

150. F. Mylius und R. Funk: Ueber die Hydrate des Cadmiumsulfates.

[Mittheilung aus der Phys.-techn. Reichsanstalt.]

(Vorgetragen von Hrn. F. Mylius in der Sitzung vom 8. März.)

I. Das Hydrat $\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$.

Das Cadmiumsulfat krystallisirt nach v. Hauer¹⁾ und nach Rammelsberg²⁾ im monoklinen System mit 2.67 Mol. Wasser, so dass man das Hydrat durch die Formel $3\text{CdSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ ausdrücken kann. Das Salz ist reichlich in Wasser löslich, man vermag es aber nur schwer aus heisser Lösung umzukrystallisiren; will man grössere Krystalle erhalten, so gelingt dies leicht durch allmähliches Verdunsten der Lösung.

Wir verdanken bekanntlich Étard³⁾ die Verallgemeinerung der Thatsache, dass die Löslichkeit der Metall-Sulfate in Wasser nicht dauernd mit steigender Temperatur zunimmt, sondern ähnlich wie diejenige des Natrium-Sulfats bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum besitzt. Zu den von Étard untersuchten Salzen gehört auch das Cadmiumsulfat, dessen grösste Löslichkeit bei 68° gefunden wurde.

Nach Étard wächst die Löslichkeit des Salzes von 0 bis 68° proportional der Temperatur-Zunahme stark an, entsprechend dem Ausdruck $\frac{68^\circ}{0^\circ} P = 35.7 + 0.216 t$, welcher in die physikalisch-chemischen Lehrbücher und Tabellen übergegangen ist.

Durch Untersuchungen der Reichsanstalt über Cadmium-Normalelemente⁴⁾ sind wir veranlasst worden, uns etwas eingehender mit der Frage nach der Löslichkeit des Cadmiumsulfates zu beschäftigen, wobei ein Ergebniss erhalten wurde, welches von den Beobachtungen Étard's nicht unwesentlich abweicht.

Wie wir erfahren, ist auch Herr E. Cohen in Amsterdam mit sehr sorgfältigen Versuchen über die Löslichkeit des Cadmiumsulfats beschäftigt; seine Ergebnisse sind uns zum Theil bekannt geworden; sie stimmen im Wesentlichen mit unseren Erfahrungen überein.

Das Cadmiumsulfat wurde in ausgezeichneter Reinheit von C. A. F. Kahlbaum bezogen; es stellte zumeist pyramidal zugespitzte Säulen dar, welche an der Luft nicht verwitterten, bei 100° 11.52 pCt. und bei dem Glühen 18.73 pCt. Wasser abgaben; die Zusammen-

¹⁾ v. Hauer, Journ. f. prakt. Chem. 64, 477.

²⁾ Rammelsberg, Jahresber. f. Chem. 1857, S. 219.

³⁾ Étard, Compt. rend. 106, 740. — Ann. Chim. Phys. [VII], 2, 503.

⁴⁾ Jaeger und Wachsmuth, Wiedem. Annalen 59, S. 575.

setzung stimmt also sehr genau auf die Substanz $\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$, welche bei dem Uebergang in $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 11.72 pCt. und bei der Anhydridbildung 18.75 pCt. Wasser verlieren sollte.

Der Grad der Reinheit des Salzes ¹⁾ war derartig, dass kaum Spuren fremder Metalle vorhanden waren, welche die Löslichkeit hätten beeinflussen können.

Bei allen Versuchen, das Salz umzukrystallisiren, wurden stets Krystalle erhalten, welche im Wassergehalt und allen anderen Eigenschaften dem aus dem Handel bezogenen Salze völlig entsprachen.

Bei der Bestimmung der Löslichkeit ging man von ungesättigten Lösungen aus, welche bei bestimmter Temperatur eine Stunde lang mit dem fein gepulverten Salze geschüttelt wurden. Nach freiwilliger Ablagerung des überschüssigen Salzpulvers wurde die Lösung mit einer Pipette in verschliessbare Platingefässe gebracht, gewogen, zur Trockne verdampft und vorsichtig bis zu beginnender Rothgluth erhitzt²⁾. Der Rückstand wurde als wasserfreies Cadmiumsulfat wiederum gewogen. Eine Uebersättigung ist bei diesem Verfahren ausgeschlossen; andererseits wurde die vollständige Sättigung auf dem angegebenen Wege, zumal bei den höheren Temperaturen, immer erreicht.

Die Temperatur-Angaben sind meistens innerhalb eines halben Grades richtig; die Genauigkeit der Analyse wird auf ± 0.1 pCt. der Lösung an Cadmiumsulfat geschätzt.

Die folgenden Werthe stellen den Procentgehalt der gesättigten Lösung an wasserfreiem Cadmiumsulfat dar:

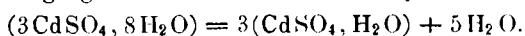
bei —	18°	43.35 pCt.	bei	72°	46.2 pCt.
«	10°	43.27 «	«	73.5°	46.6 «
«	0°	43.01 «	«	74.5°	46.7 «
« +	10°	43.18 «	«	75°	46.5 «
«	15°	43.20 «	«	77°	42.2 «
«	20°	43.37 «	«	78.5°	41.5 «
«	30°	43.75 «	«	85°	39.6 «
«	40°	43.99 «	«	90°	38.7 «
«	60°	44.99 «	«	95°	38.1 «
«	62°	45.06 «	«	100°	37.8 «

Die mit Hilfe dieser Zahlenwerthe erhaltene Löslichkeitskurve B und C entspricht zwar nicht einer Geraden, sie ist jedoch nur wenig gekrümmt, läuft zunächst fast horizontal und erhebt sich erst jenseits 60° etwas steiler, um bei 74° einen jähen Abfall zu erleiden.

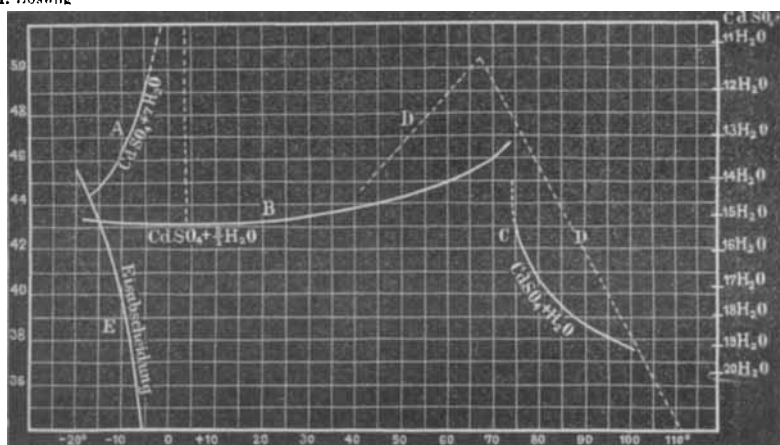
¹⁾ Vergl. darüber Z. anorg. Chem. XIII, 157.

²⁾ Wir halten diese Form der Analyse für ausreichend genau; erst bei heller Rothgluth und längerem Glühen beginnt die Verflüchtigung von Schwefelsäureanhydrid.

Wird eine gesättigte Cadmiumsulfatlösung langsam bei 70° verdampft, so gewinnt man grosse pyramidenförmig zugespitzte Krystalle, welche im Habitus und in der Zusammensetzung mit den bei 0° erhaltenen übereinstimmen; die Analyse ergab 18.75 pCt. Krystallwasser, wovon 11.3 pCt. sich bei 100° verflüchtigten. Geschieht das Verdampfen der Lösung bei 80°, so erhält man die grossen Krystalle nicht; dagegen entsteht ein pulverförmiger Niederschlag von mikroskopischen Kryställchen, welche man auf demselben Wege auch bei 100° erzeugen kann. Diese Substanz kann, ohne Gewichtsverlust, auf 100° erwärmt werden; bei dem Glühen entweichen aber 7.78 pCt. Wasser, wovon der grösste Theil sich bereits bei 160° verflüchtigen lässt. Es liegt hier also das Hydrat $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ vor, welches 7.96 pCt. Wasser enthalten sollte, und es kann nicht zweifelhaft sein, dass der plötzliche Abfall der Löslichkeit bei 74° im Sinne Étards auf dem Uebergang des einen in das andere Hydrat beruht:



Cadmiumsulfat
Proc. d. Lösung



Die »Verwitterung« der Cadmiumsulfatkrystalle nimmt also in Berührung mit der gesättigten Lösung bei etwa 74° ihren Anfang und ist vermuthlich bei 100° beendigt. Die Löslichkeitskurve C für das Hydrat $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ist von uns nicht weiter als bis 100° verfolgt worden; will man aber unsere Kurve mit der von Étard bewiesenen weiteren, starken Abnahme der Löslichkeit in Einklang bringen, so muss jenseits 100° noch einmal ein Knick der Kurve erfolgen, welcher durch den Uebergang des Hydrats $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ in das wasserfreie Salz bedingt i-t. In der Figur sind die Werthe von Étard durch die punktirte Linie D angedeutet.

Ueberlässt man eine mit dem Hydrat $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ hergestellte Emulsion bei Zimmertemperatur sich selber, so findet wieder eine

deutliche Aufnahme von Krystallwasser statt, und man erhält eine vollständige, wenn auch langsame Umbildung in die charakteristischen Krystalle der Verbindung $3\text{CdSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$. Diese Umbildung kann mehr als 24 Stunden in Anspruch nehmen.

II. Das Hydrat $\text{CdSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$.

Aus der bei 0° gesättigten Cadmiumsulfatlösung kann man durch weitere Abkühlung kein Salz mehr zur Abscheidung bringen¹⁾; bei -15° beginnt die Absonderung von Eis, welche man bis jenseits -20° verfolgen kann; die dadurch concentrirte Lösung ist jedoch als übersättigt zu betrachten, denn durch Reiben der Gefässwände kann man es dahin bringen, dass die Lösung vollständig zu einem porzellanähnlichen »Kryohydrat« erstarrt.

Dasselbe schmilzt bei -17° gleich einer einheitlichen Verbindung; es enthält 44.3 pCt. Cadmiumsulfat, und der Wassergehalt würde einer Substanz von der Zusammensetzung $\text{CdSO}_4 + 14.5\text{H}_2\text{O}$ entsprechen. Bevor aus der bei 0° gesättigten Lösung das Kryohydrat entsteht, bedarf es daher der Abscheidung einer geringen Menge von Eis.

Da man seit längerer Zeit weiss, dass die Kryohydrate keine einheitlichen chemischen Verbindungen, sondern Gemenge sind, so könnte man meinen, dass hier eine Vereinigung von Eis mit dem gewöhnlichen Hydrat des Cadmiumsulfates vorliegt. Diese Annahme hat sich bei einer genaueren Untersuchung als irrig erwiesen.

Das Cadmiumsulfat hat eine ausgesprochene Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden; man ist daher im Stande, eine bei 70° gesättigte Lösung schnell unter 0° abzukühlen, ohne dass zunächst eine Krystallabscheidung eintritt; eine solche erfolgt auch nicht, wenn man die Lösung vorsichtig auf -20° bringt; regt man aber die Krystallisation durch Reiben mit einem Glasstabe an, so erhält man auch hier unterhalb -17° das vorher erwähnte Kryohydrat; in diesem Falle schmilzt dasselbe bei der Temperaturerhöhung aber nicht ohne Rückstand; vielmehr hinterbleibt eine körnige Ausscheidung, welche ein bisher noch nicht beobachtetes wasserreiches Hydrat des Cadmiumsulfates darstellt. Spuren dieses Rückstandes geben in übersättigten Lösungen von -16° sogleich Veranlassung zur Abscheidung des neuen Hydrates in Form eines groben Krystallpulvers, welches sich zum Unterschiede von Eis schnell zu Boden senkt. Krystalle von mehreren Millimetern Länge sind zwar herstellbar, erfordern aber einen grossen Aufwand von Mühe. Die Substanz lässt sich bei Zuhilfenahme einer Kältemischung durch Filtration isoliren, ohne dass es aber durch Absaugen gelingt, die anhaftende Mutterlauge völlig

¹⁾ Die Geschwindigkeit der Krystallabscheidung ist bei 40° wenigstens 5mal so gross als bei 0° .

zu beseitigen; die Analyse ist mit dem noch feuchten Material vorgenommen worden, wobei die Menge der anhaftenden Lösung geschätzt werden musste. Die folgenden Werthe für den Wassergehalt beziehen sich auf das reine (nicht feuchte) Hydrat.

Versuch		Theorie	
I	II	für $\text{CdSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$,	für $\text{CdSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$
38.3	38.5 pCt.	37.72	40.91 pCt. Wasser.

Es kann hiernach nicht zweifelhaft sein, dass dem neuen Hydrat die Zusammensetzung, $\text{CdSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, zukommt. Die Möglichkeit, dass ein derartiges Salz existirt, war bereits durch Mitscherlich angedeutet worden; demselben gelang es, mit Kalium- und Ammonium-Sulfat Doppelsalze mit 6 Mol. Krystallwasser herzustellen, welche denjenigen der Eisen-Zinkgruppe entsprachen; Retgers¹⁾ hat dann 1895 gezeigt, dass man mit Hilfe von Eisensulfat Vitriolkrystalle mit 7 Mol. Wasser erhalten kann, welche einen beträchtlichen Gehalt an Cadmiumsulfat besitzen. Das wasserreiche Cadmiumsulfat scheint denn auch thatsächlich dem Eisenvitriol isomorph zu sein, wenigstens vermag man leicht durch Berührung mit diesem die Krystallisation der Cadmiumverbindung aus einer übersättigten Lösung anzuregen, was mit Hilfe von Zinksulfat nicht so leicht gelingt.

Das feuchte Krystallpulver des Cadmiumvitriols lässt sich bis gegen $+4^\circ$ ohne wesentliche Veränderung stundenlang aufbewahren. Bei dieser Temperatur zerfließt das Salz zu einem dünnen Brei, indem augenscheinlich eine Umbildung in das gewöhnliche Hydrat erfolgt.

Die Löslichkeit des neuen Hydrates unterscheidet sich von der des gewöhnlichen Cadmiumsulfates durch eine starke Zunahme mit der Temperatur; die gesättigte Lösung enthält nach unseren Versuchen

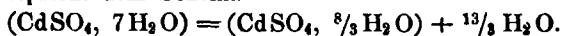
bei	-17°	44.45 pCt.	Cadmiumsulfat
»	-16°	44.5	»
»	-12°	45.3	»
»	-10°	46.1	»
»	-7°	47.5	»
»	-5°	48.5	»
»	-4.5°	48.7	»

Die Lösung ist also für das gewöhnliche Hydrat um so mehr übersättigt, je höher die Temperatur steigt; da es nicht immer gelingt, die Anwesenheit jeder Spur der Krystalle $\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ zu vermeiden, und daher leicht ein Uebergang in dieses Salz erfolgt, so ist die Löslichkeit in der Nähe von 0° schwierig zu bestimmen; die zuletzt aufgeführten Zahlen sind daher wahrscheinlich ein wenig zu niedrig.

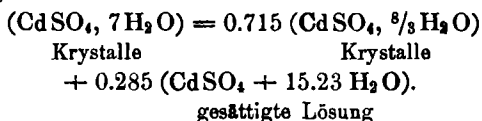
¹⁾ Retgers, Zeitschr. f. physikal. Chemie 16, 577.

Durch die Fortsetzung der Löslichkeitskurve A auf Seite 826 nach oben muss man zu dem Schmelzpunkt der reinen Substanz gelangen, an welchem die Concentration der Lösung (62.3 pCt. Cadmiumsulfat) gleich dem Gehalte der festen Substanz $\text{CdSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ist. Diese Temperatur hat noch nicht genauer bestimmt werden können, sie liegt vermuthlich nicht wesentlich über 4° .

Die bereits angedeutete, bei dieser Temperatur beobachtete Umbildung entspricht dem Schema



Da nach der Herstellung des Gleichgewichtes das abgespaltene Wasser in einer gesättigten Lösung vorhanden ist, so kann man die Gleichung auch schreiben:



Man erkennt so, dass nach der Umbildung beinahe der dritte Theil des Salzes in Lösung gegangen ist: dem Gewichte nach beträgt die entstandene Lösung 75.7 pCt der neuen Krystalle. Denkt man sich bei dem Schmelzvorgang die Abscheidung des wasserärmeren Salzes verzögert, so würden bei dieser Temperatur die Löslichkeiten des Cadmiumsulfates in der einen und der anderen Form um etwa 50 pCt. von einander verschieden sein, da die eine Modification 7, die andere 15.2 Mol. Wasser zur Lösung bedarf.

Während bei dem Schmelzprocess der reinen Substanz der Uebergang bei einer bestimmten Temperatur vor sich geht, findet dies nicht statt, sobald der Körper unter Vermittelung der Lösung mit Krystallen des wasserärmeren Salzes in Berührung steht. Unter dieser Bedingung wird der Uebergang schon unterhalb 0° eingeleitet, und man muss das Hydrat $\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ als das stabile, das Hydrat $\text{CdSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ als das labile bezeichnen; doch vermindert sich die Geschwindigkeit der Reaction mehr und mehr mit abnehmender Temperatur, und sie ist bei -17° schon sehr gering.

Dagegen ist es niemals gelungen, auch nicht bei -20° , den entgegengesetzten Uebergang des wasserarmen in das wasserreiche Salz zu beobachten.

Der Schnittpunkt der beiden Löslichkeitskurven, an welchem die Stabilität von dem einen auf das andere System übergehen würde, liegt demnach augenscheinlich noch unterhalb -20° . Bei so niedrigen Temperaturen ist die Beobachtung sehr durch die Abscheidung von Eis und von Kryohydrat erschwert.

Praktisch gelingt demnach die Ueberführung des wasserarmen in das wasserreiche Hydrat nur auf einem Umwege, nämlich durch die Herstellung einer übersättigten Lösung.

III Hypothetische Hydrate und Verwitterungserscheinungen.

Die Krystalle des Cadmiumsulfats sollen nach einigen Autoren an der Luft verwittern, nach anderen beständig sein; wir halten die letztere Angabe für richtig, denn bei Krystallen, welche in einer unbedeckten Glasschale 6 Monate der Luft ausgesetzt waren, haben wir kein Anzeichen einer Verwitterung bemerken können.

H. Rose¹⁾ hat Krystalle des Cadmiumsulfats beschrieben, welche ungefähr die procentische Zusammensetzung des gewöhnlichen Salzes besitzen, jedoch ihr Krystallwasser schon vollständig bei 100° verlieren. Er glaubte ihre Zusammensetzung durch die Formel $2\text{CdSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ausdrücken zu können, welche 17.8 pCt. Krystallwasser verlangen würde. Mit dieser Formel ist die Substanz auch in den meisten Lehrbüchern als besondere Modification angeführt.

Wir haben uns Mühe gegeben, diese Modification wieder aufzufinden, sind aber durch unsere Versuche zu der Ueberzeugung gelangt, dass dieselbe nicht existirt.

Thatsächlich kommen im Handel bisweilen gut krystallisirte Präparate von Cadmiumsulfat vor, welche schon während einiger Stunden stark verwittern; dieselben haben dann auch die Eigenschaft, im gepulverten Zustande ihr Krystallwasser fast vollständig bei 100° zu verlieren; der Verlust betrug z. B. innerhalb 10 Stunden über 15 pCt, während 18.7 pCt Wasser im Salz enthalten war.

Die Eigenschaft zu verwittern gehört jedoch nicht dem krystallisirten Cadmiumsulfat an, sondern wird erst durch anwesende Verunreinigungen hervorgerufen.

Man kann sich leicht davon überzeugen, dass derartige Krystalle aus stark sauren Lösungen abgeschieden worden sind²⁾. Spült man sie mit Wasser ab, so erhält man einerseits eine Lösung, welche sauer schmeckt und Congoth deutlich blau färbt, andererseits feste Krystallkerne, welche nunmehr eine fast neutrale Lösung liefern; mit der Entfernung der anhaftenden sauren Mutterlauge ist den Krystallen die Fähigkeit, schnell zu verwittern, verloren gegangen; sie können jetzt wochenlang der Luft ausgesetzt sein, ohne trübe zu werden; gelegentlich bemerkt man aber doch an irgend einer Stelle einen kleinen weissen Fleck, von dem aus innerhalb weiterer Wochen oder Monate die Verwitterung den ganzen Krystall durchdringt.

Eine angesäuerte Lösung von Cadmiumsulfat hinterlässt bei dem Verdunsten Krystalle von der gewöhnlichen Form, welche alle Eigenschaften des erwähnten Handelsproductes an sich tragen.

¹⁾ Rose, Pogg. Ann. 85, 305.

²⁾ Ein entsprechender Einfluss freier Schwefelsäure auf die Verwitterung der Krystalle wurde von Baubigny und Péchard (Compt. rend. 115, S. 171) bei dem Kupfervitriol beobachtet.

Der Einfluss anhaftender oder eingeschlossener Säure auf die Verwitterungsfähigkeit der Krystalle ist leicht verständlich, da man weiss, dass durch Fällen der Cadmiumlösungen mit Schwefelsäure das wasserarme Salz $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ abgeschieden wird.

Die Krystalle des gewöhnlichen Hydrates trüben sich bei der Berührung mit concentrirter Schwefelsäure sogleich, indem sie in ein Haufwerk der wasserarmen Substanz zerfallen. Dieser wasserentziehende Einfluss der Schwefelsäure (die »Verwitterung« der Krystalle) findet in deutlicher Weise noch statt

mit einer Säure von 60 pCt. bei 0°					
» » » » 55 » » 20°					
» » » » 50 » » 30°					
» » » » 40 » » 40°					
» » » » 30 » » 50°					
» » » » 20 » » 60°					

Aus diesen rohen Zahlen geht hervor, dass die Temperatur des Ueberganges der beiden Hydrate, welche bei 74° liegt, durch die Gegenwart freier Schwefelsäure wesentlich herabgedrückt wird; bei den Löslichkeitsbestimmungen des erwähnten Handelsproductes würde der Unterschied in Anbetracht der geringen Concentration der Säure freilich nicht sehr auffallend sein; werden die mit der sauren Mutterlauge umgebenen Krystalle aber der Luft ausgesetzt, so wird die Concentration der Säure durch Verdunsten leicht diejenige Höhe erreichen können, welche den Uebergang in das wasserärmere Salz bei Zimmertemperatur veranlasst.

Die vorstehende Ueberlegung gilt in demselben Sinne auch für die Umwandlung des Hydrates $\text{CdSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ in das wasserfreie Salz. Dieser Uebergang, welcher normaler Weise weit jenseits 100° erfolgt, geschieht vermöge der wasserentziehenden Kraft der Schwefelsäure bereits bei 100°; man erkennt dies daran, dass kleine Krystalle der Substanz $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ihren Glanz verlieren und undurchsichtig werden, wenn man sie bei dieser Temperatur mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung bringt; es kann daher nicht auffallen, dass das aus saurer Lösung bereitete Cadmiumsulfat die Neigung besitzt, das ganze Krystallwasser bereits bei 100° zu verlieren.

Bisher lag ein Widerspruch darin, dass das normale krystallisirte Cadmiumsulfat bei 100° einen Rückstand von der Zusammensetzung $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ liefern sollte, während nach den Autoren (v. Hauer, Kühn) das aus der Lösung abgeschiedene Monohydrat bei 100° sein Krystallwasser verliert. Der Widerspruch löst sich, sobald man bedenkt, dass das Monohydrat bisher stets durch Fällen mit Schwefelsäure erhalten worden ist, während man es im Zustande der Reinheit nur durch das Erwärmen neutraler Lösungen gewinnt. So dargestellt erweist sich die Substanz, wie Seite 826 angedeutet worden

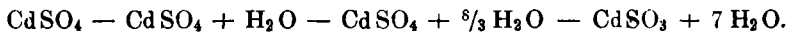
ist, identisch mit dem bei 100° erhaltenen Rückstande der gewöhnlichen Sulfatkrystalle.

Bemerkenswerth erscheint die geringe Menge freier Schwefelsäure, welche die geschilderten Verwitterungserscheinungen hervorruft; diese Menge¹⁾ betrug z. B. bei dem untersuchten Handelspräparate nur 0.08 pCt. des Salzes.

Dass der Austritt des Krystallwassers aus dem Hydrat $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ sprungweise erfolgt und etwa noch Veranlassung zur Bildung der von Kühn²⁾ angenommenen Verbindung $\text{CdSO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ giebt, ist nicht unwahrscheinlich.

Vergebens haben wir uns ferner bemüht, das vor langer Zeit von Stromeyer beobachtete Hydrat $\text{CdSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ zu erhalten; zumal bei dem Uebergange des Salzes mit 7 Mol. Wasser in das gewöhnliche Hydrat ist nichts Derartiges beobachtet worden; dennoch ist es möglich, dass eine solche Modification existirt; es ist uns nämlich gelungen, durch Zusammenkrystallisiren mit Mangansulfat Mischkrystalle zu gewinnen, welche 4 Mol. Krystallwasser enthalten und isomorph mit dem entsprechenden Hydrat des Mangansulfates sind. Die Krystalle wachsen bis zu ansehnlicher Grösse, sie sind aber um so weniger beständig, je cadmiumreicher sie sind; bei einem Gehalt von 10 pCt. Cadmiumsulfat sind sie unverändert haltbar; beträgt der Gehalt 70 pCt., so sind sie anfangs völlig durchsichtig und fast farblos, verwittern aber leicht an der Luft und werden auch nach kurzer Zeit bei der Aufbewahrung in geschlossenen Gefässen unter Absonderung von Wasser trübe, was augenscheinlich durch die Absonderung von Krystallen des gewöhnlichen Cadmiumsulfates hervorgerufen wird.

Das Cadmiumsulfat ist mithin im krystallisirten Zustand nur in den Modificationen sicher bekannt:



Durch das Hydrat mit 7 Mol. Krystallwasser fügt sich das Cadmiumsulfat in die Vitriolreihe ein; es schliesst sich dem Mangan- und Kupfersulfat an, deren Modificationen mit 7 Mol. Wasser ebenfalls nur bei niedriger Temperatur herstellbar sind.

Magnesium, Zink, Cadmium, Quecksilber gelten als analoge Elemente im Sinne des periodischen Systems; die Sulfate der ersten drei Metalle sind als Hydrate mit 7 Mol. Krystallwasser bekannt. Eine Vergleichung zeigt, dass die Löslichkeit derselben in Wasser bei gegebener Temperatur um so grösser ist, je höher das Atomgewicht der entsprechenden Elemente. Bei 0° z. B. bedarf

¹⁾ Titirt unter Anwendung von Congoroth.

²⁾ Kühn, Arch. Pharm. [2] 50, S. 286. Jahresb. der Chem. 1847/48, S. 436.

1 Mol. $MgSO_4 + 7H_2O$	zur Lösung	18.9 Mol. H_2O ,
1 „ $ZnSO_4 + 7H_2O$	„ „	13.4 „ „
1 „ $CdSO_4 + 7H_2O$	„ „	3–4 „ „

während das analoge Hydrat des Quecksilbersulfates überhaupt nicht isolirbar ist, vermuthlich, weil sein »Uebergangspunkt« durch Temperaturenniedrigung der Lösung wegen der eintretenden Eisabscheidung praktisch nicht erreicht wird.

Charlottenburg, Anfang März 1897.

151. Joh. Pinnow: Beiträge zur Unterscheidung aromatischer Nitramine und Nitrosamine.

[Mittheilung aus dem II. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. März.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ hatte ich die Vermuthung ausgesprochen, dass das von Gattermann²⁾ erhaltene Dinitrotolylmethylnitramin nur auf Grund eines Gehaltes an Nitrosamin die Liebermann'sche Nitrosoreaction zeigen möchte. Diese Behauptung hat sich nicht aufrecht erhalten lassen. Gelegentlich dieser Versuche bemühte ich mich aber, eine Reaction ausfindig zu machen zur Unterscheidung aromatischer Nitramine und Nitrosamine, vor allem um bei einem Gemenge den Gehalt an dem einen oder anderen zu ermitteln. Das Ergebniss der Versuche ist dahin zusammenzufassen, dass oft klare Unterscheidungen, bisweilen auch Trennungen möglich sind, aber eine absolut sicher wirkende Methode kann in den folgenden Zeilen nicht gegeben werden.

Zur Anwendung kam in erster Linie die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Die Substanz wurde entweder bei möglichst niedriger Temperatur in Phenol gelöst, 2 bis 3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure unter Wasserkühlung hinzugegeben und nach vollendeter Mischung wie üblich verfahren (im Folgenden »kalt« bezeichnet), oder der Körper wurde mit Phenol, wie auch nach Zugabe der Schwefelsäure, 5 bis 10 Secunden im siedenden Wasser erwärmt (»warm«).

Berücksichtigt wurde ferner, dass aromatische Nitramine, wie Bamberger³⁾ gezeigt hat, durch Einwirkung von Mineralsäuren in *p*- bez. *o*-nitrierte Aniline übergehen, während aus Nitrosaminen durch starke Salzsäure, besser durch Anilinchlorhydrat in alkoholischer Lösung die Nitrosogruppe abgespalten wird. (Vergl. auch O. N. Witt, diese Ber. 10, 1309; 11, 757 u. R. Henriques 17, 2668).

¹⁾ Diese Berichte 28, 3044. ²⁾ Diese Berichte 18, 1488.

³⁾ Diese Berichte 26, 490, 27, 361; 28, 401.