XLVIII.**Darstellung einiger Cadmiumverbindungen.**

Von

K. Schüler.

(Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVII, 34.)

Schwefelcadmium in der Form des Greenockits erhielt der Verf. auf folgende Art. Reines, durch Schwefelwasserstoff gefälltes Schwefelcadmium wurde scharf getrocknet und mit dem Fünffachen an kohlensaurem Kali und Schwefel in einem Porcellantiegel, der in einem hessischen Tiegel stand, einer nicht allzu hohen Temperatur ausgesetzt. Nach langsamem Erkalten wurde der Inhalt des Tiegels mit Wasser ausgelaugt und hinterliess reguläre sechsseitige Prismen von Schwefelcadmium, welche in 100 Th. aus 77,9 Cd und 22,1 S bestanden. Eben so deutliche, aber weniger grosse Krystalle bildeten sich, wenn über geglühtes Chlorcadmium Schwefelwasserstoffgas geleitet wurde. Die Prismen hatten in beiden Fällen eine Combination des Hexagondodecaëders. Bei der Darstellung auf dem zuerst angeführten Wege muss die Anwesenheit von Kohle im Gemenge verhütet werden, damit nicht der Bildung von unterschwefligsaurem Kali ein Hinderniss entgegenstehe, sonst erhält man das Schwefelcadmium in Gestalt breiter, gelber, glimmerartiger Blättchen.

Wenn trocknes schwefelsaures Cadmiumoxyd in trockenem Wasserstoffgas geglüht wird, so bildet sich ebenfalls reines Schwefelcadmium und etwas metallisches Cadmium, kein Oxy-sulfuret, wie dies beim Zink der Fall ist.

Cadmiumoxyd in Octaëdern erhielt der Verf. durch Glühen des salpetersauren Salzes. Es ist bei auffallendem Licht dunkel blauschwarz, bei durchfallendem dunkelbraun mit einem Stich ins Violette; sein Pulver ist dunkelbraun.

Cadmiumchlorür-Ammoniak scheidet sich in mikroskopischen Octaëdern aus, wenn der Ueberschuss von Ammoniak, in welchem Chlorcadmium gelöst war, mit verdünnter Salzsäure abgesättigt wird. Es ist ein feines, in Wasser fast unlösliches

Pulver, welches bei nicht zu hoher Temperatur schmilzt, beim Erkalten krystallinisch erstarrt und bei stärkerem Erhitzen ohne Rückstand sublimirt. Es ist wasserfrei und besteht aus $\text{CdCl} + 3\text{NH}_3$. Zink liefert diese Verbindung nicht.

Leitet man in eine ammoniakalische Lösung von Chlorcadmium schweflige Säure, so scheidet sich schwefligsaures Cadmium-Ammoniumoxyd als ein krystallinischer Niederschlag aus, der in Wasser noch schwerer löslich ist, als die vorige Verbindung, und aus rhombischen Prismen besteht. In überschüssiger schwefliger Säure löst sich etwas davon, in der neutralen Flüssigkeit aber, aus welcher er sich abschied, ist keine Spur Cadmium mehr enthalten. An der Luft verliert das Salz schwefligsaures Ammoniak; es besteht aus $\text{CdS} + \text{NH}_3\text{H}_2\text{S}$. Die Unlöslichkeit dieser Verbindung kann nicht als Trennungsmittel des Cadmiums vom Zink angewendet werden, weil sie bei Gegenwart von Zinksalzen löslicher wird.

Cyancadmium erhielt der Verf. als voluminösen Niederschlag, wenn er zu einer nicht zu verdünnten Lösung von Chlorcadmium reines Cyankalium (aus Blausäure und Kalihydrat in Alkohol gelöst, bereitet) hinzufügte. An der Luft ist es unveränderlich, gegläht verliert es kein Wasser und reducirt sich. Es besteht aus CdCy .

Cadmium-Kupfercyanür. Wenn man zu dem mit Blausäure übergossenen Cadmiumoxydhydrat, welches sich nur schwer löst, frisch gefälltes kohlensaures Kupferoxydhydrat zufügt, so lösen sich beide zu einer anfangs farblosen, dann schwach rosenrothen, in der Wärme (bei $20-25^\circ \text{C.}$) purpurrothen Flüssigkeit. Wird diese etwas concentrirt, so scheiden sich schmutzig braunrothe Krystalle ab, welche aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt, rosenrothe, glasglänzende, geschobene vierseitige Säulen darstellen. Sie sind bis 150°C. unveränderlich, werden bei höherer Temperatur matt und dann schmelzen sie zu einer braunen Flüssigkeit, welche unter Abgabe von Cyanwasserstoff und Cadmium sich zerlegt. Aus der Lösung der Krystalle wird durch Schwefelwasserstoff Schwefelcadmium, durch Salzsäure Kupfercyanür, durch Kali ein Theil des Kupfers gefällt. Die Verbindung löst sich nur in heisser concentrirter Salzsäure völlig, in Ammoniak und Kali gar nicht, überhaupt ist sie schwer

zerstörbar auf nassem Wege. Die Analyse, durch Glühen mit Salpeter bewerkstelligt, lieferte als Zusammensetzung im Mittel aus drei Analysen:

		Berechnet.
Cd	45,51	Dies entspricht 44,1
Cu	24,51	$2\text{CdCy} + \text{CuCy}$ 25,0
Cy	29,98	30,9

Cadmium-Kupfercyanid. Lässt man eine Lösung von Blausäure, welche neben Kupferoxydhydrat Cadmiumoxydhydrat enthält, an der Luft langsam verdunsten, so erhält man nach einiger Zeit farblose, schiefe, vierseitige Prismen von lebhaftem Glanz. Diese zerfallen, unter Verlust von 18,4 p. C. zu einem feinen Mehl, verlieren dabei Wasser und Blausäure und zersetzen sich bei höherer Temperatur unter Verflüchtigung von Cadmium und Hinterlassung einer dunkel gelbbraunen Substanz.

Sie enthalten im Mittel aus drei Analysen in 100 Th.:

		Berechnet.
Cd	50,01	Dies entspricht 50,43
Cu	14,07	$2\text{CdCy} + \text{CuCy}$ 13,87
Cy	35,92	35,70

Quecksilber-Cadmiumcyanür bildet quadratische Prismen, die luftbeständig sind, in kaltem Wasser sich leicht lösen, von verdünnten Säuren und concentrirter Kalilauge völlig zersetzt werden und bei erhöhter Temperatur alles Quecksilber als solches abgeben.

Sie enthielten in 100 Th.:

		Berechnet.
Cd	19,47	Dies entspricht 20,4
Hg	56,09	$2\text{CdCy} + 3\text{HgCy}$ 55,2
Cy	24,44	24,4

Versuche zur Darstellung des Cadmiumäthyls nach der bekannten Methode lieferten krystallisirte Verbindungen von Jodcadmium und eine bei 0° condensirbare Gasart, welche der Verf. für das isolirte Aethyl hält.