

LXIII.

Ueber die Zusammensetzung des schwefelsauren Cadmiumoxydes.

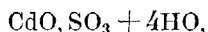
Von

Karl Ritter v. Hauer,

Vorstand des Laboratoriums der k. k. geolog. Reichsanstalt.

(Aus den Sitzungsber. der kais. Akad. der Wissensch. Bd. XXV. vom Verf. mitgetheilt.)

Die chemische Constitution des schwefelsauren Cadmiumoxydes, welches erhalten wird, wenn man eine nicht überschüssige Säure enthaltende Lösung durch Abdampfen und Erkaltenlassen zur Krystallisation bringt, ist zuerst von Stromeyer, dem Entdecker dieses Metalles, untersucht worden*). Es ist dies die gewöhnliche Form, welche zumeist erhalten wird, und unter Bedingungen entsteht, bei welchen sich die unter dem Namen der Vitriole bekannten Verbindungen der Schwefelsäure mit Metalloxyden von der Formel RO bilden. Stromeyer fand, dass 100 Theile wasserfreies Salz 34,2653 Theile Krystallwasser aufnehmen, wonach 100 Theile des krystallisirten Hydrates 25,51 p. C. Wasser enthalten. Gestützt auf die Ergebnisse dieser Analyse nahm man in dieser Verbindung 4 Aequivalente Wasser an und schrieb dafür die Formel:



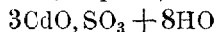
welche seit dem Jahre 1818, in welchem Stromeyer seine Untersuchungen über das Cadmium publicirte, keine weitere Bestätigung erhielt. Krystallographisch ist das Salz von Rammelsberg untersucht worden**), welcher zeigte, dass dasselbe nicht, wie man früher vermuthet hatte, mit dem Zinkvitriol isomorph sei. Da das schwefelsaure Cadmiumoxyd gleich allen übrigen zur Magnesia-gruppe gehörigen Oxyden mit schwefelsaurem Ammoniak und Kali Doppelsalze bildet, die mit diesen isomorph sind

*) Schweigger's Journal. Bd. XXII. S. 369.

**) Sein Handbuch der krystallographischen Chemie. Berlin 1855. S. 104.

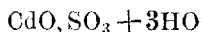
und 6 Aequivalente Wasser enthalten, so hat Otto in seinem Lehrbuche die Vermuthung ausgesprochen, dass wohl auch ein Hydrat des schwefelsauren Cadmiumoxydes existiren dürfte, welches eine den Vitriolen analoge Menge Wasser enthalten müsse.

In der Absicht, zu erfahren, ob die Darstellung eines solchen Salzes wirklich möglich, habe ich die Hydrate des schwefelsauren Cadmiumoxydes, wie sie bei verschiedenen Darstellungsweisen erhalten werden, einer genauen Untersuchung unterzogen, doch gelang es mir nicht, die Vermuthung von Graham zu bestätigen. Ich fand bei dieser Gelegenheit, dass aber auch ein Hydrat mit 4 Aequivalenten Wasser, wie es Stromeyer beschrieb, nicht darstellbar sei*). Eine Reihe von Analysen ergab die Menge des Wassers zu 18,86 bis 19,05 p. C., wonach ich die Formel:



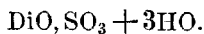
aufstellte, welche 18,75 p. C. Wasser erfordert.

Bald darauf untersuchte Rammelsberg dieselbe Verbindung**) und fand 19,03 bis 19,27 p. C. Wasser. Auf dieses Ergebniss gestützt nahm er an, das Salz enthalte 3 Aequivalente Wasser und sei nach der Formel:

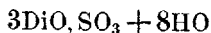


zusammengesetzt. Diese Formel erfordert indessen 20,64 p. C., was um 1,37 bis 1,61 p. C. von der gefundenen Menge differirt.

Aus den interessanten Untersuchungen von Margnac über das Didym geht hervor, dass auch das Oxyd dieses Metalles mit Schwefelsäure ein Hydrat bildet, welches bezüglich seiner Krystallgestalt und Zusammensetzung mit der angeführten Cadmiumverbindung analog ist. Er berechnete aus seinen Analysen anfänglich dafür die Formel:



Spätere genauere Versuche veranlassten ihn aber die Formel:



*) Dies. Journ. Bd. LXIV, p. 479 u. 482.

**) Poggendorff's Annalen 1855. S. 54.

aufzustellen. Rammelsberg, der die bemerkenswerthe Thatsache hervorhob, dass unter allen schwefelsaurer Salzen diese beiden einzigen eine so eigenthümliche Zusammensetzung haben, und unter einander isomorph sind hielt nun ebenfalls die Formel mit 8 Aequivalenten Wasser die er früher als unwahrscheinlich verworfen hatte, für möglich*).

Um bezüglich des Cadmiumoxydes hierüber unzweifelhafte Gewissheit zu erlangen, habe ich in dem schwefelsauren Salz neuerdings die Menge des Wassers möglichst genau bestimmt. Ich war dazu um so mehr veranlasst als auch über die Luftbeständigkeit dieser Krystalle verschiedene Erfahrungen bekannt gemacht wurden. So giebt Stromeyer an, dass sie leicht verwittern, während Meissner sie luftbeständig fand**). Ich selbst habe zu wiederholten Malen Krystalle erhalten, die auch nach Monate langem Liegen an der Luft keine Veränderung erlitten, bald solche die sehr rasch verwitterten. Es konnte sonach vermuthet werden, dass die früheren Versuche theilweise mit unreinem Material waren angestellt worden. Ein kleiner Gehalt an schwefelsaurem Zinkoxyd konnte namentlich das Verwittern der Krystalle verursacht haben, und auch den Wassergehalt zu hoch haben finden lassen. Ich verwendete daher eine besondere Sorgfalt darauf, ein vollkommen reines schwefelsaures Cadmiumoxyd zur Bestimmung des Wassergehaltes darzustellen. Um dasselbe von Zinkoxyd, seiner hauptsächlichsten Verunreinigung, absolut frei zu erhalten, wählte ich ein Verfahren, welches umständlich war, von dem sich aber erwarten liess, den beabsichtigten Zweck vollständig zu erreichen. Es wurde zu diesem Behufe ein durch Glühen von kohlensaurem Cadmiumoxyd erhaltenes Oxyd in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Das erstere war durch Lösen des im Handel vorkommenden Metalles in Salpetersäure, Fällen mit sehr überschüssigem kohlensauren Ammoniak und vollständiges Auswaschen erhalten worden. Die salzsaure Lösung wurde mit einer

*) Sein Handbuch der krystallographischen Chemie. Supplement.

**) Gilbert's Annalen. Bd. LIX, S. 99.

äquivalenten Menge von Chlorbaryum, welches durch wiederholte Krystallisationen gereinigt worden war, versetzt und zur Krystallisation abgedampft. Da diese beiden Chloride ein leicht krystallisirbares Doppelchlorid geben, während die Chloride von Zink und Baryum keine chemische Verbindung eingehen*), so war zu erwarten, durch mehrmaliges Umkrystallisiren ein gewiss auch von den letzten Spuren Zinkoxyd, die ihm allenfalls noch anhaften konnten, absolut freies Cadmium zu erhalten. Die vollständige Trennung von Baryt unterlag natürlich keinen Schwierigkeiten. Die erhaltene Doppelverbindung der beiden Chlorsalze wurde nun viermal umkrystallisirt, durch Eindampfen und Erkaltenlassen, das letzte Mal aber durch freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung über Schwefelsäure. Die so erhaltenen Krystalle wurden nun in ihrer Lösung durch Schwefelsäure vom Baryt befreit, das Cadmiumchlorid durch kohlensaures Ammoniak gefällt, nach hinlänglichem Auswaschen geglüht, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und krystallisiren gelassen. Dieses Salz wurde endlich noch einmal umkrystallisirt durch freiwilliges Verdunstenlassen der erhaltenen Lösung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur.

Diese Krystalle waren von seltener Schönheit, vollkommen durchsichtig und zeigten auch nach Wochen langem Liegenlassen an der Luft nicht die leiseste Spur einer Verwitterung.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden gewogene Mengen des lufttrockenen Salzes gradatim bis zum schwachen Glühen erhitzt und wieder gewogen.

I. 5,262 Grm. verloren 0,990 Grm. = 19,004 p. C. Wasser.

II. 8,653 Grm. verloren 1,636 Grm. = 18,906 p. C. Wasser.

III. 7,098 Grm. verloren 1,340 Grm. = 18,878 p. C. Wasser.

*) Es ist bekanntlich keine krystallisirbare Verbindung des Chlorids von Zink und Baryum dargestellt worden. In dieser Hinsicht angestellte Versuche überzeugten mich, dass auch keine darstellbar sei.

Es stimmt dies mit den von mir früher gefundenen Werthen nahe überein, so dass die adoptirte Formel:



wohl ausser allem Zweifel steht. Die Differenz zwischen der gefundenen und berechneten Menge des Wassers beträgt nämlich etwas über 0,1 p. C.

LXIV.

Notizen.

1) *Maassbestimmung der chemischen Wirkung des Lichts.*

In Fällen, wo nicht eine so genaue Bestimmung der chemischen Lichtwirkungen erforderlich ist, wie sie Bunsen und Roscoe anwandten (s. dies. Journ. LXXI, 129), empfiehlt J. W. Draper (Philos. Magaz. (4.) XIV. No. 92. p. 161) eine Auflösung des oxalsauren Eisenoxyds. Diese kann im Dunkeln Jahre lang aufbewahrt werden, ohne ihre goldgelbe Farbe zu verlieren, ist aber gegen Licht, selbst das einer Lampe, sehr empfindlich. Besonders sind es die indigblauen Strahlen, die die Zersetzung des Salzes energisch bewirken. Die dabei entwickelte Kohlensäure kann sowohl dem Gewicht als dem Volum nach bestimmt werden und die letztere Methode bietet gegenüber dem Chlor und Wasserstoffgemenge den Vortheil dar, dass das Gas über Quecksilber aufgefangen werden kann. Nicht minder vortheilhaft ist das oxalsaure Eisenoxyd als geeignetes photographisches Ingredienz und die auf damit befeuchteten Papier erhaltenen unsichtbaren Lichteinwirkungen können durch sehr verdünnte Lösungen salpetersauren Silberoxyds (2 Gran in der Unze Wasser) zur Anschauung gebracht werden.

Bei der Anwendung zur Photometrie sind gewisse Vorsichtsmaassregeln nicht ausser Acht zu lassen. Das sich ausscheidende citronengelbe oxalsaure Eisenoxydul überkleidet gern die Wände des Gefässes und hindert also