Kocht man die Pulver in Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge, so treten im Pulver der Ignatiushohne, nicht im Brechnusspulver, eigenthümliche Krystalle auf, die entweder als Bündel von Raphiden, welche von einer Mittelsäule ausgehen, oder als Agglomerate feiner Nadeln sichtbar sind.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Eine neue Bestimmung des Atomgewichtes des Cadmiums haben H. N. Morse und H. C. Jones¹⁾ ausgeführt. Zu derselben wurden sie veranlasst, weil sie fanden, dass die Methode der Reinigung des Metalls durch fractionirte Destillation, welche sich bei der Arbeit von Morse und Burton²⁾ über das Atomgewicht des Zinks so gut bewährt hatte und welche auch von Burton und Vorce³⁾ bei der Atomgewichtsbestimmung des Magnesiums mit bestem Erfolge angewandt worden ist, auch beim Cadmium gute Resultate lieferte.

Da während der Ausführung dieser Untersuchung die Abhandlung von Partridge⁴⁾ über denselben Gegenstand erschien, und dieser Autor ebenfalls zur Reinigung seines Ausgangsmaterials die Destillation des Metalls ausgeführt hatte, so dehnten die Verfasser ihre Untersuchungen, die sie anfangs nur auf die Ueberführung des Metalls in Oxyd beschränken wollten, auch auf die Bestimmung des Verhältnisses von Cadmiumoxalat zu Cadmiumoxyd aus, weil diese Methode unter den von Partridge angewandten ihnen als die aussichtsvollste erschien.

Als Ausgangsmaterial benutzten die Verfasser von Schuchardt bezogenes »cadmium met. puriss. galv. reduc.« Dieses pulverförmige Metall wurde zunächst in einer Verbrennungsröhre im Strome sorgfältig gereinigten Wasserstoffs längere Zeit erhitzt und auf diese Weise in

1) American chemical Journal 14, 261.

2) Vergl. diese Zeitschrift 28, 651.

3) Vergl. diese Zeitschrift 30, 396.

4) Vergl. diese Zeitschrift 30, 656.

Form von zur Destillation geeigneten Barren erhalten. Im Uebrigen wurde die Reinigung durch Destillation ganz in der beim Zink (l. c.) befolgten Weise ausgeführt.

Während nach Partridge's Angaben bei dessen Versuchen schon nach der zweiten Destillation völlige Reinheit des Metalls erreicht war, fanden die Verfasser, dass eine sechsmalige Wiederholung der fractionirten Destillation erforderlich war, um bei ihrem Material zu einer vollständigen Entfernung der fremden Körper, speciell des Arsens, zu gelangen.

Bei den ersten Destillationen liess sich in dem im oberen Theile des Rohres entstandenen Anfluge stets Arsen nachweisen, nach der sechsten Destillation konnten die Verfasser darin nur noch Cadmium auffinden. Ebenso liess sich in dem hierbei erhaltenen Destillat auf spectrokopischem Wege keinerlei Verunreinigung entdecken.

Die Ueberführung von Cadmium in das Oxyd wurde nach dem auch beim Zink befolgten Princip ausgeführt, wonach das Metall in Salpetersäure (deren Reinigung genau wie bei der Atomgewichtsbestimmung des Zinks vorgenommen wurde) gelöst, die Lösung dann zur Trockne eingedampft und der Rückstand einer allmählich immer mehr gesteigerten Temperatur ausgesetzt wurde.

Die Operation wurde in zwei in einander gestellten Porzellantiegeln vorgenommen, die bei der Wägung durch zwei ganz gleichartige tarirt wurden. Ich verweise hinsichtlich aller Einzelheiten auf die oben erwähnte Berichterstattung über die Atomgewichtsbestimmung des Zinks.

Da das Cadmiumoxyd in der Hitze des Muffelofens das Porzellan stark angreift, so konnte in dieser Hinsicht nicht analog wie beim Zink verfahren werden, sondern als stärkste Hitze nur die eines Gebläses angewandt werden, wobei der Porzellantiegel in einen Nickeltiegel eingesetzt wurde. Es wurde in jedem Falle nach der Wägung des Oxydes durch Prüfung mit Jodkalium und Salzsäure die Abwesenheit von Oxyden des Stickstoffs constatirt.

Die von Morse und Jones erhaltenen Werthe sind folgende:

Laufende Nummer	Angewandtes Cadmium <i>g</i>	Erhaltenes Cadmiumoxyd <i>g</i>	Atomgewicht des Cadmiums bezogen auf	
			O = 16	O = 15,96
1.	1,77891	2,03288	112,070	111,790
2.	1,82492	2,08544	112,078	111,798
3.	1,74688	1,99626	112,078	111,798
4.	1,57000	1,79418	112,053	111,773
5.	1,98481	2,26820	112,061	111,781
6.	2,27297	2,59751	112,059	111,779
7.	1,75695	2,00775	112,086	111,806
8.	1,70028	1,94305	112,059	111,779
9.	1,92237	2,19679	112,083	111,803
10.	1,92081	2,19502	112,078	111,798

Summe resp.

Mittel	18,47890	21,11708	112,0705	111,7905
--------	----------	----------	----------	----------

Bei der Ueberführung des oxalsauren Cadmiums in Cadmiumoxyd verfahren die Verfasser in einer der eben beschriebenen Methode ziemlich ähnlichen Weise.

Sie lösten reines Cadmium in reiner Salpetersäure auf, trieben den Ueberschuss der Säure durch Eindampfen weg, lösten den Rückstand in Wasser und fügten eine dem vorhandenen Cadmium nicht ganz entsprechende Menge reiner Oxalsäurelösung zu. Das nach einigen Augenblicken sich ausscheidende Cadmiumoxalat wurde auf einem Porzellantisch gesammelt, durch Auswaschen völlig von Salpetersäure befreit und 24 Stunden lang bei 150° C. im Luftbade getrocknet. Hiervon wurden geeignete Mengen mit der nöthigen Vorsicht (um Fehler durch die hygroskopischen Eigenschaften des Salzes zu vermeiden) abgewogen, in Porzellantieglern, von gleicher Art wie die bei den ersten Versuchen benutzten, allmählich erhitzt, bis die ganze Masse gleichmässig braun geworden war. Nun wurde in Salpetersäure gelöst und wie bei dem ersten Verfahren die Umwandlung in Oxyd durchgeführt.

Der Herstellung einer ganz reinen, beim Glühen keinen Rückstand hinterlassenden Oxalsäure wandten die Verfasser bei diesen Versuchen grosse Sorgfalt zu. Sie behandelten eine grosse Menge Oxalsäure mit kaltem Wasser bis zur Sättigung des letzteren und verdampften die Lösung zur Krystallisation. Die so erhaltene Säure krystallisirten sie noch zweimal in der gleichen Weise um, erhitzen sie dann zwei Tage lang

mit 15procentiger Salzsäure und krystallisirten die beim Abkühlen sich ausscheidende Oxalsäure zweimal aus 95procentigem Alkohol und zweimal aus Aether um. Hierauf wurde das Material in Wasser gelöst und gekocht bis der Geruch nach Oxalsäureäthyläther völlig verschwunden war. Die beim Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle hinterliessen nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Wasser beim Glühen keinen Rückstand.

Das bei den oben beschriebenen Versuchen der Atomgewichtsbestimmung benutzte Wasser war sämmtlich in der auch für die Salpetersäure angewandten Weise so destillirt worden, dass es sich an Platinflächen condensirte.¹⁾

Die nach diesem Verfahren ausgeführten Versuche lieferten folgende Zahlen:

Laufende Nummer	Angewandtes Cadmium- oxalat g	Erhaltenes Cadmium- oxyd g	Atomgewicht des Cadmiums wenn			
			O=16 C=12,001	O=16 C=12,003	O=15,96 C=11,971	O=15,96 C=11,973
1.	1,53937	0,98526	112,026	112,033	111,746	111,753
2.	1,77483	1,13582	111,981	111,988	111,701	111,708
3.	1,70211	1,08949	112,049	112,056	111,769	111,776
4.	1,70238	1,08967	112,051	112,058	111,771	111,778
5.	1,74447	1,11651	112,019	112,026	111,739	111,746
Summe						
resp. Mittel	8,46316	5,41675	112,025	112,032	111,745	111,752

Die Verfasser halten die nach der ersten Methode erhaltenen Werthe, weil sie von der Grösse des Atomgewichtes von Kohlenstoff unabhängig sind und nach einem wesentlich einfacheren Verfahren erhalten wurden, für zuverlässiger und geben als die wahrscheinlichste Zahl für das Atomgewicht des Cadmiums den auf Sauerstoff = 16 bezogenen, aus dem Verhältniss der Summe des angewandten Cadmiums zur Summe des erhaltenen Cadmiumoxyds sich berechnenden Werth

112,0706.

Im Anschluss an ihre eigenen Resultate geben die Verfasser einen historischen Ueberblick über die bisherigen Versuche das Atomgewicht des Cadmiums zu bestimmen. Danach sind bisher folgende Methoden zur Anwendung gekommen:

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift 28, 652.