielen, und bildet dann natürlich noch weitere Doppelsalze mit ähnlichen Chlormetallen. Dass nicht blos die höheren Chlorstufen der Metalle diese Fähigkeit besitzen, beweist das Zinn, dessen Chlorür solche Verbindungen bildet. Auch die Verbindungen des Palladiums scheinen ähnlicher Natur zu sein.

Da ich nun vor einiger Zeit eine Doppelverbindung des Chlorcadmiums mit Chlorbaryum dargestellt habe ¹), ein Salz welches

<sup>1)</sup> Siehe Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften. Band XV, Seite 36.

sich durch hohe Krystallisationsfähigkeit auszeichnet, so war es interessant zu versuchen, ob Cadmium nicht analog den angeführten Metallen gleichfalls weitere Doppelverbindungen mit basischen Chlormetallen zu bilden fähig sei.

In der That rechtfertigte der Erfolg der angestellten Versuche die ausgesprochene Voraussetzung. Es gelang zahlreiche Doppelsalze des Chlorcadmiums mit den Chlorverbindungen von Strontium, Calcium, Magnium, Mangan etc. darzustellen.

Da das Einfach-Chlorcadmium bis jetzt die einzige bekannte Chlorstufe dieses Metalles ist, so sind diese Salze vor der Hand jenen anzureihen, welche sich in Verbindung mit Zinnchlorür bilden. Doch ist es sehr wahrscheinlich, dass ein Cadmiumchlorür (Halb-chlorcadmium) darstellbar ist, und das jetzige Einfach-Chlorcadmium ähnlich dem Einfach-Chlorquecksilber bereits eine höhere Chlorverbindung repräsentirt. Denn aus der Eingangs gegebenen Zusammenstellung geht hervor, dass das Zinnchlorür die einzige niedrige Chlorverbindung ist, welche derlei Doppelsalze bildet. Es gewinnt dies um so mehr an Wahrscheinlichkeit, da ein Cadmiumoxydul (Suboxyd Cd<sub>2</sub>O) existirt, welches Marchand 1) durch Glühen des oxalsauren Oxydes, unter Abhaltung des Zutrittes der atmosphärischen Luft, erhalten hat.

Für die neuerlichst dargestellten Doppelverbindungen des Chlorcadmiums, so wie eine Anzahl schon früher von mir beschriebener Verbindungen mit den Chlormetallen der Alkalien 2), erscheint im Allgemeinen der Name Chlorcadmiate passend. Denn eben die Existenz dieser beträchtlichen Menge von Salzen beweist, dass das Chlorcadmium vorwiegend den Charakter eines elektronegativen Bestandtheiles repräsentire.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach lassen sich diese Salze in drei wohl unterscheidbare Gruppen sondern, indem das Chlorcadmium basische, neutrale und saure, oder halb-, einfachund zweifachsaure Salze bildet.

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annalen, 38. Band, Seite 145.

Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften, Band XIII, Seite 50 und Band XV, Seite 32.

Für diese drei Gruppen ergeben sich demnach die Bezeichnungen:

- I. Chlor-Hemicadmiate,
- II. Chlor-Monocadmiate.
- III. Chlor-Bicadmiate.

Die Chlor-Hemicadmiate, in welchen 2 Atome des basischen Chlormetalles mit einem Atom Chlorcadmium verbunden sind, entsprechen der allgemeinen Formel:

$$2RCl + CdCl + xHO$$

in welcher R = Ammonium, Kalium etc. ist.

Diese Salze sind zumeist nicht darstellbar durch Verdunsten einer Lösung, welche die beiden Verbindungen in einem der Formel entsprechenden Mischungsverhältnisse, enthält. Sie erfordern zu ihrer Bildung in der Regel einen grossen Überschuss des basischen Chlormetalles.

Von den bereits früher von mir beschriebenen Salzen gehören in diese Gruppe die beiden wasserfreien Verbindungen von Ammonium und Kalium, welche nach den Formeln:

$$2H_4NCl + CdCl$$
 und  $2KaCl + CdCl$ 

zusammengesetzt gefunden wurden. Werden die Salze dieser Gruppe in Wasser gelöst, so lassen sie sich meistens nicht umkrystallisiren, sondern werden zersetzt. Es schiesst nämlich zuerst ein Bicadmiat an, und erst nach Entfernung dieses, gibt die Mutterlauge beim weiteren Verdunsten wieder eine kleine Menge des Hemicadmiates. Die Salze dieser Abtheilung treten meistens in grossen Krystallen auf.

Die Chlor-Monocadmiate in welchen die beiden Chlormetalle einatomig zusammentreten, sind nach der allgemeinen Formel:

$$RCl + CdCl + xHO$$

zusammengesetzt.

Die Salze, die in diese Gruppe gehören sind nur in geringer Anzahl darstellbar. Von den in der oben citirten Abhandlung beschriebenen Salzen gehören hierher, die beiden Verbindungen mit Natrium und Baryum, deren Zusammensetzung den Formeln:

$$NaCl + CdCl + 3HO$$
 und  $BaCl + CdCl + 4HO$ 

gemäss, war gefunden worden. Die Seltenheit der in diese Gruppe gehörigen Salze machte es anfänglich etwas schwierig, die weiter zu beschreibenden Salze zu finden. Es mussten vielerlei Combinationen der Mischungsverhältnisse versucht werden, bis es gelang die möglichen Verbindungen aufzufinden.

Die Chlor-Bicadmiate endlich, in welchen zwei Atome des elektronegativen Bestandtheiles sich mit einem Atome der Basis vereinigen, entsprechen der allgemeinen Formel

$$RCl + 2CdCl + xHO$$
.

Zahlreich sind die Salze, welche in diese Gruppe gehören. Einige derselben krystallisiren fast bei jedem beliebigen Mischungsverhältnisse, der beiden dasselbe zusammensetzenden Chlorverbindungen. Stellt man z. B. bei solchen das Mischungsverhältniss eines Monocadmiates dar, so entsteht fast immer durch freiwilliges Verdunstenlassen anfangs ein Bicadmiat, und nach Entfernung dieses gibt die Mutterlauge dann häufig ein Hemicadmiat. Doch verlangen aber wieder mehrere Salze dieser Gruppe die Gegenwart eines grossen Überschusses von Chlorcadmium in der Lösung, um ein Bicadmiat zu bilden. Es sind dies zumeist die Combinationen von Chlormetallen mit Chlorcadmium, welche auch ein Monocadmiat zu bilden fähig sind. Es krystallisirt nämlich bei diesen anfangs hartnäckig das Monocadmiat, und erst bei Gegenwart von sehr überschüssigem Chlorcadmium ist das Bicadmiat im Stande anzuschiessen. Die Salze dieser Gruppe lassen sich, mit Ausnahme der eben angeführten, ohne Zersetzung umkrystallisiren.

Von den früher von mir beschriebenen Salzen gehören in diese Gruppe die beiden folgenden Verbindungen von Ammonium und Kalium:

$$H_4NCl + 2CdCl + HO$$
 und  $KaCl + 2CdCl + HO$ 

## 414 Hauer. Über neue Verbindungen des Chlorcadmiums mit basischen Chlormetallen.

Die Reihe der Chlorcadmiate zeichnet sich im Allgemeinen dadurch aus, dass mit wenigen Ausnahmen alle hierher gehörigen Salze eine bedeutende Krystallisationsfähigkeit haben, insoferne sich die meisten derselben zu Krystallen von ansehnlicher Grösse leicht aufziehen lassen. Es ist dies ein Charakter, welcher sich in den Cadmiumsalzen überhaupt vorwiegend ausspricht. Die Verbindungen dieses Metalls gehören zu den schönsten Individuen, die auf künstlichem Wege darstellbar sind.

Die erwähnten Salze sind zumeist farblos und durchsichtig mit lebhaft glänzenden Krystallflächen. Ist das basische Chlormetall gefärbt, so zeigen sie demnach die Farbe von diesem. Mit Ausnahme der Calciumsalze, welche zerfliesslich sind, verhalten sich die meisten als ziemlich luftbeständig. Nur einige wenige verwittern in trockener Luft.

Indem ich mir nun hier erlaubt habe nur die allgemeineren Eigenschaften dieser Verbindungen hervorzuheben, werde ich in einer späteren Sitzung die Ehre haben die Analysen nachzutragen. Die Beschreibung der Krystallgestalten hat mein Freund, Herr Dr. Joseph Grailich übernommen.

# ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: <u>Sitzungsberichte der Akademie der</u> Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1855

Band/Volume: 16

Autor(en)/Author(s): Hauer Karl Ritter von

Artikel/Article: Sitzung vom 18. Mai 1855. Eingesendete
Abhandlungen. Über neue Verbindungen des Chlorcadmiums
mit basischen Chlormetallen. 409-414