Ueber einige Cadmiumverbindungen;

von Dr. *Hugo Schiff*,

Privatdozent in Bern.

In den folgenden Zeilen *) gebe ich einige Notizen über mehrere früher noch nicht beschriebene Verbindungen des Cadmiums, welche ich bei Gelegenheit der Darstellung von Cadmiumpräparaten untersucht habe. Die fraglichen Verbindungen bieten an und für sich ein untergeordnetes Interesse dar, da das Cadmium sich im Allgemeinen dem Zink ganz analog verhält, da sich die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindungen leicht voraussehen läßt und endlich nur wenige derselben in charakteristischen Formen zu bekommen sind. Ich werde mich daher in der Beschreibung derselben ganz kurz fassen. Bei den Verbindungen der organischen Säuren mit dem Cadmium war es mir hauptsächlich um die Bestimmung des Wassergehalts zu thun; da die Bestimmung des Gehalts an Cadmium durch einfaches Glühen des Salzes zu bewerkstelligen war, so habe ich auch diese Bestimmungen ausgeführt und gebe der Vollständigkeit halber die gefundenen Procentzahlen an.

Cadmiumbenzoat $C_7H_5CdO_2 + H_2O$. — Eine Lösung von Benzoësäure zersetzt das Cadmiumcarbonat und liefert beim Eindunsten kugelige Aggregate von glänzenden nadelförmigen Krystallen. Dieselben lösen sich in heißem Wasser, wenig in Weingeist.

Gefunden 9,27 pC. Wasser und 28,1 pC. Cadmium.

Berechnet 9,23 „ „ „ 28,7 „ „

*) Die hier gebrauchten Mischungsgewichte sind für $H = 1$, $C = 12$, $O = 16$ und $S = 32$.

Von einem beim Eindampfen der Lösung niederfallenden gelben Pulver, wovon Gmelin (dessen Lehrbuch Bd. VI, S. 32) berichtet, konnte ich nichts bemerken.

Cadmiumnitrobenzoat $C_7H_4(NO_2)CdO_2 + 2 H_2O$. — Wurde wie das Benzoat dargestellt und beim Eindampfen in glimmerglänzenden Schuppen erhalten, die sich in heißem Weingeist nur sehr wenig lösten.

Gefunden 13,5 pC. Wasser und 25,0 pC. Cadmium.

Berechnet 13,9 " " " 25,2 " "

Cadmiumcinnamat $C_9H_7CdO_2 + H_2O$. — Fällt beim Vermischen der Lösung eines Cadmiumsalzes mit der eines Zimmtsäuresalzes in krystallinischen Flocken nieder. Unlöslich in Wasser, wenig in heißem Weingeist. Aus letzterer Lösung erhält man beim Verdunsten sternförmig gruppierte Nadeln des Salzes.

Gefunden 8,1 pC. Wasser und 25,1 pC. Cadmium.

Berechnet 8,1 " " " 25,3 " "

Cadmiumanisat. — Verhält sich in Betreff der Löslichkeit gerade wie das Benzoat.

Cadmiumsuccinat $C_4H_4Cd_2O_4$. — Trägt man Cadmiumcarbonat in eine warme Bernsteinsäurelösung ein, so löst sich dieses zuerst auf und man erhält bei weiterem Zusatz einen krystallinisch-körnigen Niederschlag des wasserfreien Salzes. Dasselbe ist in Wasser und Weingeist unlöslich, in Bernsteinsäurelösung löst es sich nur sehr wenig. — Weder aus dieser noch aus der anfangs erwähnten Lösung konnte ich ein saures Salz erhalten.

Cadmium gefunden 48,6, berechnet 49,1 pC.

Cadmiumparatartrat (Uvat) $C_4H_4Cd_2O_6$. — Wird wie das Succinat erhalten und ist ihm auch ganz ähnlich. Ein saures Salz konnte ich auch hier nicht erhalten.

Cadmium gefunden 42,7, berechnet 43,0 pC.

Cadmiumtannat. — Eine warme Gerbsäurelösung giebt mit der Lösung eines Cadmiumsalzes einen weissen, beim Trocknen grüngelb werdenden Niederschlag, der in Wasser und Weingeist unlöslich ist. Der bei 100° getrocknete Niederschlag ist wasserfrei, liefert aber 21,4 pC. Cadmium. — Für die Strecker'sche Formel der Gerbsäure entspräche diefs $C_{27}H_{19}Cd_3O_{17}$; nach der von Knop vorgeschlagenen Formel stimmt diefs mit $C_{18}H_{14}Cd_2O_{11}$. — Erstere verlangt 21,4 pC., letztere 21,6 pC. Cadmium.

Ammoniumcadmiumsulfat. — Bei einer aus heifser concentrirter Lösung erhaltenen Krystallisation habe ich nur den Wassergehalt bestimmt und denselben (gefunden 24,05, berechnet 24,10 pC.) mit dem der bei allmählichem Verdunsten erhaltenen Krystalle übereinstimmend gefunden.

Cadmiumphosphamat $NHPO, Cd, O_2 + H_2O$. — Wurde eben so dargestellt, wie ich es in meiner Abhandlung über die Phosphaminsäure (diese Annalen CIII, 168) bei den anderen Phosphamaten beschrieben habe. Es ist ein weifser, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinender Niederschlag *).

Gefunden	12,0 pC. Wasser,	36,6 Cadmium	und 20,6 Phosphor.
Berechnet	11,9 „ „	36,8 „ „	20,6 „

Magnesiumcadmiumsulfat $SCdMgO_4 + 3 H_2O$. — Aus zur Hälfte mit Magnesium- zur Hälfte mit Cadmiumcarbonat gesättigter verdünnter Schwefelsäure erhält man beim Verdunsten das Doppelsalz in verschoben vierseitigen Säulen. Das Salz ist in Wasser leicht löslich.

*) In der angeführten Abhandlung habe ich die Phosphamate als amorphe flockige Niederschläge beschrieben. Ich muß diese Angabe hier dahin berichtigen, daß sämtliche beschriebene Phosphamate bei gehöriger Vergrößerung Krystallisation erkennen lassen.

Gefunden 25,1 pC. Wasser, 14,5 S, 26,1 Cd und 5,5 Mg.

Berechnet 24,8 „ „ 14,7 „ 25,7 „ „ 5,5 „

Cadmiumbrechweinstein. — Versetzt man eine Lösung des gewöhnlichen Brechweinsteins mit der Lösung eines Cadmiumsalzes, so entsteht ein weißer Niederschlag, welcher, über Chlorcalcium getrocknet, bei 100° 4,84 pC. und bei 200° 9,7 pC. Wasser verliert.

Von dem bei 200° getrockneten Salze gaben 0,614 Grm., entsprechend 0,681 Grm. wasserhaltigen Salzes,

0,295 Grm. $\text{Sb}_2\text{O}_4 = 0,236$ Grm. Sb = 34,7 pC. und

0,118 Grm. $\text{Cd}_2\text{O} = 0,103$ Grm. Cd = 15,13 pC.

Diefs entspricht der Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{SbCdO}_8$ für das lufttrockene Salz, welche 35,15 pC. Sb und 15,26 pC. Cd verlangt. Das bei 100° getrocknete Salz ist $\text{C}_4\text{H}_4\text{CdSbO}_7$.

Wasserverlust gefunden 4,84, berechnet 4,9 pC.

Das bei 200° getrocknete Salz ist $\text{C}_4\text{H}_2\text{CdSbO}_6$.

Wasserverlust gefunden 9,7, berechnet 9,8 pC.

Mit der französischen Schule übereinstimmend betrachte ich das bei 100° getrocknete Salz als $\text{C}_4\text{H}_4(\text{SbO})\text{CdO}_6$, d. h. als Weinsäure, worin das eine der basischen Wasserstoffäquivalente durch das zusammengesetzte anorganische Radical SbO, Antimonyl, ersetzt ist. Unser Salz ist also Antimonyl-cadmiumtartrat.

In Betreff der Constitution des bei 200° getrockneten Salzes kann ich der von Gerhardt (dessen Lehrbuch Bd. II, S. 36) geäußerten Meinung nicht beistimmen. Derselbe betrachtet die in höherer Temperatur getrockneten Antimonylmetalltartrate als $\text{C}_4\text{H}_2(\text{SbO})\text{MO}_5$ (M = Metall) und vergleicht sie dem Weinsäureanhydrid $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$. Ich glaube indessen nicht, daß diese Salze den Anhydriden an die Seite zu stellen sind, und diels schon um deswillen nicht, weil ja die austretenden Bestandtheile gar nicht basischer Natur sind. Viel eher will es mir scheinen, daß bei der erhöhten Tem-

peratur eine Reduction des Antimonyls stattfindet. Es tritt dessen Sauerstoff mit $2H$ verbunden als Wasser aus und es bleibt die nun nicht mehr SbO , sondern Sb enthaltende Verbindung $C_4H_2SbCdO_6$. Dieser Verbindung müssen wir eine den übrigen Tartraten ganz analoge Zusammensetzung vindiciren, und haben hierbei nur zu beachten, daß das Antimon einen dreien Aequivalenten Wasserstoff gleichkommenden Substitutionswerth besitzt, wie wir dieß beispielsweise an den der Grundform $\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix} \left\{ \right.$ entsprechenden Verbindungen $\begin{matrix} Sb \\ Cl_3 \end{matrix} \left\{ \right.$

$\begin{matrix} Sb \\ Br_3 \end{matrix} \left\{ \right.$ $\begin{matrix} Sb \\ Fl_3 \end{matrix} \left\{ \right.$ $\begin{matrix} Sb \\ H_3 \end{matrix} \left\{ \right.$ erkennen.

Die analoge Zusammensetzung obigen Salzes mit den übrigen Tartraten ergibt sich leicht aus folgender Zusammenstellung, in welcher wir die Kohlenstoff- und Sauerstoffäquivalente der Weinsäure mit T bezeichnet haben. Die den eingeklammerten Werthen rechts oben angehängte Ziffer bezeichnet die Summe der ersteren in Wasserstoffwerthen.

Auf diese Weise haben wir :

Weinsäurehydrat	$T + (H_6)^6$
Saures Tartrat	$T + (H_5M)^6$
Neutrales Tartrat	$T + (H_4M_2)^6$
Antimonylmetalltartrat bei 100^0 . .	$T + (H_4[SbO]M)^6$
„ „ 220^0 . .	$T + (H_2SbM)^6$.

Es geht hieraus hervor, daß wir letztere Verbindung als Antimoncadmiumtartrat zu betrachten haben.

Kocht man die Flüssigkeit, aus welcher das Antimonylcadmiumtartrat gefällt worden ist, so erhält man noch weitere weißse Niederschläge, welche Cadmium und Antimon enthalten. Die verschiedenen Analysen dieser Fällungen gaben mir sehr abweichende Resultate. Es sind dieß wahrscheinlich Tartrate, in denen die zwei basischen Wasserstoffäquivalente durch

Antimonyl und Cadmium in verschiedenen gegenseitigen Verhältnissen vertreten sind.

Bei den dem Brechweinstein analog zusammengesetzten Borsäureverbindungen ist eine der oben angeführten Betrachtungsweise entsprechende Constitution anzunehmen, da auch das Bor dreien Aeq. Wasserstoff gleichwerthig ist.

Die Lösungen von Arsenigsäure-, Arsensäure- und Antimonsäure-Salzen geben mit Lösungen von Cadmiumsalzen weisse, in Wasser unlösliche Niederschläge.

Ueber einige Reductionsverhältnisse der Fehling'schen Lösung; von *Demselben*.

Rigaud (diese Annalen XC, 297), sowie Städeler und Krause (Mittheil. d. naturf. Gesellschaft in Zürich 1854, S. 473) haben das Reductionsverhältnifs des Traubenzuckers und Milchzuckers dahin bestimmt, dafs eine Quantität Kupferoxyd, welche durch 7 Theile Traubenzucker in Oxydul übergeführt wird, 10 Theile Milchzucker zu demselben Zwecke erfordert, während Boedeker (Henle u. Pfeuffer's Zeitschrift VI, Heft 2) dieses Verhältnifs gleich 3 zu 4 (oder 7,5 zu 10) angiebt. Einige Milchzuckerbestimmungen, die ich in letzter Zeit zu machen hatte, veranlafsten mich, obige Angaben einer wiederholten Prüfung zu unterziehen. Ich benutzte hierzu eine Milchzuckerlösung, wovon 1 CC. 0,005 Grm. Zucker entsprach, und erhielt bei vier Versuchen folgende Resultate :