

*Über neue Verbindungen des Chloreadmiums mit basischen
Chlormetallen.*

Von **Karl Ritter v. Hauer.**

(Vorgelegt in der Sitzung vom 5. Juli 1855.)

II.

Ich habe in einer der letzten Sitzungen der hochverehrten Classe eine Abhandlung über eine neue Reihe von Doppelverbindungen des Chloreadmiums mit anderen Chlormetallen vorgelegt. Es wurden in derselben nur die allgemeinen Eigenschaften dieser krystalisirten Verbindungen angedeutet, so wie eine eigene Nomenclatur vorgeschlagen, ähnlich jener, welche **Bonsdorff** für die Doppelsalze des Quecksilber- und Goldchlorides eingeführt hat, mit welchen sie, so wie mit den Chlorverbindungen des Antimons, Zinns etc. eine entschiedene Analogie erweisen. Ich wählte demnach für diese Verbindungen im Allgemeinen den Namen *Chloreadmiat*, von der Ansicht ausgehend, dass dieselben Doppelsalze seien, in welchen Chloreadmium die Stelle des elektro-negativen Bestandtheiles einnimmt.

Die Benennung der drei Gruppen, in welche die Salze vermöge ihrer chemischen Zusammensetzung zerfallen, welche in meinem früheren Aufsätze angeführt wurde, so wie jene der einzelnen Salze selbst, welche im Folgenden adoptirt erscheint, ergibt sich als eine nothwendige Consequenz der obigen Betrachtungsweise und bedarf somit keiner weiteren Motivirung. Im Sinne dieser Voraussetzungen wurden auch die chemischen Formeln der einzelnen Salze construirt.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass die Constitution der nun im Folgenden näher zu beschreibenden Doppelverbindungen des Chloreadmiums, der Salztheorie gemäss aufgefasst wurde.

Allein es liessen sich wohl auch noch andere Ansichten über die Constitution dieser Verbindungen und der mit ihnen analogen anderen Metalle aufstellen. Insbesondere fand ich Veranlassung, auf eine Betrachtungsweise zu reflectiren, welche **A. Schrötter** für die theoretische Zusammensetzung der Doppelcyanüre einzuführen

bemüht war ¹⁾, welche mit gleicher Berechtigung auf sämtliche Doppellechloride ausgedehnt werden könnte, und welche in der That eine leichtfassliche Übersicht der grossen Reihe der Doppelcyanüre gestattet.

Es sollen am Schlusse dieses Aufsatzes die Formeln der Chlorcadmium-Verbindungen, wie sie aus der eben angeführten Betrachtungsweise, so wie aus der Eingangs erwähnten Ansicht hervorgehen, zusammengestellt werden.

Darstellung der Salze.

In einem früheren Aufsätze über einige Cadmium-Verbindungen ²⁾ wurde als Ausgangspunkt für ihre Darstellung kohlen-saures Cadmiumoxyd angegeben. Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit ergab sich jedoch als noch zweckmässiger das durch Glühen des kohlen-sauren Oxydes erhaltene reine Cadmiumoxyd, welches, besonders wenn es in fein gepulvertem Zustande ist, von Säuren leicht aufgenommen wird. Das zweite Metall, mit welchem die Doppelverbindung darzustellen war, wurde als kohlen-saures Oxyd angewendet. War es ein Metall, welches als kohlen-saures Oxyd keine constante Zusammensetzung hat, so wurde durch Analyse der Gehalt an Oxyd bestimmt und sonach die abzuwägende Menge berechnet.

Die Einwirkung der concentrirten Chlorwasserstoffsäure auf Cadmiumoxyd ist eine sehr heftige; es findet starke Erhitzung und ein lebhaftes Aufwallen Statt. Das braune Oxyd wird binnen wenigen Augenblicken in einen weissen Brei verwandelt, der von Wasser alsbald aufgelöst wird.

Dieser Lösung einer abgewogenen Menge von Cadmiumoxyd wurde nur die entsprechende Menge des zweiten kohlen-sauren Oxydes hinzugefügt, zum Sieden erhitzt und so lange Chlorwasserstoffsäure in kleinen Antheilen zugesetzt, bis alles gelöst war. Auf diese Art hat man es sehr in der Hand, jeden unnöthigen Überschuss von Säure, der bei einigen dieser Salze die Krystallisation erschwert, zu vermeiden. Die Lösung der beiden Chloride wurde, wenn nöthig,

¹⁾ Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften. Jahrgang 1849. Maiheft.

²⁾ Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften. Bd. XV, S. 23.

abfiltrirt, eingedampft und dann der weiteren freiwilligen Verdunstung überlassen.

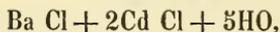
Das bei sehr hoher Temperatur-erzeugte Cadmiumoxyd ist von dunkler Farbe und viel compacter. Namentlich ist dies der Fall, wenn bei der ursprünglichen Darstellung des kohlen-sauren Oxydes, durch Auflösen des Metalles in Salpetersäure und Fällen mit kohlen-saurem Ammoniak, durch Auswaschen nicht die ganze Menge des gebildeten salpetersauren Ammoniaks entfernt worden war. Es bildet in diesem Falle sehr harte Stücke von fast schwarzer Farbe, welche etwas schwerer in Säuren löslich sind. Werden diese aber fein gepulvert, so lösen sie sich eben so leicht als das mehr lockere licht-braune Oxyd. Die bis nun näher untersuchten Salze sind folgende:

I. Chlorbaryumbicadmiat.

Vermengt man die Lösungen von zwei Äquivalenten Chlorbaryum und einem Äquivalente Chloreadmium und dampft zur Krystallisation ein, so schießt zuerst Chlorbaryum an; beim weiteren Verdunsten gibt die Lösung das schon früher beschriebene Monocadmiat:



Es scheint demnach keine basische Verbindung mit Chlorbaryum zu existiren. Dasselbe Salz wird erhalten, wie bereits angegeben wurde, bei Vermengung der beiden Lösungen in gleichem Äquivalent-verhältnisse der Chlormetalle. Bei der Mischung endlich von einem Äquivalente Chlorbaryum mit zwei Äquivalenten Chloreadmium schießt ebenfalls zuerst eine Quantität des Monocadmiates an, die Mutter-lauge gibt aber nach Entfernung dieser beim weiteren Verdunsten ein Salz, dessen Zusammensetzung der Formel:



mithin der eines Bicadmiates entspricht.

Dasselbe erfordert also zu seiner Bildung einen Überschuss von Chloreadmium. Es wird in der That nur unmittelbar rein erhalten, wenn man eine Lösung der Krystallisation überlässt, welche wenigstens drei Äquivalente von diesem auf ein Äquivalent Chlorbaryum enthält. Das Salz bildet theils trübe, theils wasserhelle Oktaeder und Tetraeder. Die Krystalle sind hart und luftbeständig und lassen sich, wiewohl nur sehr langsam, zu beträchtlicher Grösse aufziehen. Manchmal zeigen dieselben eine geringe Consistenz und zerbröckeln leicht

in kleine harte Fragmente, Obwohl das Salz sich aus zwei sehr leicht löslichen Verbindungen bildet, ist es selbst ziemlich schwer löslich.

Die Analyse desselben im lufttrockenen Zustande gab folgende Resultate.

Um Wiederholungen zu vermeiden gilt die hier angegebene Methode der einzelnen Bestimmungen auch für die folgenden Salze. Chlor wurde durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Cadmium wurde durch Schwefelwasserstoff aus der angesäuerten Lösung von dem zweiten Metalle geschieden, nach der Filtration aber in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Kalihydrat präcipitirt. Da Schwefelcadmium in verdünnter Chlorwasserstoffsäure nicht löslich ist, so muss dieselbe in concentrirtem Zustande angewendet werden. Zu diesem Behufe kann das gefällte Schwefelcadmium zugleich mit dem Filter in noch feuchtem Zustande der Einwirkung der Säure ausgesetzt werden; hiebei ist es aber nöthig, hinlänglich lange bei geringer Wärme digeriren zu lassen, bis jede Spur des sich bildenden Schwefelwasserstoffes verjagt ist, widrigenfalls bei früherem Verdünnen mit Wasser wieder ein Theil des Cadmiums als Schwefelmetall gefällt wird, was ein Abdampfen der Lösung bis fast zur Trockne und eine neuerliche Behandlung mit concentrirter Säure erfordern würde. Zur Trennung von dem macerirten Filter wird nunmehr filtrirt und das Filtrat mit Kalihydrat versetzt. Die Bestimmung des Baryums geschah als schwefelsaurer Baryt.

- 1) 1·715 Gramm gaben 2·217 Gramm Chlorsilber = 31·88 Procent Chlor.
 1·475 Gramm gaben 0·524 Gramm schwefelsauren Baryt = 20·88 Procent Baryum.
 1·983 Gramm verloren beim Erhitzen 0·266 Gramm an Gewicht = 13·41 Procent Wasser.
- 2) 1·709 Gramm gaben 0·604 Gramm schwefelsauren Baryt = 20·78 Procent Baryum und 0·666 Gramm Cadmiumoxyd = 34·09 Procent Cadmium.
- 3) Die tetraederförmigen Krystalle haben dieselbe Zusammensetzung, denn 0·663 Gramm gaben 0·233 Gramm schwefelsauren Baryt = 20·66 Procent Baryum und 0·260 Gramm Cadmiumoxyd = 34·31 Procent Cadmium.

Über neue Verbindungen des Chlorecadmiums mit basischen Chlormetallen. 335

| Theorie : | | | | Versuch : | | | |
|------------------------|----|-------|-------|-----------|-------|--------|--------|
| | | | | 1. | 2. | 3. | |
| 1 Atom | Ba | 68·5 | 20·65 | 20·88 | 20·78 | 20·66 | |
| 2 " | Cd | 112 | 33·76 | 33·83 | 34·09 | 34·31 | |
| 3 " | Cl | 106·2 | 32·01 | 31·88 | 32·27 | 32·36 | |
| 5 " | HO | 45 | 13·56 | 13·41 | 12·86 | 12·67 | |
| Ba Cl + 2 Cd Cl + 5 HO | | | | 331·7 | 99·98 | 100·00 | 100·00 |

Dampft man die Lösung nach dem oben angegebenen Äquivalenten-Verhältnisse bis zur beginnenden Krystallbildung rasch ein und lässt sie erkalten, so bilden sich zumeist sternförmige, glänzende Krystall-Aggregate. Es lässt sich das Salz nicht vollständig umkrystallisiren. Dampft man nämlich die Lösung desselben bis zur beginnenden Krystallbildung ein, so schießt nur ein Theil unzersetzt an, während gleichzeitig auch Krystalle des Salzes $Ba Cl + Cd Cl + 4HO$ entstehen. Will man daher das Salz umkrystallisiren, so muss man der Lösung desselben noch etwas Chlorecadmium hinzufügen, weil, wie schon früher angegeben wurde, es sich nur bei einem Überschusse von letzterem bildet. Wirft man die Krystalle in heisses Wasser, so werden sie undurchsichtig und sehen wie verwittert aus, eine Eigenschaft, welche alle folgende Salze unter gleichen Umständen zeigen. Die Lösung derselben erfolgt langsam.

Beim Trocknen, bei $100^{\circ} C.$ verlieren die Krystalle 6·59 Proc. Wasser oder nahe 2 Atome. Es erfordert viele Stunden, bis der Gewichtsverlust bei dieser Trocknung constant bleibt. Zwischen $145—150^{\circ} C.$ entweichen weitere 5·54 Proc. Wasser, also auch beinahe zwei Atome. Das letzte Atom Wasser wird erst nahe bei $160^{\circ} C.$ ausgetrieben.

Bei noch stärkerem Erhitzen schmilzt das Salz gleich dem Monocadmiate zu einer klaren farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten nicht krystallinisch erstarrt.

Wird das noch nicht entwässerte Salz unmittelbar einer höheren Temperatur ausgesetzt, so geschieht das Entweichen des Wassers unter starkem Decrepitiren der Krystalle, welche nicht in ihrem Krystallwasser schmelzen. Die bis zum Schmelzen erhitzten Krystalle entwickeln Dämpfe von Chlorecadmium. Die geschmolzene Masse ist in Wasser nicht mehr vollständig löslich, sondern hinterlässt einen kleinen Rückstand, der aber nach Zusatz einiger Tropfen einer Säure wieder verschwindet. Das Salz verliert davon bei einer Temperatur, bei welcher es ins Schmelzen geräth, auch einen Theil

seines Chlorgehaltes. Der Gewichtsverlust des so erhitzten Salzes betrug 13·70 Proc., daher um ein Geringes mehr als die darin enthaltene Wassermenge. Wird das Salz langsam bis zum Verluste seines Wassers erhitzt, so entweicht dieses, ohne die Gestalt der Krystalle zu zerstören.

II. Chlorstrontiumbicadmiat.

Überlässt man ein Gemenge der Lösungen dieser beiden Chlorverbindungen in gleichem Äquivalenten-Verhältnisse der Krystallisation, so schießt ein Salz an, welches wasserhelle, mitunter gestreifte, lebhaft glänzende, sehr lange Säulen bildet, die an ihren Enden zugespitzt sind. Bei einem hinreichenden Volum der Flüssigkeit erreichen die Krystalle eine ansehnliche Grösse binnen kurzer Zeit. Die Zusammensetzung des Salzes entspricht jedoch nicht dem angegebenen Mischungsverhältnisse, sondern der eines Bicadmiates mit 7 Atomen Wasser nach der Formel:



In gleicher Weise wird das Salz auch erhalten, wenn man ein dieser Formel entsprechendes Mischungsverhältniss zur Darstellung anwendet. Das Salz ist in trockener Luft vollkommen beständig, in feuchter aber etwas zerfliesslich.

Die nachstehenden analytischen Resultate, erhalten mit aus diesen verschiedenen Darstellungsweisen hervorgegangenen Krystallen, beziehen sich auf den lufttrockenen Zustand derselben.

- 1) 2·069 Gramm gaben 2·681 Gramm Chlorsilber = 32·03 Proc. Chlor.
 2·117 Gramm gaben 0·603 Gramm schwefelsauren Strontian = 13·59 Proc. Strontium.
 0·734 Gramm verloren beim Erhitzen 0·145 Gramm an Gewicht = 19·75 Proc. Wasser.
- 2) 1·428 Gramm gaben 1·872 Gramm Chlorsilber = 32·34 Proc. Chlor.
 1·716 Gramm gaben 0·494 Gramm schwefelsauren Strontian = 13·74 Proc. Strontium.
 2·117 Gramm gaben 0·823 Gramm Cadmiumoxyd = 34·01 Proc. Cadmium.

Über neue Verbindungen des Chloreadmiums mit basischen Chlormetallen. 337

3) 1·103 Gramm gaben 1·436 Gramm Chlorsilber = 32·12 Proc. Chlor.

0·911 Gramm verloren durch Erhitzen 0·178 Gramm = 19·53 Proc. Wasser.

| Theorie: | | | | Versuch: | | |
|------------------------|------|----|-------|----------|--------|--------|
| | | | | 1. | 2. | 3. |
| 1 | Atom | Sr | 43·8 | 13·59 | 13·74 | 48·35 |
| 2 | " | Cd | 112 | 34·63 | 34·01 | |
| 3 | " | Cl | 106·2 | 32·03 | 32·34 | 32·12 |
| 7 | " | HO | 63 | 19·75 | 19·91 | 19·53 |
| Sr Cl + 2 Cd Cl + 7 HO | | | 325·0 | 100·00 | 100·00 | 100·00 |

Über Schwefelsäure, wie über Chlorealcium lässt sich das Salz nicht trocknen, da es hierbei verwittert. Aus seiner wässrigen Lösung krystallisirt es wieder unverändert. Beim Trocknen bei 100° C. verliert es 5·05 Procent Wasser oder zwei Äquivalente, zwischen 125—130° C. 2·68 Procent, also ein drittes Atom, bei fortgesetztem Erhitzen bis 170° C. weitere 6·43 Procent Wasser oder etwas mehr als zwei Atome; die letzten beiden Atome Wasser werden aber erst bei einer Temperatur von mehr als 180° C. ausgetrieben. Bei noch stärkerem Erhitzen schmilzt es, wie das vorhergehende Salz, zu einer klaren farblosen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten eine perlmutterglänzende Masse bildet. Es verliert hierbei ebenfalls einen Theil seines Chlors, da die geschmolzene Masse beim Auflösen in Wasser einen Rückstand hinterlässt, der auf einen Zusatz von Säure wieder verschwindet. Das bis zum Schmelzen erhitzte Salz gab im Mittel zweier Versuche einen Gewichtsverlust von 30·20 Procent, also um einige Zehntel-Procent mehr als sein Gehalt an Wasser beträgt. Während dem Schmelzen entwickelt es Dämpfe von Chloreadmium, wird dieses daher länger fortgesetzt, so ist der Gewichtsverlust entsprechend höher. Erhitzt man das Salz nur bis zum Verluste seines Wassers, so behält es seine Krystallgestalt bei und zeigt starken Glanz auf seinen Flächen. Die so getrockneten Krystalle sind ohne Rückstand in Wasser löslich.

III. Chlorealciumbicadmiat.

Dieses Salz scheint zu seiner Bildung einen Überschuss von Chlorealcium zu erfordern. Es wird daher am besten erhalten, wenn man ungefähr die Lösung von 1½ Äquivalenten mit der Lösung von 2 Äquivalenten Chloreadmium vermennt und zur Krystallisation ein-

dampft. Es bildet sternförmig gruppirte, glänzende, an den Enden zugespitzte Säulen, welche mit dem früher angeführten Strontiumsalze isomorph sein dürften. Das Salz ist ziemlich zerfliesslich und sehr leicht löslich. Aus diesen beiden Gründen gelingt es nur selten, durch freiwilliges Verdunsten der Lösung dasselbe zu erhalten. Concentriert man hingegen die Lösung in der Wärme und lässt sie dann erkalten, so geseht die ganze Masse zumeist zu einem Krystallbrei, der aus lauter feinen Nadeln besteht, die nur schwierig von der anhaftenden Mutterlauge zu befreien sind. Es muss dann wiederholt zwischen Fliesspapier gepresst und dann über Chlorealcium vollends getrocknet werden. Überlässt man aber eine ziemlich eingeeengte Lösung der freiwilligen Verdunstung unter einer Glasglocke über Chlorealcium oder unter der Luftpumpe, so erhält man dasselbe in schönen, wohlausgebildeten Krystallen. Wegen der Verschiedenheit des Aussehens schien es, als ob die nach diesen beiden Arten erhaltenen Krystalle eine andere Zusammensetzung haben müssten, allein die Analyse ergab dieselben Resultate. Es zeigte sich nämlich für beide die Zusammensetzung analog der des Strontiumsalzes nach der Formel:



Bei zu langem Verweilen über Chlorealcium scheinen die Krystalle etwas chemisch gebundenes Wasser zu verlieren, da sie an ihren Flächen matt werden. Zum Behufe der Analyse wurden daher die feinen Krystallnadeln zwischen Fliesspapier gepresst und dann über Ätzkalk getrocknet, die grösseren säulenförmigen Krystalle aber unmittelbar nach letzterer Art getrocknet. Sie behalten hierbei ihren Flächenglanz vollkommen.

Die Trennung von Kalk und Cadmium geschah hier durch Schwefelammonium, die Bestimmung der Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak.

Analyse der säulenförmigen Krystalle:

- 1) 0·876 Gramm gaben 1·271 Gramm Chlorsilber = 35·79 Proc. Chlor.
- 0·902 Gramm gaben 0·377 Gramm Cadmiumoxyd = 36·58 Proc. Cadmium und 0·154 Gramm kohlen-sauren Kalk = 6·83 Proc. Calcium.

Über neue Verbindungen des Chloreadmiums mit basischen Chlormetallen. 339

Analyse der nadelförmigen Krystalle:

2) 0·895 Gramm gaben 1·278 Gramm Chlorsilber = 35·22 Proc. Chlor.

1·066 Gramm gaben 0·186 Gramm kohlen sauren Kalk = 6·97 Proc. Calcium.

0·908 Gramm verloren beim Erhitzen 0·194 Gramm an Gewicht = 21·36 Proc. Wasser.

| Theorie: | | | | Versuch: | |
|------------------------|----|----|-------|----------|--------|
| | | | | 1. | 2. |
| 1 Atom | Ca | 20 | 6·64 | 6·83 | 6·97 |
| 2 | „ | Cd | 112 | 36·58 | 36·45 |
| 3 | „ | Cl | 106·2 | 35·79 | 35·22 |
| 7 | „ | HO | 63 | 20·80 | 21·36 |
| Ca Cl + 2 Cd Cl + 7 HO | | | 301·2 | 99·99 | 100·00 |
| | | | | 100·00 | 100·00 |

Bei 100° C. erhitzt, verliert das Salz nur eine unbedeutende Menge Wasser; um es vollends zu entwässern, bedarf es einer Temperatur, welche nahe der Glühhitze ist. Das entwässerte Salz löst sich gleich dem Chlorecalcium unter Wärmeentwicklung in Wasser, das Wasserhaltende hingegen unter Abkühlung. Während in dieser Beziehung sonach die charakteristischen Eigenschaften des Chlorecalciums gewissermassen die dominirenden sind, ist das Salz bezüglich seines Verhaltens in der Wärme von diesem wesentlich differirend. Der krystallisirte salzsaure Kalk schmilzt nämlich noch unter 100° C. und verliert bei stärkerem Erhitzen sein Wasser unter starkem Aufschäumen. Beides findet bei dem Doppelsalze mit Chloreadmium nicht Statt, dasselbe schmilzt nicht in seinem Krystallwasser und verliert sein Wasser vollends unter vollkommener Beibehaltung seiner Krystallgestalt. Die nach Entwässerung bis zum Glühen erhitzten Krystalle schmelzen unter Ausstossung von Chloreadmiumdämpfen. Die geschmolzenen Krystalle erstarren zu einer grauen amorphen Masse, die wegen stattgehabter Zersetzung in Wasser nur wenig löslich ist. Das Salz lässt sich nicht gut umkrystallisiren, sondern bleibt meistens als eine amorphe weisse Masse zurück.

IV. Chlorcalciumhemicadmiat.

Eine in der Hitze concentrirte Lösung, welche 2 Äquivalente Chloreadmium auf 1 Äquivalent Chlorecalcium enthält, setzt beim

Erkalten eine Quantität des so eben beschriebenen Bicadmiates in Form feiner Nadeln ab. Entfernt man diese aus der Mutterlauge und erhitzt neuerdings, so schiessen grosse vielfächige Krystalle an, deren Zusammensetzung der Formel:



entspricht. Das Salz scheint zu seiner Bildung einen bedeutenden Überschuss von Chlorcalcium zu erfordern, da selbst bei einem Mischungsverhältnisse von 3 Äquivalenten desselben auf 1 Äquivalent Chlorcadmium sich noch immer eine kleine Menge des Bicadmiates zuerst ausscheidet.

Die Krystalle sind wegen ihres hohen Gehaltes an Chlorcalcium sehr zerfliesslich. Unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verwittert es, doch erst nach längerer Zeit. Behufs der Analyse wurde dasselbe über Chlorcalcium unter einer Glaslocke getrocknet.

1) 0·953 Gramm gaben 1·309 Gramm Chlorsilber = 33·89 Proc. Chlor.

1·573 Gramm gaben 0·526 Gramm kohlen sauren Kalk = 13·37 Proc. Calcium.

0·903 Gramm verloren beim Erhitzen 0·315 Gramm an Gewicht = 34·88 Proc. Wasser.

2) 1·406 Gramm gaben 1·920 Gramm Chlorsilber = 33·68 Proc. Chlor.

1·652 Gramm gaben 0·569 Gramm kohlen sauren Kalk = 13·29 Proc. Calcium.

1·587 Gramm verloren beim Erhitzen 0·560 Gramm an Gewicht = 35·28 Proc. Wasser.

| Theorie: | | | | Versuch: | |
|-------------------------|----------|-------|-------|----------|--------|
| | | | | 1. | 2. |
| 2 | Atome Ca | 40 | 12·89 | 13·37 | 13·29 |
| 1 | „ Cd | 56 | 18·05 | 17·86 | 17·75 |
| 3 | „ Cl | 106·2 | 34·23 | 33·89 | 33·68 |
| 12 | „ HO | 108 | 34·81 | 34·88 | 35·28 |
| 2 Ca Cl + Cd Cl + 12 HO | | | 310·2 | 99·98 | 100·00 |
| | | | | 100·00 | 100·00 |

Beim Trocknen bei 100° C., wobei es in seinem Krystallwasser schmilzt, welches übrigens auch bei einer noch niedrigeren Temperatur schon stattfindet, verliert es 17·95 Proc. Wasser = 6 Atome, zwischen 125—130° weitere 12·31 Procente oder 4 Atome, die letzten beiden aber zwischen 150—155°. Das Salz zeigt im

Wesentlichen die Eigenschaften des Chlorecalciums, so das Bestreben, Wasser anzuziehen und damit zu zerfliessen, zu schmelzen im Krystallwasser bei niedriger Temperatur, das Entweichen des Wassers unter starkem Aufschäumen, Erzeugung von Kälte beim Auflösen der gewässerten Krystalle, Entwicklung von Wärme aber beim Auflösen der entwässerten Masse. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es zum zweitemale unter theilweiser Zersetzung, so wie die sämtlichen bisher angeführten Verbindungen.

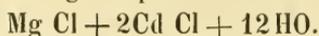
V. Chlormagniumbicadmiat.

Diese Verbindung wird in gleicher Weise erhalten, sowohl wenn man die beiden Chlormetalle in gleichem Verhältnisse der Äquivalente vermengt, als wenn man zwei Äquivalente Chlorcadmium mit einem Äquivalente Chlormagnium zusammenbringt. Es bildet grosse wasserhelle Säulen, die mit Leichtigkeit zu einer Länge von mehr als 1 Zoll aufgezogen werden können. In trockener Luft sind die Krystalle beständig, in feuchter zerfliesslich. Beim Trocknen über Schwefelsäure oder Chlorecalcium verlieren sie einen grossen Theil ihres Wassers und werden daher ganz undurchsichtig. Behufs der Analyse wurde das Salz auf Fliesspapier unter der Luftpumpe getrocknet, wobei es keine Veränderung zeigt. Grössere Krystalle enthalten meistens mechanisch Wasser eingeschlossen, da das Anwachsen derselben sehr rasch erfolgt, und sind daher zur Analyse nicht geeignet.

Die Trennung von Cadmium und Magnium geschah durch Schwefelwasserstoff. Magnium wurde als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen.

- 1) 1·386 Gramm gaben 1·754 Gramm Chlorsilber = 31·22 Proc. Chlor.
2·156 Gramm gaben 0·825 Gramm Cadmiumoxyd = 33·48 Proc. Cadmium.
1·656 Gramm gaben 0·286 Gramm pyrophosphorsaure Magnesia = 3·73 Proc. Magnium.
- 2) 1·258 Gramm gaben 1·591 Gramm Chlorsilber = 30·64 Proc. Chlor.
1·897 Gramm gaben 0·714 Gramm Cadmiumoxyd = 32·93 Proc. Cadmium und 0·307 Gramm pyrophosphorsaure Magnesia = 3·50 Proc. Magnium.

Die Zusammensetzung entspricht demnach der Formel:



| Theorie: | | | | Versuch: | | |
|----------|----|----------------------|-------|----------|--------|--------|
| | | | | 1. | 2. | |
| 1 Atom | Mg | 12 | 3·54 | 3·73 | 3·50 | |
| 2 „ | Cd | 112 | 33·11 | 33·48 | 32·93 | |
| 3 „ | Cl | 106·2 | 31·40 | 31·22 | 30·64 | |
| 12 „ | HO | 108 | 31·93 | 31·57 | 32·93 | |
| <hr/> | | Mg Cl + 2 Cd + 12 HO | 338·2 | 99·98 | 100·00 | 100·00 |

Das Salz lässt sich unzersetzt umkrystallisiren. Es lösen sich die Krystalle gleich jenen von salzsaurer Magnesia unter Hervorbringung von bedeutender Kälte. Die Krystallisation erfolgt erst bei starker Concentration der Flüssigkeit, da das Salz sehr leicht löslich ist. Namentlich ist seine Löslichkeit in der Wärme um ein Bedeutendes höher, so dass häufig eine in der Wärme concentrirte Auflösung, welche noch keine Spur einer Krystallbildung zeigt, beim Erkalten gänzlich zu einer festen Masse geseht, welche aus lauter feinen Krystallnadeln besteht.

Beim Trocknen bei 100° C. verliert es 16·01 Procent Wasser oder 6 Atome. Schon bei etwas stärkerem Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser, verliert dann dieses, verhält sich aber hiebei wie gewöhnliche salzsaure Bittererde, indem nebst Wasser gleichzeitig ein Theil der Salzsäure entweicht, so dass die Menge des Wassers als Gewichtsverlust durch Erhitzen nicht bestimmt werden kann. Die rückständige Masse ist daher auch wenig in Wasser löslich.

VI. Chlormagniumhemicadmium.

Ein Gemenge von zwei Äquivalenten Chlormagnium und einem Äquivalente Chlorcadmium in der wässerigen Lösung stark eingedampft setzt beim Erkalten grosse tafelförmige Krystalle ab. Während im Allgemeinen die in diese Gruppe gehörigen Salze zu ihrer Bildung stets einen Überschuss der basischen Chlormetalle erfordern, ist dies hier nicht der Fall. Das Salz ist sehr leicht löslich und in trockener wie feuchter Luft stark zerfliesslich. In noch höherem Grade aber das entsprechende Calciumsalz. Die Zusammensetzung desselben ergab sich nach der Formel:



Für die Analyse wurde es über Chlorcalcium unter der Luftpumpe getrocknet, da alle übrigen Trocknungsweisen nicht genügend erschienen.

Über neue Verbindungen des Chlorcadmiums mit basischen Chlormetallen. 343

1·674 Gramm gaben 2·404 Gramm Chlorsilber = 35·42 Procent Chlor, ferner 0·370 Gramm Cadmiumoxyd = 19·34 Procent Cadmium und 0·640 Gramm pyrophosphorsaure Magnesi = 8·26 Procent Magnium.

| Theorie: | | | | Versuch: |
|----------|-----------------------|-------|-------|----------|
| 2 | Atome Mg | 24 | 8·15 | 8·26 |
| 1 | „ Cd | 56 | 19·03 | 19·34 |
| 3 | „ Cl | 106·2 | 36·09 | 35·42 |
| 12 | „ HO | 108 | 36·71 | 36·98 |
| <hr/> | | | | |
| 2 | Mg Cl + Cd Cl + 12 HO | 294·2 | 99·98 | 100·00 |

Die nach der oben angegebenen Art getrockneten Krystalle, einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt, verlieren hierbei nur eine geringe Menge Wasser, circa ein Procent. Bei stärkerem Erhitzen verhalten sie sich wie salzsaure Bittererde. Überhaupt geben sich die charakteristischen Eigenschaften von dieser noch vorwiegender zu erkennen als in dem Chlormagniumbicadmiat. Für die Krystallisation dieses, wie des vorhergehenden Salzes, scheint die Gegenwart freier Chlorwasserstoffsäure etwas hinderlich zu sein.

VII. Chlormanganbicadmiat.

Dieses Salz wird gleich dem entsprechenden Magniumsalze erhalten durch Vermengen von einem Äquivalente Chlormangan mit zwei Äquivalenten Chlorcadmium. Da es sehr leicht löslich ist, so krystallisirt es etwas schwierig, fast erst bei Syrupdicke der Lösung. Am besten erfolgt die Krystallisation, wenn man die stark eingedampfte Lösung vollkommener Ruhe und der weiteren freiwilligen Verdunstung überlässt. Es bildet blass rosenrothe, nach mehrmaligem Umkrystallisiren fast weisse Säulen, ähnlich jenen des auf gleiche Art entstandenen Magniumsalzes. Die Krystalle lassen sich zu bedeutender Grösse aufziehen. Sie verwittern oberflächlich an sehr trockener Luft, daher auch beim Trocknen über Schwefelsäure und Chlorcalcium, an feuchter Luft sind sie zerfliesslich. In wohl verschlossenen Gefässen lassen sie sich übrigens ohne eine Veränderung zu zeigen aufbewahren.

Die Zusammensetzung ergab sich analog dem Magniumsalze nach der Formel:



Behufs der Analyse wurde es über Ätzkalk getrocknet, wobei es keine Veränderung zeigt.

Die Trennung von Mangan und Cadmium geschah in der früher angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff. Die Fällung des Mangans wurde nach Verjagung des Schwefelwasserstoffes durch Erhitzen mittelst kohlenurem Natron bewerkstelliget.

1) 2·212 Gramm gaben 2·669 Gramm Chlorsilber = 29·76 Procent Chlor, ferner 0·808 Gramm Cadmiumoxyd = 31·96 Procent Cadmium und 0·234 Gramm Manganoxydoxydul = 7·62 Procent Mangan.

2) 1·443 Gramm gaben 1·754 Gramm Chlorsilber = 30·00 Procent Chlor.

1·755 Gramm gaben 0·651 Gramm Cadmiumoxyd = 32·45 Procent Cadmium und 0·182 Gramm Manganoxydoxydul = 7·47 Procent Mangan.

| Theorie: | | | | Versuch: | |
|-------------------------|----|------|-------|----------|--------|
| | | | | 1. | 2. |
| 1 Atom | Mn | 27·6 | 7·80 | 7·62 | 7·47 |
| 2 | „ | Cd | 112 | 31·96 | 32·45 |
| 3 | „ | Cl | 106·2 | 29·76 | 30·00 |
| 12 | „ | HO | 108 | 30·66 | 30·08 |
| Mn Cl + 2 Cd Cl + 12 HO | | | 353·8 | 99·99 | 100·00 |
| | | | | 100·00 | 100·00 |

In heisses Wasser geworfen, zeigen die Krystalle dieselbe Eigenschaft wie die meisten dieser Salze, undurchsichtig zu werden und wie verwittert auszusehen.

Dampft man die Lösung zu erneuerter Krystallisation ab, so erfolgt diese nach dem Erkalten nicht, sondern es setzt sich eine gallertartige Masse ab; fügt man jedoch der Lösung einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu, so schießt das Salz wieder unverändert an. Indess scheint dies auf die Krystallisation weniger zu influenciren als vielmehr der Umstand, dass das Salz leichter krystallisirt, wenn die Lösung der freiwilligen langsamen Verdunstung überlassen wird, als wenn man es durch Erkalten einer in der Wärme concentrirten Lösung zu erhalten sucht.

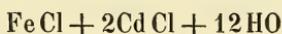
Beim Trocknen bei 100° C. verlieren die Krystalle 24·79 Procent Wasser oder nahe an 10 Atome, sie verhalten sich also auch hierbei genau wie das entsprechende Magniumsalz. Die letzten beiden Atome verliert es bei etwas über 160° C. Bei unmittelbarem stärkeren Erhitzen verknistert es schwach, ohne in seinem Krystall-

wasser zu schmelzen, schmilzt dann nach Verlust seines Wassers bei beginnender Glühhitze, und wird hierbei unter Luftzutritt braun, von sich bildendem Oxydoxydul, während theilweise Chlormangan und Cadmium sich verflüchtigen. Nach dem Erkalten bildet es eine krystallinische glänzende Masse.

Vermengt man die Lösungen von zwei Äquivalenten Chlormangan und einem Äquivalente Chloreadmium, so krystallisirt nach dem Concentriren der Flüssigkeit erstlich salzsaures Manganoxydul, dann beim weiteren Verdunsten das eben beschriebene Bicadmiat. Es scheint somit kein dem Magniumsalze analoges Hemicadmiat des Mangans zu existiren.

VIII. Chloreisenbicadmiat.

Die Lösung der beiden Chlorverbindungen zu gleichen Äquivalenten setzt säulenförmige grosse Krystalle ab, die höchst wahrscheinlich mit den beiden Bicadmiaten von Magnium und Mangan isomorph sind, so wie ihre Zusammensetzung nach der Formel:



sich als die gleiche ergab.

Zur Darstellung des Salzes wurde krystallisirtes salzsaures Eisenoxydul angewendet. Dieses wurde erhalten nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Kochen von überschüssigem metallischem Eisen mit Salzsäure bei möglichster Abhaltung der atmosphärischen Luft und Erkaltenlassen der hinlänglich gesättigten Lösung. Von den rasch getrockneten Krystallen wurde die entsprechende Menge in einer schon früher eingeengten heissen Lösung von Chloreadmium aufgelöst und dann über Chlorcalcium unter eine Glasglocke gestellt und so der weiteren Verdunstung überlassen.

Die grüne Flüssigkeit setzt Krystalle ab, welche beim Herausnehmen aus derselben fast farblos sind, dann aber bald grünlich und endlich gelb werden. Über Chlorcalcium und Schwefelsäure verwittern sie rasch. Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie weder zerfliesslich noch verwitterbar, werden aber nach und nach intensiv gelb.

Zur Analyse wurde das Salz durch wiederholtes Pressen zwischen Fließpapier möglichst rasch von der anhängenden Mutterlauge befreit und dann vollends über Ätzkalk getrocknet.

Die Trennung von Eisen und Cadmium geschah durch Schwefelwasserstoff, die Fällung des Eisens aus der mit Salpetersäure erhitzten Lösung mit Ammoniak.

1) 1·562 Gramm gaben 1·899 Gramm Chlorsilber = 30·00 Procent Chlor.

1·724 Gramm gaben 0·603 Gramm Cadmiumoxyd = 30·60 Procent Cadmium und 0·210 Gramm Eisenoxyd = 8·52 Procent Eisen.

2) 1·734 Gramm gaben 0·630 Gramm Cadmiumoxyd = 31·79 Procent Cadmium und 0·202 Gramm Eisenoxyd = 8·15 Procent Eisen.

| Theorie: | | | | Versuch: | | | |
|-------------------------|----|----|-------|----------|-------|--------|--------|
| | | | | 1. | 2. | | |
| 1 Atom | Fe | 28 | 7·90 | 8·52 | 8·15 | | |
| 2 | „ | Cd | 112 | 30·60 | 31·79 | | |
| 3 | „ | Cl | 106·2 | 30·00 | 30·39 | | |
| 12 | „ | HO | 108 | 30·88 | 30·47 | | |
| Fe Cl + 2 Cd Cl + 12 HO | | | | 354·2 | 99·99 | 100·00 | 100·00 |

Schon bei mässigem Erhitzen schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, wird dann trocken und zeigt eine gelbe Farbe, bei weiterem Erhitzen unter Zutritt der atmosphärischen Luft wird es roth von sich bildendem Eisenoxyd. Mit Ausnahme seiner geringeren Zerfliesslichkeit verhält es sich daher im Wesentlichen wie krystallisiertes salzsaures Eisenoxydul.

IX. Chlorkobaltbicadmiat.

Dieses Salz scheint zu seiner Bildung die Gegenwart von überschüssigem Kobaltchlorür zu erfordern. Es bildet sich am leichtesten, wenn man ungefähr $1\frac{1}{2}$ Äquivalente davon mit 2 Äquivalenten Chlorcadmium vermengt und die concentrirte Lösung des Gemisches an einem nicht zu warmen Orte der freiwilligen Verdunstung überlässt. Beim Erkalten einer in der Hitze concentrirten Lösung erfolgt selten eine Krystallisation. Das Salz krystallisirt in grossen schönen Säulen von der Farbe des Kobaltchlorürs und der Form der Magnium-, Mangan- und Eisenverbindungen mit 12 Atomen Wasser. Seine Zusammensetzung nach der Formel:



ist ebenfalls gleich mit der jener Salze.

Über neue Verbindungen des Chlorecadmiums mit basischen Chlormetallen. 347

In feuchter Luft ist es etwas zerfliesslich, in trockener beständig.

Beim Trocknen über Schwefelsäure und Chlorcalcium verwittert es, auch über Ätzkalk, wiewohl erst nach geraumer Zeit und nur oberflächlich.

Für die Analyse geschah daher die Trocknung auf Fliesspapier unter der Luftpumpe, da es hierbei vollkommen trocken wird, ohne chemisch gebundenes Wasser zu verlieren. Die Trennung von Kobalt und Cadmium geschah in der stark angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff. Kobalt wurde nach Verjagung des letzteren mit Kalihydrat gefällt.

1) 1·429 Gramm gaben 1·716 Gramm Chlorsilber = 29·61 Procent Chlor.

1·415 Gramm gaben 0·510 Gramm Cadmiumoxyd = 31·54 Procent Cadmium.

2) 1·145 Gramm gaben 1·376 Gramm Chlorsilber = 29·64 Procent Chlor.

1·415 Gramm gaben 0·136 Gramm Kobaltoxydul = 7·56 Procent Kobalt.

1·023 Gramm verloren durch Erhitzen 0·310 Gramm = 30·30 Procent Wasser.

| Theorie: | | | | Versuch: | |
|-------------------------|------|----|-------|----------|--------|
| | | | | 1. | 2. |
| 1 | Atom | Co | 29·5 | 8·22 | 7·56 |
| 2 | „ | Cd | 112 | 31·54 | 32·50 |
| 3 | „ | Cl | 106·2 | 29·61 | 29·64 |
| 12 | „ | HO | 108 | 30·63 | 30·30 |
| Co Cl + 2 Cd Cl + 12 HO | | | 355·7 | 100·00 | 100·00 |

Beim Trocknen bei 100° C. verliert es 25·46 Procent Wasser oder 10 Atome, die letzten zwei Atome aber zwischen 150 — 155° und ist dann von blauer Farbe.

Werden die Krystalle directe einer etwas höheren Temperatur ausgesetzt, so schmelzen sie theilweise in ihrem Krystallwasser unter dunkelvioleter Färbung, nach Verlust des Wassers wird die Masse dann fest und bildet eine lockere bläuliche Substanz, ähnlich dem zur Trockne abgedampften salzsauren Kobaltoxydul. Bei einer der Glühhitze nahen Temperatur schmilzt es dann noch einmal und sublimirt unter theilweiser Zersetzung, so dass die rückständige Masse wenig in Wasser löslich ist.

X. Chlornickelbicadmiat.

Auch diese Verbindung erfordert gleich der vorigen einen Überschuss von Chlornickel und wird am besten nach dem beim Kobaltsalze angegebenen Äquivalenten-Verhältnisse erhalten. Es bildet grosse dunkelgrüne Säulen von gleicher Form mit dem Kobaltsalze. Die Zusammensetzung ergab sich nach der Formel:



Es ist gleich dem Kobaltsalze leicht löslich, und wird wie dieses am besten erhalten, wenn man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig verdunsten lässt. Über Chlorealcium verwittert es vollends und wird hierbei weiss.

Für die Analyse wurden die Krystalle über Ätzkalk getrocknet.

Das durch Schwefelwasserstoff vom Cadmium getrennte Nickel wurde mit Kalihydrat gefällt.

1) 1·207 Gramm gaben 1·452 Gramm Chlorsilber = 29·66 Procent Chlor.

1·779 Gramm gaben 0·637 Gramm Cadmiumoxyd = 31·33 Procent Cadmium und 0·193 Gramm Nickeloxydul = 8·54 Procent Nickel.

2) 1·400 Gramm gaben 0·500 Gramm Cadmiumoxyd = 31·25 Procent Cadmium und 0·155 Gramm Nickeloxydul = 8·71 Procent Nickel.

1·052 Gramm verloren beim Erhitzen 0·312 Gramm = 29·65 Procent Wasser.

| | | Theorie: | | Versuch: | |
|-------------------------|---------|----------|-------|----------|--------|
| | | | | 1. | 2. |
| 1 | Atom Ni | 29·6 | 8·32 | 8·54 | 8·71 |
| 2 | „ Cd | 112 | 31·47 | 31·33 | 31·25 |
| 3 | „ Cl | 106·2 | 29·84 | 29·66 | 30·16 |
| 12 | „ HO | 108 | 30·35 | 30·47 | 29·88 |
| <hr/> | | <hr/> | | <hr/> | |
| Ni Cl + 2 Cd Cl + 12 HO | | 355·8 | 99·98 | 100·00 | 100·00 |

Bei 100° C. verliert es 26·63 Procent, also circa 10 Atome Wasser, die letzten beiden Atome aber zwischen 160 — 165° C., somit erst bei einer höheren Temperatur, als das analoge Kobaltsalz.

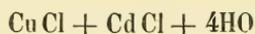
Werden die Krystalle unmittelbar vor ihrer Entwässerung einer etwas höheren Temperatur ausgesetzt, so schmelzen sie theilweise in ihrem Krystallwasser und bilden dann getrocknet eine schmutzig gelbe, erdige Masse, so wie das durch Abdampfen erhaltene Chlor-

nickel, die sich nach und nach in Wasser wieder mit grüner Farbe löst. Wird die Erhitzung noch weiter getrieben, so findet, indem Chlor entweicht, eine theilweise Zersetzung Statt.

Die erhaltenen Krystalle lassen sich nicht leicht umkrystallisiren, da sie zu ihrer Bildung, so wie das Kobaltsalz, die Gegenwart von überschüssigen Nickelchlorür erfordern, eben so ist es gleich diesem nicht gut durch Erkalten einer heiss gesättigten Lösung zu erhalten. Werden aber Krystalle in die gesättigte Lösung, welche kein überschüssiges Nickelchlorür enthält, gegeben, so wähen sie fort.

XI. Chlorkupfermonocadmiat.

Aus einer Lösung, welche die beiden Chlorverbindungen in gleichem Äquivalentenverhältnisse enthält, setzt sich ein Salz ab, welches feine, glänzende, büschelförmig vereinigte Säulen bildet, deren Zusammensetzung der Formel:



entspricht.

Die Krystallisation erfolgt etwas schwierig, beim Abdampfen in der Wärme nicht, da es hierbei stark efflorescirt. Es wird am besten erhalten aus einer Lösung, welche keine überschüssige Säure enthält durch freiwilliges Verdunsten bei gewöhnlicher Zimmer-Temperatur. Beim Herausnehmen der Krystalle aus der Mutterlauge und so lange sie in noch feuchtem Zustande sind, erscheinen sie von grüner, nach dem Trocknen aber von blauer Farbe. Über Chlorcalcium lassen sie sich nicht trocknen, da sie hierbei verwittern, sonst erscheint das Salz luftbeständig.

Für die Analyse wurde es über Ätzkalk getrocknet.

Cadmium und Kupfer wurden durch kohlenaures Ammoniak getrennt. Aus der ammoniakalischen Lösung wurde Kupfer mittelst Schwefelammonium gefällt, in Königswasser gelöst und dann mit Kalihydrat präcipitirt.

1) 1·841 Gramm gaben 1·219 Gramm Chlorsilber = 35·75
Procent Chlor.

1·456 Gramm gaben 0·474 Gramm Cadmiumoxyd = 28·49
Procent Cadmium.

0·691 Gramm verloren durch Erhitzen 0·132 Gramm =
19·10 Procent Wasser.

2) 1·153 Gramm gaben 0·386 Gramm Cadmiumoxyd = 29·29
Procent Cadmium.

1·053 Gramm verloren durch Erhitzen 0·198 Gramm =
18·80 Procent Wasser und gaben 0·210 Gramm
Kupferoxyd = 15·67 Procent Kupfer.

| Theorie: | | | | Versuch: | |
|---------------------|----|-------|-------|----------|--------|
| | | | | 1. | 2. |
| 1 Atom | Cu | 31·7 | 16·29 | 16·66 | 15·67 |
| 1 | „ | Cd | 56 | 28·49 | 29·29 |
| 2 | „ | Cl | 70·8 | 35·75 | 36·24 |
| 4 | „ | HO | 36 | 19·10 | 18·80 |
| Cu Cl + Cd Cl + 4HO | | 194·5 | 99·99 | 100·00 | 100·00 |

Beim Erhitzen schmilzt das Salz nicht im Krystallwasser, das Wasser entweicht, ohne dass die Krystalle ihre Gestalt verlieren. Sie erscheinen nach Verlust des Wassers von brauner Farbe und sehen wie entwässertes Chlorkupfer aus. Erst bei starkem Erhitzen schmilzt es, nachdem das Wasser ausgetrieben, zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche theilweise verdampft. Die geschmolzene Masse erstarrt krystallinisch und hat eine graubraune Farbe.

Schlüsslich sollen nunmehr sowohl die hier angeführten Verbindungen, als auch jene schon früher von mir beschriebenen Salze ¹⁾, welche in die Reihe der Chlorcadmate gehören, mit den chemischen Formeln und ihrer procentischen Zusammensetzung zur Übersicht zusammengestellt werden.

Erste Gruppe.

| Chlor-Hemicadmate. | Procentische Zusammensetzung. | | | |
|---|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Chlorammonium-Hemicadmat 2 H ₄ N Cl + Cd Cl | H ₄ N 18·16 | Cd 28·25 | Cl 53·58 | HO — |
| Chlorkalium-Hemicadmat 2 K Cl + Cd Cl | K 32·58 | Cd 23·28 | Cl 44·14 | HO — |
| Chlorealcium-Hemicadmat 2 Ca Cl + Cd Cl + 12 HO | Ca 12·89 | Cd 18·05 | Cl 34·23 | HO 34·81 |
| Chlormagnium-Hemicadmat 2 Mg Cl + Cd Cl + 12 HO | Mg 8·15 | Cd 19·03 | Cl 36·09 | HO 36·71 |

¹⁾ Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften. Bd. XIII, S. 450 und Bd. XV, S. 32.

Über neue Verbindungen des Chloreadmiums mit basischen Chlormetallen. 351

Zweite Gruppe.

| Chlor-Monocadmiat. | Procentische Zusammensetzung. | | | |
|--|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Chlornatrium-Monocadmiat Na Cl + Cd Cl + 3 HO | Na 13·11 | Cd 31·63 | Cl 40·00 | HO 15·25 |
| Chlorbaryum-Monocadmiat Ba Cl + Cd Cl + 4 HO | Ba 29·64 | Cd 24·20 | Cl 30·59 | HO 15·56 |
| Chlorkupfer-Monocadmiat Cu Cl + Cd Cl + 4 HO | Cu 16·29 | Cd 28·79 | Cl 36·40 | HO 18·51 |

Dritte Gruppe.

| Chlor-Bicadmiat. | Procentische Zusammensetzung. | | | |
|--|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Chlorammonium-Bicadmiat $H_{\frac{1}{2}} N Cl + 2 Cd Cl + HO$ | $H_{\frac{1}{2}} N$ 7·34 | Cd 45·68 | Cl 43·31 | HO 3·67 |
| Chlorkalium-Bicadmiat $Ka Cl + 2 Cd Cl + HO$ | K 14·71 | Cd 42·04 | Cl 39·86 | HO 3·37 |
| Chlorbaryum-Bicadmiat $Ba Cl + 2 Cd Cl + 5 HO$ | Ba 20·65 | Cd 33·76 | Cl 32·01 | HO 13·56 |
| Chlorstrontium-Bicadmiat $Sr Cl + 2 Cd Cl + 7 HO$ | Sr 13·47 | Cd 34·46 | Cl 32·67 | HO 19·38 |
| Chlorealcium-Bicadmiat $Ca Cl + 2 Cd Cl + 7 HO$ | Ca 6·64 | Cd 37·18 | Cl 35·26 | HO 20·91 |
| Chlormagnium-Bicadmiat $Mg Cl + 2 Cd Cl + 12 HO$ | Mg 3·54 | Cd 33·11 | Cl 31·40 | HO 31·93 |
| Chlormangan-Bicadmiat $Mn Cl + 2 Cd Cl + 12 HO$ | Mn 7·80 | Cd 31·65 | Cl 30·01 | HO 30·53 |
| Chloreisen-Bicadmiat $Fe Cl + 2 Cd Cl + 12 HO$ | Fe 7·90 | Cd 31·62 | Cl 29·98 | HO 30·49 |
| Chlorkobalt-Bicadmiat $Co Cl + 2 Cd Cl + 12 HO$ | Co 8·30 | Cd 31·48 | Cl 29·85 | HO 30·36 |
| Chlornickel-Bicadmiat $Ni Cl + 2 Cd Cl + 12 HO$ | Ni 8·32 | Cd 31·47 | Cl 29·84 | HO 30·35 |

Betrachtet man diese Anzahl von Verbindungen, so deuten dieselben wohl hinlänglich darauf hin, dass dem Metalle Cadmium oder respective seiner Chlorverbindung, ein eigenthümlicher Charakter inne wohne, welcher dasselbe in die Reihe der Chloride von Antimon, Zinn, Quecksilber, Gold, Platin, Palladium, stellt, welche ganz analoge Doppelverbindungen bilden, während die Chlorverbindungen von Kupfer, Mangan, Eisen etc. dieselben nicht eingehen. Auch Zink, ein Metall, welches gewöhnlich dem Cadmium als sehr nahe stehend bezeichnet wird, besitzt diese Eigenschaft nicht.

Betrachtet man ferner die Art der Entstehung dieser Doppelverbindungen, so zeigt sich, dass sie durch einfaches Vermengen jener Körper darstellbar sind, welche sich in den einzelnen Gliedern der obigen Formeln ausgedrückt finden. In den Doppelverbindungen selbst sind stets alle wesentlichen Eigenschaften, dieser sie zusammensetzenden Körper zu erkennen, ja die neuen Doppelchloride zerfallen häufig wieder in dieselben beim Umkrystallisiren.

Die einzelnen Glieder der Doppelchloride treten endlich in immer ganz bestimmten einfachen Äquivalentenverhältnissen auf. Dies schliesst aber den Begriff einer blossen Substitution des Cadmiums durch die, als basisch im obigen betrachteten Metalle, in der weiteren Bedeutung aus; und es macht jene nähere Gruppierung, welche in den angeführten Formeln erscheint, um so mehr wahrscheinlich, als die Construction dieser Formeln zu keiner einzigen Verbindung führt, welche nicht für sich isolirt bekannt wäre.

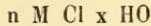
Es ercheint somit die Betrachtungsweise, welche für diese Doppelverbindungen angeführt wurde, wonach dieselben als Doppelsalze anzusehen sind, in welchen Chlorcadmium die Rolle des elektronegativen Gliedes vertritt, eben so wie Zinn, Antimon, Quecksilberchlorid etc. in ihren Doppelverbindungen, eine sehr nahe liegende, und eine diese eigenthümlichen Verbindungen schärfer charakterisirende.

Im Sinne der von A. Schrötter ¹⁾ für die Doppelverbindungen des Cyans aufgestellten Betrachtungsweise, nach welcher dieselben in nachbestimmten Typen gebildeten Gruppen vereinigt erscheinen, wären hingegen die angeführten Doppelverbindungen des Chlor-

¹⁾ In der oben citirten Abhandlung

Über neue Verbindungen des Chlorcadmiums mit basischen Chlormetallen. 353

cadmiums in zwei solcher Gruppen zu unterscheiden, die beide nach dem allgemeinen Typus

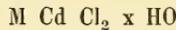


gebildet sind, in welchem Ausdruck $n =$ den Zahlen 2 und 3 entspricht und wenigstens ein $M = Cd$ ist.

Die Glieder der ersten Gruppe, deren allgemeiner Ausdruck

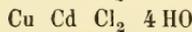


ist, entstehen daher, wenn die Hälfte von M durch die äquivalente Menge eines andern Metalles ersetzt ist, daher sie nach der Formel:

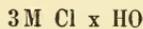


zusammengesetzt sind.

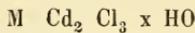
Die hierher gehörigen Glieder von den obigen Salzen sind



Die Glieder der zweiten Gruppe, deren allgemeiner Ausdruck



ist, entstehen, wenn ein oder zwei M durch ein anderes Metall in äquivalenter Menge ersetzt sind, und die Glieder derselben können daher die Formen



oder



annehmen.

Es gehören von den obigen Verbindungen folgende hierher:

| | |
|--------------|------------------------|
| Erste Form: | $(H_4 N) Cd_2 Cl_3 HO$ |
| | $K Cd_2 Cl_3 HO$ |
| | $Ba Cd_2 Cl_3 5 HO$ |
| | $Sr Cd_2 Cl_3 7 HO$ |
| | $Ca Cd_2 Cl_3 7 HO$ |
| | $Mg Cd_2 Cl_3 12 HO$ |
| | $Mn Cd_2 Cl_3 12 HO$ |
| | $Fe Cd_2 Cl_3 12 HO$ |
| | $Co Cd_2 Cl_3 12 HO$ |
| | $Ni Cd_2 Cl_3 12 HO$ |
| Zweite Form: | $(H_4 N)_2 Cd Cl_3$ |
| | $K_2 Cd Cl_3$ |
| | $Ca_2 Cd Cl_3 12 HO$ |
| | $Mg_2 Cd Cl_3 12 HO.$ |

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: [17](#)

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

Artikel/Article: [Über neue Verbindungen des Chlorcadmiums mit basischen Chlormetallen. 331-353](#)