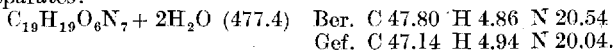
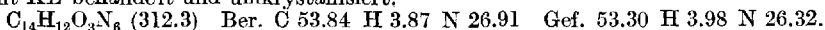


stoffe konnten mit Frankonit KL entfernt werden. Das Filtrat wurde auf p_{H} 3.5 gebracht und gekühlt. Der erhaltene Niederschlag enthielt 45% Folinsäure, die zu 6% d.Th. entstanden war. Zur weiteren Reinigung wurde nochmals mit Frankonit bei p_{H} 7 behandelt, bei p_{H} 3.5 ausgefällt und schließlich aus Wasser umkrystallisiert. Analyse eines luft-trockenen Präparates:



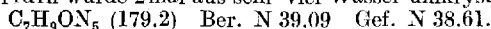
Pteroinsäure aus 6-Oxy-2.3.5-triamino-pyrimidin (I), *p*-Amino-benzoessäure und 1.1.3-Tribrom-aceton (IV).

3.6 g des Sulfats von I und 2.1 g *p*-Amino-benzoessäure wurden in 200 ccm Wasser heiß gelöst. Nach dem Abkühlen wurden 11 g IV (2.5 Mol.) in 50 ccm Äthanol binnen 5 Min. eingetroppt. Durch Zugabe von verd. Natronlauge hielt man den p_{H} -Wert auf 3-4. Nach 1¼-stdg. Rühren wurde das ausgeschiedene braune Produkt abgesaugt und mit Wasser und Äthanol gewaschen. Es enthielt 30% Pteroinsäure, die in einer Ausbeute von 11% d.Th. entstanden war. Zur Analyse wurde wie bei Folinsäure mit Frankonit KL behandelt und umkrystallisiert.



6-Oxy-2-amino-9-methyl-pteridin.

9.6 g des Sulfats I und 11.2 g kryst. Natriumacetat wurden in 300 ccm 50-proz. Äthanol heiß suspendiert. Zu der noch heißen Suspension wurden 5.4 g 2-Brom-propionaldehyd in 50 ccm Äthanol langsam zugegeben. Nach anfänglicher Violettfärbung wurde die Lösung dunkelbraun und ein Niederschlag trat auf. Man ließ erkalten, säuerte mit Essigsäure an und saugte nach einigen Stdn. ab. Das entstandene 6-Oxy-2-amino-9-methyl-dihydropteridin wurde 2mal aus sehr viel Wasser umkrystallisiert.



Die Dihydroverbindung wurde in verd. Natronlauge gelöst und mit Wasserstoffperoxyd in der Wärme dehydriert. Das erhaltene 6-Oxy-2-amino-9-methyl-pteridin wurde 2mal aus sehr viel Wasser umkrystallisiert.

Der nach Weijlard u. Mitarbb.⁶⁾ vorgenommene Abbau mit Natriumhydroxyd bei 180° lieferte die 2-Amino-6-methyl-pyrazin-carbonsäure-(3) vom Schmp. 212° und dem Misch-Schmp. mit einer authentischen Probe 212°, wodurch die Stellung der Methylgruppe festgelegt ist.

65. Georg Denk: Über basische Sulfate des Cadmiums*).

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 15. März 1949.)

Im System $\text{CdO}/\text{CdSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ wurden mit Sicherheit drei basische Sulfate nachgewiesen, nämlich $\text{CdSO}_4 \cdot 3\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{Cd}(\text{OH})_2$ und $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$.

$\text{CdSO}_4 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$ entsteht aus $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{Cd}(\text{OH})_2$ in wäbr. Cadmiumsulfat-Lösung von einer bestimmten Konzentration an und zwar um so schneller, je höher die Temperatur und je höher die Cadmiumsulfat-Konzentration in der Lösung ist.

Auch mit Natriumcarbonat kann $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$ gefällt werden.

Die Beständigkeit der Verbindungen gegen Wasser wurde untersucht.

Auf Grund von Titrationskurven berechnet W. Feitknecht¹⁾, daß beim Fällen von Cadmiumsulfat in wäßriger Lösung mit Natriumhydroxyd primär nur die Verbindung $\text{CdSO}_4 \cdot 3.5\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ entstehen kann. Diese ist aber unbeständig und wandelt sich

* In den Jahren 1945 bis 1947 erschienen von W. Feitknecht und von J. Byé insgesamt 5 Arbeiten über dieses Problem. Infolge des derzeitigen Mangels an ausländischer Literatur erhielt ich hiervon erst 1947 durch die Referate des Chem. Zentralblatts, C. (Verlag Chemie) 1947 I, 976, 977, 1071, Kenntnis, zu einer Zeit, als meine Arbeit im wesentlichen schon abgeschlossen war. Meine Beobachtungen decken sich im allgemeinen mit denen von Feitknecht und Byé, in einigen Punkten führen sie jedoch weiter; diese seien hier kurz mitgeteilt. ¹⁾ Helv. chim. Acta 28, 1444 [1945].

nach W. Feitknecht und W. Gerber²⁾ unter Cadmiumsulfat-Lösung um. Ist die Konzentration an Cadmiumsulfat höher als 0.05 *m*, so entsteht die Verbindung $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{Cd}(\text{OH})_2$, bei geringerer Konzentration $\text{CdSO}_4 \cdot 3\text{Cd}(\text{OH})_2$. Diese drei Doppelsalze kann man auch direkt aus $\text{Cd}(\text{OH})_2$ und Cadmiumsulfat-Lösung darstellen. J. Byé³⁾ findet im System $\text{CdSO}_4/\text{CdO}/\text{H}_2\text{O}$ bei 30° bei einer Cadmiumsulfat-Konzentration von 1% das Doppelsalz $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$, bei 0.1 bis 0.2% $\text{CdSO}_4 \cdot 3\text{Cd}(\text{OH})_2$. Feitknecht betont, daß er das Vorkommen der Verbindung $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$ nicht nachweisen konnte; Byé dagegen findet dieses Salz, erwähnt jedoch den Bodenkörper $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{Cd}(\text{OH})_2$ nicht.

In einer eigenen Untersuchung wurde zunächst $m/10$ CdSO_4 mit steigenden Mengen $n/10$ NaOH gefällt und zwar bei 0° und 100°. Nach der Fällung wurde der Niederschlag 1 Stde. bei 0° mit der Mutterlauge gerührt bzw. 1 Stde. gekocht, dann filtriert und einmal mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Tafel I bringt die Ergebnisse.

Tafel I. Fällung von $m/10$ CdSO_4 mit $n/10$ NaOH bei 0° und 100°.

| Nr. | Temp. | % $\text{NaOH}^4)$ | Bodenkörper $\text{Cd}(\text{OH})_2 : \text{CdSO}_4$ |
|-------|-------|--------------------|---|
| 1 | 0° | 5 | 1 : 0.49 |
| 2 | „ | 10 | 1 : 0.50 |
| 3 | „ | 21 | 1 : 0.52 |
| 4 | „ | 37 | 1 : 0.51 |
| 5 | „ | 42 | 1 : 0.43 |
| 6 | „ | 80 | 1 : 0.22 |
| <hr/> | | | |
| 7 | 100° | 5 | 1 : 1.10 |
| 8 | „ | 10 | 1 : 1.04 |
| 9 | „ | 15 | 1 : 1.02 |
| 10 | „ | 20 | 1 : 1.04 |
| 11 | „ | 30 | 1 : 1.01 |
| 12 | „ | 42 | 1 : 0.98 |
| 13 | „ | 42 | 1 : 1.02 |
| 14 | „ | 52 | 1 : 0.96 |
| 15 | „ | 55 | 1 : 0.85 |
| 16 | „ | 60 | 1 : 0.65 |
| 17 | „ | 62 | 1 : 0.64 |
| 18 | „ | 67 | 1 : 0.54 |
| 19 | „ | 90 | 1 : 0.15 |

Demnach wird bei 0° bis zu einer Ausfällung von etwa 40% die Verbindung $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{Cd}(\text{OH})_2$ gebildet; bei 100° dagegen entsteht bei unvollständiger Fällung (bis 50%) das basische Salz $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$. Diese Verbindung scheint sich also, wenigstens bei diesen Cadmium-Konzentrationen, nur bei höherer Temperatur zu bilden. Durch die nächste Versuchsreihe (Tafel 2) wird diese Annahme noch gestützt. Es wurde 0.2 *m* CdSO_4 mit 0.1 *n* NaOH bei verschiedenen Temperaturen gefällt (es wurden 40% der zur vollständigen Fällung

²⁾ *Helv. chim. Acta* **28**, 1454 [1945].

³⁾ *Compt. rend. Acad. Sciences* **222**, 1175 [1946]; *Bull. Soc. chim. France* [5] **14**, 198, 205 [1947].

⁴⁾ „100% NaOH “ = die zur vollständigen Ausfällung des Cadmiums als Hydroxyd notwendige Menge Natriumhydroxyd.

lung notwendigen Menge Natriumhydroxyd zugegeben) und vor der Filtration der Niederschlag mit der Mutterlauge noch 1 Stde. bei der Versuchstemperatur gerührt.

Tafel 2. Fällung von 0.2 *m* CdSO₄ mit 0.1 *n* NaOH bei verschiedenen Temperaturen.

| Nr. | Temp. | Zeit | Bodenkörper Cd(OH) ₂ : CdSO ₄ |
|-----|-------|----------|--|
| 20 | 0° | 1 Stde. | 1 : 0.34 |
| 21 | 10° | „ | 1 : 0.36 |
| 22 | 20° | „ | 1 : 0.52 |
| 23 | 30° | „ | 1 : 0.52 |
| 24 | 40° | „ | 1 : 0.49 |
| 25 | 50° | „ | 1 : 0.48 |
| 26 | 60° | „ | 1 : 0.51 |
| 27 | 65° | „ | 1 : 0.56 |
| 28 | 70° | „ | 1 : 0.67 |
| 29 | 75° | „ | 1 : 0.72 |
| 30 | 80° | „ | 1 : 0.79 |
| 31 | 90° | „ | 1 : 0.95 |
| 32 | 100° | „ | 1 : 0.99 |
| 33 | 15° | 4 Tage | 1 : 0.34 |
| 34 | 40° | 2 Tage | 1 : 0.51 |
| 35 | 65° | 10 Stdn. | 1 : 0.75 |
| 36 | 70° | „ | 1 : 0.82 |
| 37 | 75° | „ | 1 : 0.94 |
| 38 | 80° | „ | 1 : 0.96 |
| 39 | 100° | „ | 1 : 1.01 |

Bei dieser Konzentration an Cadmiumsulfat entsteht zwischen 0° und 10° bei 1-stdg. Versuchsdauer die Verbindung CdSO₄·3Cd(OH)₂, zwischen 20° und 60° die Verbindung CdSO₄·2Cd(OH)₂. Von 65° an nimmt der Sulfatgehalt des Bodenkörpers kontinuierlich zu und erreicht schließlich bei 100° den Wert 1 CdSO₄/1 Cd(OH)₂. Das mikroskopische Bild der Körper, die mehr als 0.5 CdSO₄/1 Cd(OH)₂ enthalten, ist einheitlich; es sind Stäbchen, die teilweise zu Drusen aggregiert sind. Die Versuche mit längerer Dauer (33–39) zeigen, daß die Verbindungen CdSO₄·3Cd(OH)₂ und CdSO₄·2Cd(OH)₂ zwischen 0° und 50° beständig sind, ebenso die Verbindung CdSO₄·Cd(OH)₂ bei 100°. Die Bodenkörper mit CdSO₄-Molzahlen zwischen 0.5 und 1 jedoch, die unter den obigen Versuchsbedingungen zwischen 60° und 90° auftreten, nehmen bei längerer Versuchsdauer noch Cadmiumsulfat auf und zwar um so mehr, je höher die Temperatur ist. Offensichtlich streben sie der Verbindung CdSO₄·Cd(OH)₂ zu. Die Verbindung CdSO₄·2Cd(OH)₂ lagert also bei dieser Konzentration an Cadmiumsulfat (etwa 0.1 *m* nach der Fällung) von 60° an noch Cadmiumsulfat an. Die Krystallform ändert sich dabei – soweit mikroskopisch beobachtbar – nicht; man kann also entweder annehmen, daß CdSO₄·2Cd(OH)₂ und CdSO₄·Cd(OH)₂ miteinander Mischkrystalle bilden, oder aber, daß die Verbindung CdSO₄·2Cd(OH)₂ noch mehr Cadmiumsulfat in ihr Gitter ohne Veränderung der Krystallform einbauen kann, wie das Feitknecht auch für andere basische Salze nachgewiesen hat.

Diese Aufnahme von CdSO_4 durch $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{Cd}(\text{OH})_2$ zeigen die nächsten Versuche (Tafel 3). Eine 0.1 *m* CdSO_4 -Lösung wurde bei 100° mit 0.2 *n* NaOH zu 20% ausgefällt und dann entweder sofort filtriert oder noch verschieden lang mit der Mutterlauge gekocht.

Tafel 3. Aufnahme von Cadmiumsulfat durch $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{Cd}(\text{OH})_2$.

| Nr. | Zeit (Min.) | Bodenkörper $\text{Cd}(\text{OH})_2 : \text{CdSO}_4$ |
|-----|-------------|---|
| 40 | 0 | 1 : 0.55 |
| 41 | 5 | 1 : 0.89 |
| 42 | 15 | 1 : 0.98 |
| 43 | 60 | 1 : 1.01 |
| 44 | 600 | 1 : 1.02 |

In einem weiteren Versuch wurde zunächst bei Zimmertemperatur die Verbindung $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{Cd}(\text{OH})_2$ gefällt und anschließend mit der Mutterlauge, die noch 0.1 *m* an CdSO_4 war, 1 Stde. gekocht. Das Molverhältnis betrug dann 1 : 0.98; der Bodenkörper wandelt sich also auch hierbei innerhalb 1 Stde. in die bei dieser höheren Temperatur beständige Form $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$ um.

Die Beständigkeit der drei Bodenkörper gegen Wasser ergibt sich aus folgenden Versuchen: Jeweils 0.5 g Substanz wurden mit verschiedenen Mengen Wasser entweder 1 Stde. bei 15° geschüttelt oder 1 Stde. gekocht und danach die Zusammensetzung des Bodenkörpers ermittelt (Tafel 4).

Tafel 4. Beständigkeit der basischen Cadmiumsulfate gegen Wasser.

| Nr. | ccm Wasser | Temp. | Bodenkörper $\text{Cd}(\text{OH})_2 : \text{CdSO}_4$ |
|-----|-----------------|-------------|---|
| 45 | Ausgangsprodukt | | 1 : 1.02 |
| a | 25 | 15° | 1 : 0.99 |
| b | 50 | „ | 1 : 1.00 |
| c | 100 | „ | 1 : 0.91 |
| d | 200 | „ | 1 : 0.80 |
| 46 | Ausgangsprodukt | | 1 : 1.03 |
| a | 25 | 100° | 1 : 0.98 |
| b | 50 | „ | 1 : 0.98 |
| c | 100 | „ | 1 : 0.92 |
| d | 200 | „ | 1 : 0.91 |
| 47 | Ausgangsprodukt | | 1 : 0.50 |
| a | 25 | 15° | 1 : 0.41 |
| b | 50 | „ | 1 : 0.30 |
| c | 100 | „ | 1 : 0.31 |
| d | 200 | „ | 1 : 0.30 |
| 48 | Ausgangsprodukt | | 1 : 0.34 |
| a | 25 | 15° | 1 : 0.25 |
| b | 50 | „ | 1 : 0.26 |
| c | 100 | „ | 1 : 0.24 |
| d | 200 | „ | 1 : 0.24 |

Die Verbindung $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$ erweist sich selbst bei 100° als recht beständig gegen Wasser. Die unter dem Mikroskop erkennbaren einheitlichen

Stäbchen dieses Salzes sind bei den Versuchen 45c und d, also nach Einwirkung von 100 bzw. 200 ccm Wasser, zum großen Teil zerbrochen. Bei den Versuchen 46c und d dagegen, bei denen Wasser von 100^o eingewirkt hatte, sind sie noch gut erhalten und einheitlich, obwohl das Molverhältnis auf 1 : 0.91 zurückgegangen ist. Auch diese Beobachtung spricht dafür, daß bei höherer Temperatur die Zusammensetzung der Verbindung $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$ innerhalb weiterer Grenzen schwanken kann.

Durch einige orientierende Versuche sollte ein Einblick in das System $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{CdSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ gewonnen werden: 0.5 g $\text{Cd}(\text{OH})_2$ wurden mit Cadmiumsulfat-Lösung verschiedener Konzentration bei 14^o geschüttelt und nach einer gewissen Zeit der Bodenkörper und die Lösung analysiert. Bereits nach 1 Tag war der Gleichgewichtszustand annähernd erreicht; es trat dann keine nennenswerte Änderung mehr ein. In Übereinstimmung mit Feitknecht und Gerber²⁾ tritt in Lösungen, deren Konzentration an Cadmiumsulfat kleiner als 0.05 *m* ist, die Verbindung $\text{CdSO}_4 \cdot 3\text{Cd}(\text{OH})_2$ als Bodenkörper auf (Tafel 5), bei höherer Konzentration $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{Cd}(\text{OH})_2$ und von der 0.13 *m* Lösung an steigt das molare Verhältnis kontinuierlich bis zum Wert 1 : 1 an. Byé³⁾ findet dieses Salz bei 30^o schon bei einer 1-proz. CdSO_4 -Lösung (etwa 0.05 *m*).

Tafel 5. System $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{CdSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ bei 14^o.

| Nr. | Zeit (Tage) | CdSO_4 - Konzentrat. | Bodenkörper $\text{Cd}(\text{OH})_2 : \text{CdSO}_4$ |
|-----|----------------|----------------------------------|---|
| 49 | 1 | 0.01 <i>m</i> | 1 : 0.10 |
| 50 | 1 | 0.02 „ | 1 : 0.31 |
| 51 | 1 | 0.02 „ | 1 : 0.32 |
| | 2 | 0.02 „ | 1 : 0.33 |
| | 11 | 0.02 „ | 1 : 0.33 |
| 52 | 1 | 0.05 „ | 1 : 0.34 |
| 53 | 1 | 0.05 „ | 1 : 0.34 |
| | 6 | 0.05 „ | 1 : 0.33 |
| 54 | 1 | 0.07 „ | 1 : 0.52 |
| 55 | 1 | 0.10 „ | 1 : 0.52 |
| 56 | 1 | 0.13 „ | 1 : 0.49 |
| 57 | 2 | 0.15 „ | 1 : 0.66 |
| 58 | 2 | 0.17 „ | 1 : 0.80 |
| 59 | 2 | 0.18 „ | 1 : 0.91 |
| 60 | 1 | 0.19 „ | 1 : 0.94 |
| 61 | 1 | 0.21 „ | 1 : 0.99 |

Die Verbindung $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$ kann nicht nur mit Natriumhydroxyd ausgefällt werden, sondern bei 100^o auch mit Natriumcarbonat. Wie die Tafel 6 zeigt, wird zunächst reines basisches Sulfat gefällt, und die Niederschläge enthalten kaum Kohlendioxyd; das mikroskopische Bild ist völlig einheitlich und zeigt die Stäbchen des $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$. Erst wenn mehr als etwa 20 bis 25% des Cadmiums gefällt werden, wird auch Cadmiumcarbonat mit ausgefällt; die Niederschläge sind dann carbonathaltig. Die Neigung zur Bildung dieser basischen Sulfate ist offenbar so groß, daß zunächst nur die OH-Ionen fällend wirken; erst auf Zusatz von mehr Fällungsmittel entsteht dann auch Cadmium-

carbonat. Auch bei diesen Versuchen wurde nach der Fällung noch 1 Stde. gekocht. Ebenso wird mit Natriumhydrogencarbonat in der Hitze zunächst $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$ gefällt (Vers. 67–70).

Tafel 6. Fällung von Cadmiumsulfat mit Natriumcarbonat bzw. Natriumhydrogencarbonat bei 100°.

| Nr. | Fällungs- mittel | % Fällungs- mittel | Bodenkörper $\text{Cd}(\text{OH})_2 : \text{CdSO}_4$ |
|-----|--------------------------|-----------------------|---|
| 62 | Na_2CO_3 | 10 | 1 : 1.04 |
| 63 | „ | 15 | 1 : 1.03 |
| 64 | „ | 25 | 1 : 1.02 |
| 65 | „ | 47 | 1 : 0.23 |
| 66 | „ | 60 | 1 : 0.07 |
| 67 | NaHCO_3 | 5 | 1 : 1.03 |
| 68 | „ | 10 | 1 : 1.00 |
| 69 | „ | 20 | 1 : 1.01 |
| 70 | „ | 40 | 1 : 0.35 |

In der Tafel 7 sind schließlich noch einige Analysen der auf Ton an der Luft getrockneten Bodenkörper zusammengestellt. In Übereinstimmung mit den Angaben von Feitknecht und Byé sind die drei beständigen basischen Cadmiumsulfate wasserfrei; das mit Natriumcarbonat gefällte enthält nur Spuren Kohlendioxyd.

Tafel 7. Zusammensetzung der Bodenkörper.

| Nr. | Fällungs- mittel | Temp. | Bodenkörper | | | | $\text{Cd}(\text{OH})_2 : \text{CdSO}_4$ |
|-----|--------------------------|-------|----------------------------|-------------------|---------------------------|-----------------|--|
| | | | % $\text{Cd}(\text{OH})_2$ | % CdSO_4 | % $\text{H}_2\text{O}^5)$ | % CO_2 | |
| 71 | NaOH | 18° | 67.6 | 31.9 | 0.5 | — | 1 : 0.33 |
| 72 | „ | 50° | 57.6 | 42.2 | 0.2 | — | 1 : 0.51 |
| 73 | „ | 100° | 41.4 | 58.5 | 0.1 | — | 1 : 1.00 |
| 74 | Na_2CO_3 | 100° | 41.4 | 57.5 | 0.7 | 0.40 | 1 : 0.97 |

⁵⁾ als Differenz zu 100% berechnet.