

ARCHIV DER PHARMACIE.

~~~~~  
229. Band, 8. Heft.  
~~~~~

Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institut der
Universität zu Breslau.

I. Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorcadmium.

Von W. Kwasnik.

(Eingegangen den 6. X. 1891.)

Im Anschluß an meine Arbeit über die Einwirkung von Ammoniak auf Chlorzink in alkoholischer Lösung¹ habe ich den Verlauf der gleichen Reaktion nunmehr auch bei Chlorcadmium studiert. Wie ich gezeigt habe, erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf eine 10proz. alkoholische Lösung von Chlorzink ein Chlorzinkammon von der Formel $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, welches beim Erhitzen die Hälfte seines Ammoniaks abgibt und die Verbindung $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ zurückläßt.

Es war zu untersuchen, ob bei der großen Ähnlichkeit, welche die Cadmiumverbindungen mit den Zinkverbindungen haben, auf demselben Wege auch das entsprechende Chlorcadmiumammon zu erhalten sei.

Die vorhandenen Untersuchungen² von Croft, Schüler und von Hauer über die Einwirkung von Ammoniak auf Chlorcadmium berücksichtigen nur das trockene Salz oder die wässrige Lösung, während Angaben über das Verhalten der alkoholischen Lösung fehlen.

Croft hat gefunden, daß beim Leiten von Ammoniakgas über trockenes, wasserfreies Chlorcadmium, letzteres sechs Moleküle des Gases absorbiert und damit die — allerdings sehr unbeständige — Verbindung

¹ Arch. d. Pharm. Bd. 229, Hft. 4, 1891.

² Croft: The London a. Edinbourg philosophical magazine and Journ. of Science. July-December 1842, Vol. 21, p. 355. On some salts of Cadmium. Schüler: Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 87, 88, p. 43. von Hauer: Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. Bd. XV., 1855, I., 31, Vortr. über einige Cadmiumsalze.

$\text{CdCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ bildet. Derselbe Körper soll nach Schüler auch erhalten werden, wenn man eine Lösung von Chlorcadmium mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt und dann teilweise mit verdünnter Salzsäure sättigt; er behauptet zugleich, daß dieses dasselbe Salz sei, welches man durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung von Chlorcadmium in Ammoniak erhalte. von Hauer hat bei diesem Verfahren jedoch einen Körper erhalten der nur zwei Molekel Ammoniak enthielt. Croft sagt ferner über die von ihm dargestellte Verbindung, daß sie beim Stehen an der Luft vier Molekel Ammoniak verliere und in $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ übergeht. Da der Verlust noch weiter geht, wenn das Salz bei erhöhter Temperatur getrocknet wird, so trocknete es von Hauer zwischen Fließpapier und fand nun genau die Zusammensetzung $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Die Einwirkung von Ammoniak auf die alkoholische Lösung des Chlorcadmiums wurde von mir in derselben Weise ausgeführt, wie ich es bei der Darstellung des Chlorzinkammons beschrieben habe. Um eine störende Einwirkung des an das Chlorcadmium gebundenen Krystallwassers möglichst zu beseitigen, wurde Cadmiumkarbonat in Salzsäure aufgelöst, die Lösung auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand zerrieben und nochmals auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis ein staubtrockenes Pulver resultierte. Dieses wurde sofort in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung von dem zurückbleibenden basischen Salze abfiltriert und nun in die Lösung so lange Ammoniakgas eingeleitet, bis dieselbe nichts mehr aufnahm. Der sofort entstehende Niederschlag war im Überschufs des Ammoniaks nicht löslich. Derselbe wurde nach dem Absetzen auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen und bei 50° im Luftbade getrocknet.

Ich erhielt so als Reaktionsprodukt ein weißes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver, welches in allen seinen physikalischen Eigenschaften dem Chlorzinkammon vollkommen gleicht. Eine qualitative Untersuchung ergab als Bestandteile Cd , Cl , NH_3 .

Zur quantitativen Bestimmung wurde die Substanz in schwach salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und in der erwärmten Lösung das Cadmium durch kohlenaures Kalium gefällt. Nach dem Glühen wurde es als CdO gewogen. Das Chlor wurde gewichtanalytisch als Chlorsilber bestimmt. Das Ammoniak wurde durch Platinchlorid gefällt und hierauf das Ammoniumplatinchlorid durch Glühen in Platin übergeführt. Aus dem zurückbleibenden Platin wurde die Menge des Ammoniaks berechnet.

Cadmiumbestimmung.

- I. 0,3060 Substanz gaben 0,1824 CdO = 0,1595 Cd
 II. 0,4591 „ „ 0,2736 CdO = 0,2393 Cd

Chlorbestimmung.

- I. 0,2766 Substanz gaben 0,3644 AgCl = 0,0898 Cl
 II. 0,5532 „ „ 0,7292 AgCl = 0,1802 Cl

Ammoniakbestimmung.

- I. 0,4060 Substanz gaben 0,3450 met. Pt = 0,594 NH₃
 II. 0,2700 „ „ 0,2300 met. Pt = 0,396 NH₃

Danach stellt sich das Verhältnis zwischen



Als Formel ergibt sich daher $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Berechnet für		Gefunden		Im Mittel:
$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$:		I.	II.	
Cd	51,62	52,11	52,13	52,12
Cl	32,72	32,46	32,57	32,52
NH ₃	15,66	14,63	14,78	14,71
	100,00			99,35

Das hier dargestellte Chlorcadmiumammon ist also vollkommen analog wie das Chlorzinkammon zusammengesetzt und kann, wie dieses, als ein Substitutionsprodukt des Chlorammons aufgefaßt werden



Bei der in vieler Beziehung so vollkommenen Übereinstimmung beider Verbindungen war es von Interesse, zu untersuchen, ob das Chlorcadmiumammon sich gegen höhere Temperaturen ebenso verhalten werde, wie die entsprechende Zinkverbindung, umsomehr als der Körper $\text{CdCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ sich nirgends erwähnt findet.

Das weiße Pulver wurde in eine Retorte von schwer schmelzbarem Glase gebracht und dieselbe zunächst in allen ihren Teilen schwach erwärmt, bevor mit dem eigentlichen Erhitzen begonnen wurde. Der Hals der Retorte war thunlichst geneigt, um ein schnelles Abfließen des entstehenden Destillates zu ermöglichen, und als Vorlage waren kalte Glasplatten gewählt, auf denen sich das Destillat gut ausbreitet, wodurch eine schnelle Abkühlung und ein leichtes Loslösen des Präparates begünstigt wird. Die Erscheinungen bei dieser Behandlung des Chlorcadmiumammons waren genau dieselben wie bei der Zinkverbindung. Auch hier bildeten sich zuerst weiße Nebel, gleichzeitig trat Ammoniakgeruch auf, allmählich sank das Pulver zusammen und schmolz unter

steter Abgabe von Ammoniak zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche bei weiterem Erhitzen in ruhiges Kochen kam und vollständig überdestillierte. Das Destillat erstarrte auf den vorgelegten Glasplatten sofort zu einer schwach gelblich gefärbten, durchsichtigen, glasigen Masse, welche sich von der entsprechenden Zinkverbindung nur durch ihre größere Luftbeständigkeit unterschied. Während die Zinkverbindung leicht Feuchtigkeit anzieht, ist die Cadmiumverbindung weit weniger hygroskopisch. An trockener Luft lassen sich beide lange Zeit unverändert aufbewahren.

Cadmiumbestimmung.

- I. 0,3031 Substanz gaben 0,1921 CdO = 0,1679 Cd.
 II. 0,6024 " " 0,3844 CdO = 0,3363 Cd.

Chlorbestimmung.

- I. 0,3989 Substanz gaben 0,5728 AgCl = 0,1418 Cl.
 II. 0,5980 " " 0,8592 AgCl = 0,2127 Cl.

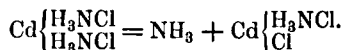
Ammoniakbestimmung.

- I. 0,4406 Substanz gaben 0,4875 PtCl₄ · 2NH₄ Cl = 0,0371 NH₃.
 II. 0,6607 " " 0,7312 PtCl₄ · 2NH₄ Cl = 0,0556 NH₃.

Berechnet für CdCl₂ · NH₃: Gefunden: Im Mittel:

		I	II	
Cd	56,00	55,39	55,83	55,58
Cl	35,50	35,54	35,52	35,53
NH ₃	8,50	8,42	8,41	8,42
	100,00			99,53

Es geht aus diesen Analysen hervor, daß bei der Destillation des Chlorcadmiumammons dasselbe Resultat erhalten wird, wie bei der Zinkverbindung, es spaltet sich die Hälfte des Ammoniaks ab, der Rest ist dann unzersetzt flüchtig, der Prozess vollzieht sich nach der Gleichung



Interessant ist ferner die Beobachtung, daß die schon beim metallischen Zink und Cadmium hervortretende verschiedene Flüchtigkeit sich auch auf die hier dargestellten Verbindungen überträgt. Während bei der Destillation des Chlorzinkammons die Flamme eines kräftigen Dreibrenners erforderlich ist und die Temperatur bis zur Rotglühhitze gesteigert werden muß, um die geschmolzene Verbindung überzutreiben, vollzieht sich derselbe Prozess bei der Cadmiumverbindung mit Leichtigkeit schon bei Anwendung eines gewöhnlichen Bunsenbrenners.

Breslau, im September 1891.