

101. Geschäftsbericht des Centralcomité des S.A.C. in Winterthur (1. Jan.) 1900 bis 1903 (31. Dez.), verfasst von *E. Bosshard*. Jahrb. S.A.C. **1900, 1901, 1902, 1903** („Chronik“) und in den gleichen Jahrgängen der „Alpina“ S.A.C.
102. *Imfeld's* Relief der Jungfraugruppe. Neues Winterthurer Tagblatt, 15. II. 1900, Nr. 39.
- 102a. Relief der Jungfraugruppe (v. *Imfeld*). Neues Winterthurer Tagblatt, 18. VI. 1902, Nr. 140.
103. Les cours de guides du C.A.S., C. r. du Congrès International de l'Alpinisme, Paris 1900.
104. Hinter-Sulzhorn—Vorder-Sulzhorn (Blatt Linthal des topogr. Atlas). Jahrb. S.A.C. **36** (1900/01).
105. S.A.C. und Jungfrauabahn. „Der Landbote“, 3. VII. 1902, Nr. 153.
106. Der Ursprung der Vereinheitlichung des Rettungswesens des S.A.C., „Alpina“ **23**, 223 (1915).

---

## 166. Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle. VI<sup>1)</sup>

von **W. Feitknecht**.

### Über basische Cadmiumchloride,

experimentell bearbeitet von **W. Gerber**.

(17. IX. 37.)

#### I. Einleitung.

1. In einer Reihe von vorangehenden Arbeiten ist über die basischen Salze des Magnesiums, Zinks, Kobalts und Nickels berichtet worden<sup>2)</sup>. Die Gesichtspunkte, die uns bei der Bearbeitung dieses Gebietes begleitend waren, sind in der ersten Arbeit dieser Reihe näher erörtert worden; sie haben im Laufe der Fortführung der Untersuchungen nicht unwesentliche Veränderungen erfahren. Vor allem hat sich gezeigt, dass die Problemstellung im Grunde genommen in zwei deutlich getrennte Aufgaben zerfällt, einerseits der Erforschung der Chemie dieser Substanzen, worunter Zusammensetzung, Beständigkeit, chemische Reaktionsfähigkeit und morphologische Ausbildung verstanden wird, andererseits in der Ermittlung ihrer Konstitution und der Aufdeckung der Zusammenhänge zwischen Konstitution und chemischem Verhalten.

Die basischen Cadmiumsalze sind mit in den Kreis unserer Untersuchungen aufgenommen worden, weil das Cadmiumion von den hier in Frage kommenden Schwermetallen (Mn, Fe, Co, Ni, Mg, Zn, Cd) den grössten Radius hat. Die normalen Cadmiumsalze verhalten sich schon wesentlich verschieden von den übrigen Metallsalzen dieser Reihe; vor allem ist die starke Autokomplexbildung

---

<sup>1)</sup> XVII. Mitteilung über basische Salze. XVI. Mitteilung vgl. Helv. **20**, 177 (1937).

<sup>2)</sup> Helv. **18**, 28 (1935) und ff.

besonders der Halogenide hervorzuheben, ferner gehört z. B. Cadmiumsulfat nicht mehr zu den eigentlichen Vitriolbildnern,  $\text{CdSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  ist bei allen Temperaturen instabil. Es schien deshalb von Interesse, zu untersuchen, ob es auch bei diesem Metall, dessen Hydroxyd offenbar die obere Grenze der Beständigkeit des C6-Typs repräsentiert, noch basische Salze von der Konstitution gibt, wie sie für andere Vertreter der erwähnten Gruppe festgestellt worden sind. Der Ausgangspunkt der Untersuchung war also im wesentlichen ein strukturehemischer.

Um von den Cadmiumsalzen der wichtigsten Säuren die basischen Salze möglichst vollständig zur Konstitutionsermittlung heranziehen zu können, musste zuerst ihre ganze Chemie näher studiert werden, da, wie bei den andern basischen Salzen, die ältern Angaben darüber sehr unvollkommen und z. T. widersprechend sind. Wenn diese Untersuchungen über den ursprünglich gesteckten Rahmen hinauswuchsen, so ist dies auf die oben angedeutete, sich im Laufe der Zeit ergebende Wandlung der begleitenden Gesichtspunkte zurückzuführen.

2. Die Bildung der basischen Salze durch Fällung führte zwangsläufig zu einer eingehenderen Behandlung des Mechanismus des Fällungsvorgangs überhaupt. Schon bei der Bearbeitung der basischen Kobaltsalze wurde diesem Punkte grössere Aufmerksamkeit geschenkt, bei den basischen Cadmiumsalzen war dies in noch vermehrtem Masse der Fall.

Das Problem des Mechanismus der Fällung schwerlöslicher Niederschläge und die Frage nach der Natur der ersten Fällungsprodukte sowie der Vorgang der Alterung sind von grösserem Interesse für die analytische Chemie, weil sie in engstem Zusammenhang stehen mit der sog. Mitfällung, die ihrerseits von grösster Bedeutung ist für die Genauigkeit, unter Umständen sogar für die Brauchbarkeit einer analytischen Methode. Es sind in neuerer Zeit ausgedehnte Untersuchungen, vor allem von *Kolthoff*, *Balarew* und andern zur Klärung dieser Fragen ausgeführt worden. Zwar betreffen diese Arbeiten Niederschläge von gröber krystalliner Beschaffenheit, während über hochdisperse Niederschläge von der Art der Hydroxyde und basischen Salzen noch wenig bekannt ist.

Neulich ist untersucht worden, wie weit die Gleichgewichtslehre Wegweiser bei der Behandlung der Bildung dieser Niederschläge sein kann<sup>1)</sup>. Die Beobachtungen an Zink- und später an Kobaltsalzlösungen haben gezeigt, dass die Fällung im allgemeinen zu instabilen Zwischenstufen führt und der Gleichgewichtszustand häufig, wenn überhaupt, nur sehr langsam erreicht wird. Die Nieder-

<sup>1)</sup> *Feitknecht*, Helv. 16, 1302 (1933).

schlagsbildung erwies sich als ein verwickelter Vorgang, der in seinem Ablauf stark von den spezifischen Eigenschaften der Salzlösungen abhing. Bei der Untersuchung der basischen Cadmiumsalze wurde nun weiteres Beobachtungsmaterial zu diesem Fragenkomplex gesammelt.

Die Alterung der Fällungsprodukte, sowie die Umsetzung von Hydroxyd zu basischem Salz sind schon mehrfach als ein Reaktionstyp besonderer Art charakterisiert worden, der seinerzeit — wenn evtl. auch nur vorläufig — als „topochemische Reaktion kompaktdisperser Stoffe“ bezeichnet worden ist<sup>1)</sup>. Die Aufklärung der Struktur der hier behandelten Niederschläge hat gezeigt, dass sie durchwegs ein Schichtengitter besitzen, ihre Teilchen also laminar ausgebildet sind. Sie befinden sich demnach häufig im „laminardispersen“, also einem kolloiden Zustande besonderer Form.

Die Untersuchung des chemischen Verhaltens kolloid-disperser Stoffe, also die Chemie der Kolloide, nimmt zusehends an Bedeutung zu. Die hier erörterten Umsetzungen eignen sich deshalb besonders gut zur Abklärung prinzipieller Fragen in diesem weitschichtigen Gebiet, weil das Untersuchungsmaterial krystalliner Natur ist, und deshalb mit röntgenographischen Methoden untersucht werden kann.

Das chemische Verhalten der basischen Salze verdient aber auch noch aus einem anderen Grunde Interesse. Es ist verschiedentlich darauf hingewiesen worden, dass basische Salze als Zwischen- oder Endprodukte bei der Metallkorrosion eine wichtige Rolle spielen<sup>2)</sup>. Die genaue Kenntnis des Ablaufs der Korrosion setzt also die Beherrschung der Chemie der basischen Salze voraus, und in diesem Sinne möchten wir die vorliegenden Untersuchungen auch als Vorarbeiten zu Studien auf diesem Gebiete ansehen. Unter diesem Gesichtspunkte gewinnt dann auch die Morphologie der basischen Salze, die, wie früher erwähnt, mit in den Kreis der Untersuchungen einbezogen wurde, an erhöhtem Interesse<sup>2)</sup>.

Die Methode der Konstitutionsermittlung hat seit der Inangriffnahme dieses Gebietes wesentliche Fortschritte gemacht und gestattet jetzt vielfach, bestimmtere Aussagen zu machen; deshalb soll über diesen Teil unserer Untersuchungen in gesonderten Mitteilungen berichtet werden<sup>3)</sup>.

3. Über basische Cadmiumchloride ist verschiedentlich berichtet worden, doch fehlt bis jetzt eine systematische Untersuchung. Im folgenden soll das Ergebnis der älteren Arbeiten, soweit sie für uns von Interesse sind, kurz zusammengestellt werden.

<sup>1)</sup> Feitknecht, Koll. Z. **68**, 184 (1934), vgl. auch H. W. Kohlschütter, Koll. Z. **77**, 229 (1936).

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. V. Kohlschütter, Korrosion und Metallschutz **12**, 118 (1936).

<sup>3)</sup> Eine Arbeit über die Struktur der basischen Cadmiumchloride erscheint demnächst in der Z. Kryst. **98**.

*Habermann*<sup>1)</sup> hat als Erster über ein basisches Cadmiumchlorid berichtet, das er durch Fällen von Cadmiumchloridlösung mit Ammoniak als weisses krystallines Pulver erhielt, und für das er die Zusammensetzung  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  fand. Etwas später hat *Tassilly*<sup>2)</sup> die gleiche Verbindung nach ähnlicher Methode hergestellt. *de Schulten*<sup>3)</sup> erhielt die Verbindung als kleine hexagonale Prismen beim Umsetzen von Cadmiumchloridlösung mit Marmor im Einschmelzrohr bei erhöhter Temperatur. Nach *Canzoneri*<sup>4)</sup> entsteht die gleiche Verbindung bei der Korrosion von metallischem Cadmium in konzentrierter Cadmiumchloridlösung. Der gleiche Autor erhielt noch ein weiteres graues Produkt beim Zusammenschmelzen von metallischem Cadmium mit Cadmiumchlorid, für das er die Zusammensetzung  $\text{CdCl}_2$ ,  $2\text{CdO}$ ,  $1\text{H}_2\text{O}$  fand; doch handelt es sich nach unseren Erfahrungen bei diesem wahrscheinlich um keine einheitliche Verbindung.

*Mailhe*<sup>5)</sup> gibt für die von ihm durch Umsetzen von Quecksilberoxyd mit Cadmiumchloridlösung erhaltene Verbindung die Formel  $\text{CdCl}_2$ ,  $1\text{CdO}$ ,  $7\text{H}_2\text{O}$  an; der hohe Wassergehalt seines Produktes ist aber zweifellos auf ungenügendes Trocknen zurückzuführen, da nach unsern Erfahrungen die basischen Cadmiumchloride stets ohne Hydratwasser krystallisieren.

Kürzlich wurde die Struktur des basischen Chlorides  $\text{CdCl}_2$ ,  $1\text{Cd}(\text{OH})_2$  von *Hoard* und *Grenko*<sup>6)</sup> röntgenographisch aufgeklärt; es soll später auf diese Arbeit näher eingegangen werden.

Aus dieser Zusammenstellung der früheren Arbeiten über basische Cadmiumsalze folgt, dass bis dahin nur eine definierte Verbindung, nämlich  $\text{CdCl}_2$ ,  $1\text{Cd}(\text{OH})_2$  bekannt war. Die Ausdehnung der Untersuchungen auf sehr verdünnte Cadmiumchloridlösungen führte zu der Auffindung von vier weiteren basischen Cadmiumchloriden, die alle ein charakteristisches Röntgendiagramm geben. Die fünf Krystallarten unterscheiden sich durch ihren Hydroxydgehalt; wir haben diesen zur systematischen Einteilung gewählt, und die Produkte von I bis V nummeriert, wobei mit I das hydroxydärmste, mit V das hydroxydreichste bezeichnet wird.

## II. Bildung der basischen Cadmiumchloride.

1. Aus den früher erörterten Gründen wählten wir, wie bei den basischen Zink- und Kobaltsalzen, verschiedene Methoden zur Herstellung der basischen Cadmiumchloride. Als Folge der besondern Eigenschaften der letztern wurden sie entsprechend modifiziert. Da sich einige der Formen nur in sehr verdünnten Lösungen und nur

<sup>1)</sup> M. 5, 449 (1884).

<sup>2)</sup> Ann. Chim. [7] 17, 82 (1899).

<sup>3)</sup> C. r. 106, 1674 (1888)

<sup>4)</sup> G. 27, 486, (1897).

<sup>5)</sup> C. r. 132, 1560 (1901).

<sup>6)</sup> Z. Kryst. 87, 110 (1934).

innerhalb eines sehr engen  $p_H$ -Bereichs bilden, so wurden auch Fällungen mit Ammoniak und mit Natronlauge-Ammoniakgemischen vorgenommen, weil durch die puffernde Wirkung der entstehenden Ammoniumionen die gewünschte Hydroxylionenkonzentration leichter zu erhalten war als beim Fällen mit Natronlauge.

Im Unterschied zu Kobalthydroxyd reagiert Cadmiumhydroxyd rasch mit seinen Salzlösungen. Es wurde deshalb an Stelle von Magnesiumhydroxyd Cadmiumhydroxyd als langsames Hydrolyseungsmittel verwendet.

Wie bei den früher untersuchten Metallsalzen sind die ersten Hydrolysenprodukte vielfach instabil und gehen durch Alterung häufig in neue Verbindungen über.

Im folgenden seien die Ergebnisse, die bei Anwendung der verschiedenen Herstellungsverfahren gewonnen wurden, kurz beschrieben.

## 2. Fällung von Lösungen von Cadmiumchlorid mit Alkali.

Die Fällung von Cadmiumchlorid mit Natronlauge wurde nur in verdünnten Lösungen, d. h. nur bis zu einer Konzentration von 0,1-m., untersucht. Die frischen Niederschläge sind sehr voluminös und bläulich durchscheinend; mikroskopisch erscheinen sie amorph.

Um einen Einblick in den Fällungsvorgang zu gewinnen, wurden einige orientierende Bestimmungen der Wasserstoffionenkonzentration in den über den Niederschlägen stehenden Lösungen vorgenommen. Die  $p_H$ -Bestimmung erfolgte kolorimetrisch mit Hilfe eines Keilkolorimeters nach *Bjerrum-Arrhenius*. In der Fig. 1 ist eine so erhaltene Fällungskurve für eine mit 0,1-n. Natronlauge versetzte 0,028-m. Cadmiumchloridlösung wiedergegeben. Auf der Abszisse sind die zugefügten Laugenäquivalente in Prozent umgerechnet angegeben. Wie man sieht, erhält man eine glatte Kurve, die bei einem Laugenzusatz von ca. 60% stärker anzusteigen beginnt.

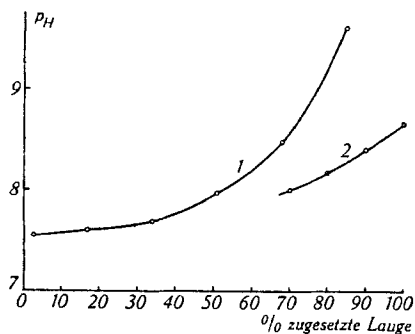


Fig. 1.

Änderung des  $p_H$  beim Fällen von Cadmiumchloridlösung mit Lauge; 1. Natronlauge; 2. Ammoniak.

Dies ist so zu deuten, dass die Fällung bei dem erwähnten Mischungsverhältnis praktisch vollständig ist, und dass beim Zufügen von noch mehr Lauge der Bodenkörper seine Zusammensetzung kontinuierlich ändert.

Beim Fällern mit Ammoniak steigt, wie zu erwarten, das  $p_H$  auch bei grösserem Laugenzusatz nur langsam an und erreicht beim Äquivalenzpunkt nur einen Wert von ca. 8,6 (vgl. Fig. 1, Kurve 2; es sind nur die  $p_H$ -Werte für grössere Laugenzusätze gemessen worden).

Die Niederschläge wurden nach der Fällung möglichst rasch isoliert, und zwar durch Abschleudern und Auswaschen mit acetonehaltigem Wasser. Diese Präparate wurden zur weiteren Charakterisierung röntgenographisch untersucht. Sie sollen als basisches Cadmiumchlorid III bezeichnet werden. Sie sind alle mehr oder weniger unvollkommen geordnet. Nach der röntgenographischen Untersuchung lassen sich nach Zahl und Anordnung der Linien drei verschiedene Formen unterscheiden, zwischen denen allerdings z. T. Übergänge bestehen. Es handelt sich dabei um Bildungsformen mit Unterschieden im Feinbau.

Die Form IIIa, die sich durch ein sehr linienarmes Röntgenogramm auszeichnet, erhält man beim Fällern der konzentrierteren Lösungen (0,1-m.) mit wenig Natronlauge (Fig. 2a).

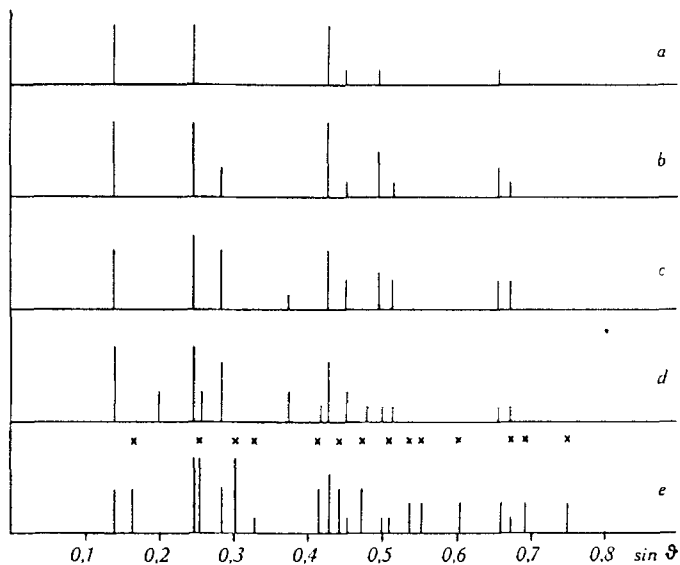


Fig. 2.

Frischgefällte basische Cadmiumchloride: a) IIIa (0,1-m.  $CdCl_2$ , 20%  $NaOH$ ); b) Übergangsform zwischen IIIa und IIIb (0,05-m.  $CdCl_2$ , 20%  $NaOH$ ); c) IIIb unvollkommen kristallisiert (0,05-m.  $CdCl_2$ , 60%  $NaOH$ ); d) IIIc unvollkommen kristallisiert (0,05-m.  $CdCl_2$ , 80%  $NaOH$ ); e) Gemisch von basischem Chlorid III und Hydroxyd (0,05-m.  $CdCl_2$ , 120%  $NaOH$ ; Linien des Hydroxyds mit  $\times$  bezeichnet).

Geht man von 0,05-m. Cadmiumchloridlösung aus, so treten, zunächst nur schwach und verbreitert, neue Linien auf, die mit zunehmender Laugenmenge intensiver werden und an Zahl zunehmen. Der Endpunkt dieser kontinuierlichen Veränderung der Form IIIa ist erreicht, wenn bei 60% Laugenzusatz die Ausfällung der Cadmiumionen praktisch vollständig geworden ist. Das hierbei entstehende Produkt soll als basisches Cadmiumchlorid IIIb bezeichnet werden (Fig. 2b und c).

Fügt man mehr Lauge hinzu, als zur vollständigen Fällung der Cadmiumionen benötigt wird, so verändert sich der Bodenkörper offenbar sehr rasch, denn die sofort isolierten Präparate geben noch einige weitere Reflexe. Diese Produkte sollen als basisches Cadmiumchlorid IIIc bezeichnet werden (Fig. 2d). Fügt man mehr als die äquivalente Laugenmenge zu, so ist das zuerst isolierte Produkt ein Gemisch von unvollkommen geordnetem Hydroxyd und basischem Chlorid IIIc (Fig. 2e).

Beim Fällern mit Ammoniak scheidet sich aus den 0,05-m. Lösungen ebenfalls das basische Chlorid IIIb aus. Da die Hydroxylionenkonzentration aber nicht sehr stark ansteigt, wird dieses auch beim Versetzen mit der äquivalenten Laugenmenge nicht in die Form IIIc umgewandelt. Auch beim Versetzen mit überschüssigem Ammoniak bildet sich stets nur basisches Salz, nicht aber Hydroxyd.

### 3. Die Alterung von frischgefälltem basischem Cadmiumchlorid.

Frischgefälltes basisches Cadmiumchlorid erfährt unter der Mutterlauge eine Alterung, deren Verlauf und deren Endprodukt im wesentlichen durch die Zusammensetzung der überstehenden Lösung bedingt sind. Die Verhältnisse sind sehr verwickelt, und in der Nähe der Gleichgewichtskonzentration zweier verschiedener basischer Salze ist der Vorgang sehr langsam und nicht streng reproduzierbar.

Das aus 0,1-m. Lösung ausfallende basische Chlorid IIIa wandelt sich unter der Mutterlauge (ungefähr 0,06-m. an  $\text{CdCl}_2$ ) im Laufe mehrerer Stunden in Chlorid II um. Dieser Vorgang erfolgt möglicherweise kontinuierlich, denn IIIa ist II strukturell sehr nahe verwandt; es kann auch als ein äusserst unvollkommen gebautes II aufgefasst werden. Röntgenographisch äussert sich diese Umwandlung in der Weise, dass zu den Linien des IIIa sukzessive die Linien von II hinzutreten und mit der Zeit intensiver werden (vgl. Fig. 3b und 3c).

Das basische Chlorid II ist bei dieser Konzentration der Cadmiumionen nur kurze Zeit haltbar und geht im Laufe von wenigen Tagen in das stabile basische Chlorid I über (Fig. 3a).

Unter verdünnter Cadmiumchloridlösung und bei nicht zu grosser Hydroxylionenkonzentration erfolgt in den ersten Stadien der Alterung einfach eine Ausheilung des Gitters der basischen Chloride IIIb und IIIc, was röntgenographisch daran zu erkennen

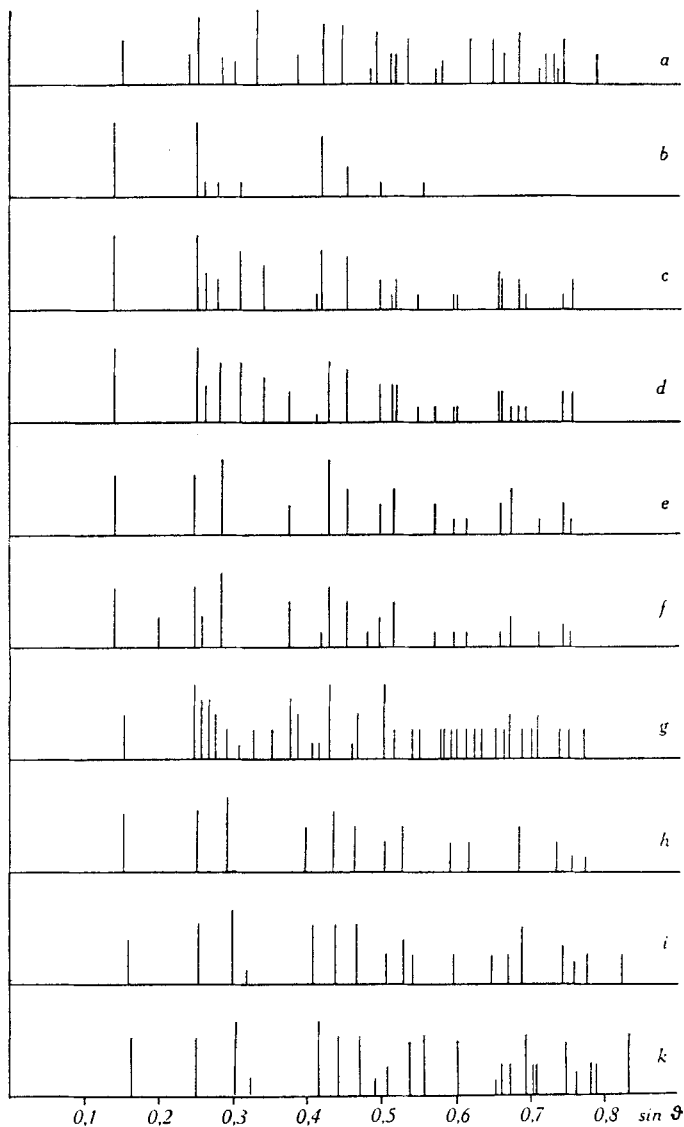


Fig. 3.

Die verschiedenen basischen Cadmiumchloride: a) I; b) Zwischenstufe zwischen IIIa und II; c) II; d) IIa; e) IIIb; f) IIIc; g) IV; h) V chloridreichst (0,05-m.  $\text{CdCl}_2$ , 87%  $\text{NaOH}$ ); i) V, mittlerer Chloridgehalt ( $\text{CdCl}_2$  0,05-m., 98%  $\text{NaOH}$ ); k) Cadmiumhydroxyd.



ist, dass die Reflexe höherer Ordnung intensiver werden bzw. neu hinzukommen. In Fig. 3e und f sind die Röntgendiagramme solcher gealterter IIIb und IIIc wiedergegeben.

Zur Verfolgung der Alterung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der überstehenden Lösung wurden Fällungsreihen mit 0,05-m. Cadmiumchlorid, denen zunehmende Mengen 0,1-n. Natronlauge bzw. Ammoniak zugefügt wurden, angesetzt. Die Fällungen mit Ammoniak unterschieden sich wiederum bei höhern Mischungsverhältnissen infolge der puffernden Wirkung der Ammoniumionen und evtl. der Komplexbildung des Ammoniaks von denjenigen mit Natronlauge. Es sei hier das Ergebnis einer Versuchsreihe näher beschrieben, die angesetzt wurde, als durch vorangehende Versuche die Verhältnisse schon einigermaßen abgeklärt waren, und bei der die Alterung über einen besonders langen Zeitintervall verfolgt wurde (Versuchsreihe 157,1—157,10).

Die Geschwindigkeit dieser Umsetzungen ist abhängig von der Konzentration der Cadmiumionen, und in den alkalischen Lösungen von derjenigen der Hydroxylionen; sie ist um so rascher, je grösser die Konzentration dieser Ionen. Ein qualitatives Mass für die Geschwindigkeit, mit der diese Umwandlungen vor sich gehen, gewinnt man durch Verfolgung der Veränderung der Endvolumina der Bodenkörper. Man kann mit diesen Messungen zugleich einen Einblick in die morphologische Beschaffenheit der verschiedenen Zwischen- und Endprodukte der Umwandlung gewinnen. Der Ablauf der Alterung sei deshalb an Hand einiger in Fig. 4 aufgetragener Kurven der Endvolumina etwas ausführlicher besprochen.

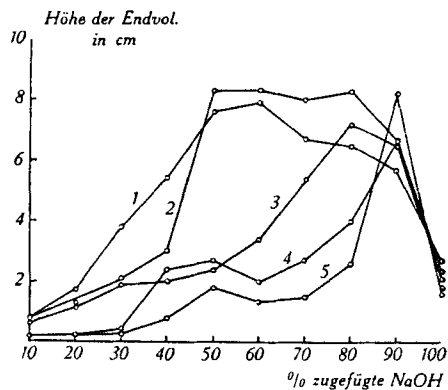


Fig. 4.

Änderung der Endvolumina beim Altern der basischen Cadmiumchloride: 1. E.-v. eine halbe Stunde nach der Fällung; 2. Niederschläge nach 2 Stunden aufgeschüttelt, E.-v. nach halbstündigem Stehen; 3. Niederschläge nach 9 Stunden aufgeschüttelt, E.-v. nach 1-stündigem Stehen; 4. Niederschläge nach 6 Tagen aufgeschüttelt, E.-v. nach 1-stündigem Stehen; 5. Niederschläge nach 1½ Monaten aufgeschüttelt, E.-v. nach 1-stündigem Stehen.

Diese Kurven wurden so erhalten, dass die in Reagensgläsern aufbewahrten Niederschläge nach bestimmten Zeiten aufgeschüttelt wurden, und nach dem Absitzen, d. h. eine Stunde nach dem Aufschütteln, die Höhe des Bodensatzes gemessen wurde. Die so erhaltenen Endvolumina sind in der Fig. 4 in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis aufgetragen.

Die erste Kurve gibt die Endvolumina der frischen Niederschläge wieder, d. h. eine halbe Stunde nach der Fällung. Wie man sieht, ist der Bodenkörper bei einem Mischungsverhältnis von 6:10 am voluminösesten. Es ist dies darauf zurückzuführen, dass, wie schon aus den  $p_H$ -Messungen geschlossen, die Ausfällung der Cadmiumionen beim Zufügen von 60% der äquivalenten Laugenmenge praktisch vollständig ist, und sich deshalb die Niederschlagsmenge bei weiterem Laugenzusatz nicht weiter vermehrt. Die überschüssigen Hydroxylionen scheinen zunächst koagulierend zu wirken und ein stärkeres Zusammensinken der Niederschläge hervorzurufen.

Bei einem Mischungsverhältnis von 10:10 erfolgt, wie aus der Fig. 4 ersichtlich, die Alterung sehr rasch; das Endvolumen ist schon nach einer halben Stunde sehr klein und nimmt nachher nur noch wenig ab. Der Bodenkörper besteht aber nicht aus reinem Hydroxyd, sondern ist noch ziemlich stark chloridhaltig und soll als basisches Chlorid V bezeichnet werden. Röntgenographisch ergibt sich, dass es mit dem Hydroxyd isomorph ist, und einfach ein Teil der Hydroxylionen durch Chlorionen ersetzt ist. Beim Zufügen überschüssiger Natronlauge erfolgt ein kontinuierlicher Übergang in Hydroxyd (Fig. 3h—k).

Kurve 2 gibt Aufschluss über die ersten Stadien der Alterung. Sie wurde so erhalten, dass die Niederschläge nach 2 Stunden aufgeschüttelt und die Höhe der Bodenkörper eine halbe Stunde später abgelesen wurde. Bis zu einem Mischungsverhältnis von 4:10 sind die Niederschläge dichter geworden. Es ist dies z. T. auf Bildung von Chlorid II, z. T. aber auch nur auf eine Vergrößerung von Chlorid III zurückzuführen. Bei den anderen Mischungen hat eine Volumvermehrung stattgefunden. Diese „Quellung“ steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit der Homogenisierung der zuerst uneinheitlich ausfallenden Niederschläge.

Schon nach 9 Stunden (Kurve 3) ist diese Quellung wieder stark zurückgegangen, ohne dass sich dabei die Niederschläge chemisch wesentlich verändert hätten, es hat sich einfach basisches Chlorid III stark verdichtet. Die Bildung von basischem Chlorid II ist nach dieser Zeit bis etwa zu einem Mischungsverhältnis von 3:10 vorgeschritten, was in der Unstetigkeit der Kurve in diesem Punkte zum Ausdruck kommt. Obschon die Niederschlagsmenge kleiner ist, ist das Volumen in Versuchsglas 3 gleich gross wie bei 4, weil das sich unter diesen Bedingungen bildende hochdisperse Chlorid II feinflockiger und voluminöser ist als gealtertes Chlorid III (vgl. auch Kurve 4). Der Bodenkörper der Mischung mit 90% Natronlauge besteht aus Chlorid V. Dieses ist sehr viel voluminöser als das chloridärmere Chlorid V des letzten Versuchsglases. Es verändert sich beim weitem Lagern chemisch nicht mehr. Die grosse Lockerheit ist also eine spezifische Eigenschaft dieses chloridreichen basischen Chlorids V.

Bei der Verfolgung der spätern Stadien der Alterung wurde auch das Mikroskop herangezogen, weil sich hierbei zum Teil gröber krystallisierte Verbindungen bilden, die mikroskopisch erkannt werden können.

Über den Stand der Veränderungen nach sechs Tagen gibt Kurve 4 Aufschluss. Sie ist unter Berücksichtigung des mikroskopischen Befundes wie folgt zu deuten: In den ersten drei Gläsern hat sich grob krystallisiertes basisches Chlorid I gebildet (Näheres über dessen Ausbildungsform vgl. später). Bei den Mischungsverhältnissen 4:10 und 5:10 besteht der Bodenkörper zur Hauptsache aus dem basischen Chlorid II, es ist hochdispers und deshalb wiederum voluminöser als das gealterte Chlorid III, aus dem es entstanden ist (vgl. Kurve 3).

Der Niederschlag des sechsten Versuchsglases besteht zur Hauptsache ebenfalls aus Chlorid II, nur hat es sich in diesem Falle wegen der sehr kleinen Konzentration der Cadmiumionen in gröber krystalliner Form gebildet, weshalb der Bodenkörper ein kleineres Volumen einnimmt. Dagegen ist die Volumverminderung im Versuchsglas 7 auf eine Verdichtung des ursprünglich gebildeten Chlorids III zurückzuführen.

Beim Mischungsverhältnis 8:10 ist eine neue Verbindung entstanden. Sie bildet bei den hier herrschenden Bedingungen äusserst dünne, längliche Blättchen, die zu grossen Flocken zusammengelagert sind, und die bei senkrechter Stellung zum Objektträger als lange Nadelchen erscheinen (Fig. 13, Tafel II, s. unten). Diese Verbindung gibt ein charakteristisches, sehr linienreiches Röntgendiagramm (Fig. 3g) und soll als basisches Chlorid IV bezeichnet werden.

Entgegen der allgemeinen Erfahrung beim Altern disperser Stoffe erleidet das basische Chlorid V des 9. Versuchsglases eine weitere Auflockerung, die sich in der Vergrösserung des Endvolumens äussert.

Nach anderthalb Monaten scheint die Umwandlung weitgehend beendet zu sein (Kurve 5). Das Chlorid I der drei ersten Versuchsgläser hat sich nicht mehr weiter verändert. Im Versuchsglas 4 hat das Volumen infolge weitgehender Umwandlung von II in I stark abgenommen. Auch im 5. Versuchsglas hat sich II teilweise in I umgewandelt. Dagegen besteht im 6. Versuchsglas der Bodenkörper ganz aus II, die Volumverminderung ist hier auf eine Vergrößerung ev. stärkere Aggregierung der Krystallblättchen zurückzuführen.

Beim Mischungsverhältnis 7:10 hat sich nach dieser Zeit der ursprünglich flockige Niederschlag in kleine ovale, stark zu Klumpen zusammengelagerte Somatoide umgewandelt (vgl. Fig. 12, Tafel II, s. unten). Das Röntgendiagramm dieses Produktes sieht demjenigen von II sehr ähnlich, unterscheidet sich davon nur durch Intensitätsunterschiede einiger Reflexe, und das Vorhandensein einer Linie, die für IIIb und c charakteristisch ist (Fig. III d). Das Diagramm kann als von einem Gemisch von II und IIIb herrührend gedeutet werden. Das Produkt sieht aber, wie erwähnt, mikroskopisch einheitlich aus. Wie später noch ausführlicher gezeigt werden soll, kann es sich um einen Mischkörper handeln, bei dem die mikroskopisch einheitlich aussehenden Somatoide beide Bestandteile, II und III, enthalten. Das Produkt soll als basisches Chlorid IIa bezeichnet werden.

Beim basischen Chlorid IV des 8. Versuchsglases ist eine Verdichtung, wahrscheinlich als Folge einer Kornvergrösserung oder enger Aggregierung eingetreten. Dagegen hat das basische Chlorid V des 9. Versuchsglases eine weitere Auflockerung erfahren.

Die Bodenkörper dieser Versuchsreihe veränderten sich beim noch längern Stehen unter der Mutterlauge nicht mehr wesentlich.

Die Umwandlung von III in V erfolgt in alkalischer Lösung, wie oben erwähnt, sehr rasch und kann wegen der hochdispersen voluminösen Beschaffenheit von Ausgangs- und Endprodukt nicht an den Änderungen des Endvolumens oder mikroskopisch verfolgt werden. Diese Umwandlung ist nun aber auch in anderer Beziehung von Interesse, denn basisches Chlorid III und V besitzen den gleichen Gittertyp und unterscheiden sich strukturell nur durch die Dimensionen der Elementarzelle. Es war deshalb festzustellen, ob die Dimensionen von III allmählich in diejenigen von V übergehen, was sich in einer kontinuierlichen Verschiebung der entsprechenden Röntgenreflexe äussern müsste, oder ob dieser Übergang diskontinuierlich, zweiphasig erfolgt.

Zu diesem Zwecke wurde in einer besondern Versuchsreihe, bei einem Mischungsverhältnis von 9:10, die Umwandlung röntgenographisch noch etwas näher verfolgt. Diese Untersuchung ergab, dass schon ein nur 10 Minuten unter der Mutterlauge gelartetes Präparat neben den Linien von III solche von V aufwies, woraus zu schliessen ist, dass diese Umwandlung tatsächlich zweiphasig erfolgt. Sie schreitet weiter rasch vorwärts und ist schon nach wenigen Stunden praktisch vollkommen beendet.

Die Ergebnisse der oben besprochenen Versuchsreihe sind in der Tabelle 1 nochmals kurz schematisch zusammengestellt. In den beiden letzten Kolonnen sind die Konzentrationen der Cadmiumionen und die  $p_H$ , wie sie sich nach Beendigung des Versuches einstellten, angegeben. Die erstern wurden aus dem Mischungsverhältnis und der Zusammensetzung des Bodenkörpers berechnet. Bei Laugenzusätzen von 70% und mehr ist diese Berechnung nicht mehr durchführbar, weil hier die Ausfällung praktisch vollständig, d. h. die Konzentration der Cadmiumionen kleiner als ungefähr  $10^{-4}$ -m. ist. Das  $p_H$  wurde kolorimetrisch bestimmt. Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, dass in den mit wenig Lauge versetzten Lösungen die Geschwindigkeit der Umsetzung im wesentlichen von der Konzentration der Cadmiumionen abhängig ist, in den alkalischen Lösungen dagegen mit zunehmender Hydroxyliouenkonzentration ansteigt.

In dieser einen Versuchsreihe wurden also nicht weniger als fünf verschiedene Verbindungen erhalten.

Die Reaktionsträgheit in den schwach alkalischen Lösungen äussert sich auch in der Weise, dass hier die Versuche nicht streng reproduzierbar sind, und Ablauf und Endprodukt der Umwandlung nicht allein vom  $p_H$  abhängen, vielmehr auch noch andere Lösungsgenossen von Bedeutung sind. Dies folgt ohne weiteres aus den Versuchen bei Fällungen mit Ammoniak sowie mit Ammoniak-Natronlauge-Mischungen.

Tabelle 1.

Alterung von basischem Cadmiumchlorid in Abhängigkeit von der zugesetzten Laugenmenge (Versuchsreihe 157, 1—10).

Vers. Nr. 157	% NaOH	Erstes Fällungs-Produkt	Ablauf der Alterung	End-Prod.	[Cd <sup>2+</sup> ]	p <sub>H</sub>
3	30	IIIb	einige Stunden II, wenige Tage I	I	$1,5 \times 10^{-2}$	6,6
4	40	IIIb	Ausheilung des Gitters, wenige Tage II, mehrere Tage I . . .	I	$7 \times 10^{-3}$	6,7
5	50	IIIb	Ausheilung des Gitters, mehrere Tage II, einige Wochen teilweise I . . . . .	I, II	ungefähr $5 \times 10^{-3}$	7,1
6	60	IIIb	Ausheilung des Gitters, sehr langsam II . . . . .	II	$1,2 \times 10^{-3}$	7,75
7	70	IIIc	Ausheilung des Gitters, mehrere Wochen IIa . . . . .	IIa	—	8,5
8	80	IIIc	Ausheilung des Gitters, einige Tage IV . . . . .	IV	—	8,55
9	90	IIIc	wenige Stunden V . . . . .	V	—	9,8
10	100	IIIc	sofort V . . . . .	V	—	~12

Solange die Konzentration der Cadmiumionen noch merklich ist, verläuft die Umwandlung der Ammoniakfällungen ganz analog wie bei den Natronlaugefällungen. Im schwach alkalischen Gebiet dagegen beobachtet man Abweichungen. So wurde die Bildung von IIIc nur ausnahmsweise festgestellt, obschon das entsprechende p<sub>H</sub>-Gebiet erreicht wurde.

Ferner zeigten die Bodenkörper von zwei verschiedenen Fällungsreihen mit Ammoniak, die sieben Tage gealtert waren, erhebliche Unterschiede. In der einen Versuchsreihe bestand bei den höhern Mischungsverhältnissen (7 : 10 bis 10 : 10) der Bodenkörper aus IIIb, bei der zweiten hatte sich bei den Mischungsverhältnissen 9 : 10 und 10 : 10 das basische Chlorid IV gebildet.

Der Einfluss anderer als der Hydroxylionen tritt noch deutlicher in Erscheinung bei einer Versuchsreihe, bei der als Fällungsmittel Mischungen von Ammoniak und Natronlauge benützt wurden. Diese Versuche wurden unternommen, um in dem kritischen p<sub>H</sub>-Gebiet die Hydroxylionen-Konzentration in möglichst kleinen Intervallen steigern zu können und in der Absicht, das Stabilitätsgebiet von IV zu ermitteln.

Dabei wurde so vorgegangen, dass 0,05-m. Cadmiumchloridlösung in 11 Versuchsgläsern mit der äquivalenten Menge von Mischungen von Ammoniak und Natronlauge, bei denen das Mischungsverhältnis von 0 : 10 bis 10 : 0 geändert wurde, versetzt wurden. Die Fällungen wurden unter der Mutterlauge drei Monate altern gelassen.

Das p<sub>H</sub>, das sich nach dieser Zeit über den Niederschlägen eingestellt hatte, wurde ermittelt und ist in Abhängigkeit vom Mi-

schungsverhältnis der Fällungsflüssigkeit in der Fig. 5 eingetragen worden. Wie man sieht, hat die Kurve bei einem Mischungsverhältnis Ammoniak zu Natronlauge 3:7 einen scharfen Knick, was dafür spricht, dass hier eine diskontinuierliche Änderung in der Beschaffenheit des Bodenkörpers eingetreten ist.

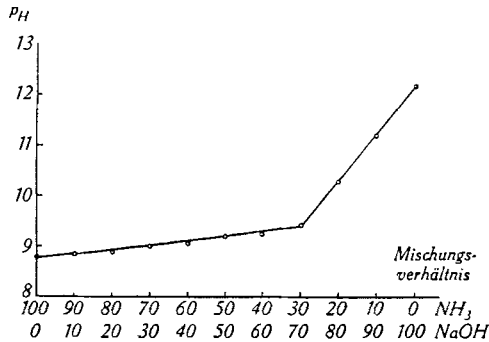


Fig. 5.

Fällung von 0,05-m. CdCl<sub>2</sub> mit Mischungen von NH<sub>3</sub> und NaOH, p<sub>H</sub> nach drei Monate langem Altern.

Nach mikroskopischem und röntgenographischem Befund bestehen die Bodenkörper bis zu diesem Mischungsverhältnis in wechselnden Mengen aus basischem Chlorid III und IV. Am geringsten war die Menge von IV bei reinem Ammoniak, die Hauptmenge des Niederschlages bestand hier aus IIIb. Der Gehalt an IV nahm mit steigender Natronlauge zu, und beim Mischungsverhältnis 4:6 bestand der Bodenkörper praktisch ganz aus diesem. Beim Verhältnis 3:7 enthielt er neben kristallinem IV einen grössern voluminösen gelförmigen Anteil von IIIc. Infolge der verschiedenen Ausbildungsform liessen sich die beiden Anteile durch Schleudern leicht voneinander trennen und gesondert identifizieren. Enthielt das Fällungsmittel einen noch grössern Gehalt an Natronlauge, so bestand der Bodenkörper, wie nach der p<sub>H</sub>-Kurve zu erwarten, aus basischem Chlorid V.

In dieser Versuchsreihe bildete sich also IV in einem p<sub>H</sub>-Intervall von 8,7 bis 9,4, demnach erst bei höherer Hydroxylionen-Konzentration als bei den Fällungen mit Natronlauge. Im Unterschied zu diesen ist die Umwandlung des III nicht vollständig. Ferner lagert sich IIIb bis zu einem p<sub>H</sub> von mehr als 9 nicht in IIIc um und die Form IIa wurde nicht beobachtet, obschon diese bei den Versuchen mit Natronlauge bis fast zum gleichen p<sub>H</sub> auftrat wie IV. Besonders auffallend ist auch, dass in der Nähe der obern Bildungsgrenze sich IV neben einem grössern Anteil von IIIc vorfindet und nicht, wie zu erwarten, neben V. Wir möchten diese Unterschiede auf die reaktionshemmende Wirkung des Ammoniaks zurückführen, die wahrscheinlich im Zusammenhang steht mit der Fähigkeit der Cadmiumionen, mit Ammoniak einen Komplex zu bilden.

#### 4. Die Umsetzung von Cadmiumhydroxyd in Cadmiumchlorid-Lösungen.

Über die Umsetzung von Cadmiumhydroxyd in Lösungen von Cadmiumchlorid wurden nur einige mehr orientierende Versuche angestellt. In konzentrierter Lösung bildet sich rasch, d. h. in wenigen Tagen, basisches Chlorid I. Bei mittleren Konzentrationen (Größenordnung 0,05-m.) entsteht in der gleichen Zeit basisches Chlorid II, das sich nachträglich in I umwandelt. Es wurde nicht näher untersucht, ob auch bei höhern Konzentrationen die Umsetzung über II führt, oder ob hier I direkt gebildet wird.

Sinkt die Konzentration der Cadmiumionen sehr stark, so bildet sich neben II auch IV, und zwar in Aggregationen ziemlich grosser dreieckiger Krystalle (vgl. Fig. 15, Tafel II, s. unten). Anders als bei den Versuchen über die Alterung von frischgefälltem basischem Chlorid treten also in diesem Falle die basischen Chloride II und IV nebeneinander auf.

In verdünnten Cadmiumchlorid-Lösungen ist der Ablauf der Umsetzung abhängig von der Beschaffenheit des Cadmiumhydroxyds, wie aus folgenden orientierenden Versuchen hervorgeht. In einem ersten Versuch wurde ganz frisch gefälltes Cadmiumhydroxyd mit 0,025-m. Cadmiumchloridlösung versetzt. Nach zwei Tagen hatte es sich vollständig in basisches Chlorid IIIc umgewandelt, und dieses setzte sich weiter langsam in II um. Ein ganz analoger Versuch wurde mit gealtertem Cadmiumhydroxyd ausgeführt, dieses setzte sich sehr viel langsamer und direkt in II um.

Das wichtigste Ergebnis dieser Versuche ist, dass bei der Umsetzung von Cadmiumhydroxyd in Cadmiumchlorid-Lösung die gleichen basischen Salze entstehen wie bei der Fällung und der Alterung der Fällungsprodukte. Einzig basisches Salz V konnte auf diese Weise noch nicht erhalten werden, was besonders interessant ist, weil dieses mit dem Hydroxyd isomorph ist. Es scheint also, dass in dem einmal gebildeten Hydroxyd die Hydroxylionen nicht mehr leicht durch Chlorionen ersetzt werden können, und dass die Bildung der Mischphase nur über das unbeständige Chlorid IIIc möglich ist.

Die unbeständigen basischen Chloride können sich auch von der Mutterlauge getrennt und getrocknet weiter umwandeln; allerdings beschränken sich unsere diesbezüglichen Erfahrungen auf einige zufällige Beobachtungen.

Ein Präparat von IIIa (aus 0,1-m. Lösung) gab vier Monate nach dem Isolieren ein Röntgendiagramm, das hauptsächlich die

Linien von I zeigte und daneben nur ganz schwach die intensivsten von III. Ferner hatte sich ein Präparat von IIIc nach einem halben Jahr teilweise in II umgewandelt. Es muss dahingestellt bleiben, ob es sich dabei um reine Umwandlungen im festen Zustand handelt, oder ob der Vorgang durch die oberflächlich adhärierende Flüssigkeitsschicht begünstigt wird.

### III. Bildungs- und Stabilitätsbedingungen der basischen Cadmiumchloride.

1. Wie zu erwarten, fallen die Bildungs- und Stabilitätsbedingungen der basischen Cadmiumchloride nicht immer zusammen. Zuzufolge der Stufenregel kann die Bildung der stabilen Verbindung über ein oder mehrere Zwischenstufen erfolgen, und zuweilen kann die Reaktion infolge Hemmungen bei einer instabilen Verbindung stehen bleiben.

Die oben mitgeteilten Versuche über die Herstellung der basischen Cadmiumchloride können herangezogen werden, um die Bildungs- und Stabilitätsverhältnisse zu diskutieren. Die theoretischen Grundlagen für die Festlegung der Stabilitätsgrenzen sind früher ausführlich erörtert worden<sup>1)</sup>. Nach der Phasenregel können im System Cadmiumchlorid/Cadmiumhydroxyd/Wasser bei konstanter Temperatur höchstens zwei feste Phasen, und zwar nur bei festgelegter Konzentration nebeneinander beständig sein. Dies gilt auch für den Fall, dass eine oder beide der festen Phasen variable Zusammensetzung haben.

Ist in der Lösung noch Alkalichlorid vorhanden, wie dies bei den Fällungsreihen der Fall ist, so gilt für die Koexistenz zweier basischer Salze, dass  $[Cd \cdot][Cl']^2 = K$ . Bei Kenntnis der Konzentration der Cadmium- und Chlorionen bei einem solchen in alkalischchloridhaltiger Lösung vorliegenden Gleichgewicht lässt sich mit Hilfe obiger Beziehung das Gleichgewicht auch für reine Cadmiumchloridlösung berechnen<sup>2)</sup>.

Da bei den höherbasischen Cadmiumchloriden die Konzentration der Cadmiumionen im Gleichgewicht sehr klein ist, haben wir zur Charakterisierung der sich über einer bestimmten Verbindung befindlichen Lösung die leichter zu messende Hydroxylionenkonzentration bzw. das  $p_H$  gewählt (vgl. Tab. 1). Nach früher mitgeteilten Überlegungen<sup>3)</sup> besteht bei Koexistenz zweier fester Phasen zwischen der Konzentration der Chlor- und Hydroxylionen die folgende Beziehung:

$$\frac{[OH']}{[Cl']} = \text{konst.}$$

<sup>1)</sup> Feitknecht, Helv. **16**, 1302 (1933).

<sup>2)</sup> Feitknecht und Fischer, Helv. **18**, 555 (1935).

<sup>3)</sup> Feitknecht, Helv. **16**, 1302 (1933).



Bei den in Frage kommenden Versuchen ist die Chlorionenkonzentration immer annähernd gleich und ungefähr  $4 \times 10^{-2}$ -m.; das  $p_H$  ist demnach eine brauchbare Grösse zur Abgrenzung der Stabilitätsgebiete dieser Verbindungen.

Bei den Fällungen mit Ammoniak und ammoniakhaltiger Natronlauge ist zu berücksichtigen, dass komplexe Ionen gebildet werden können, wodurch die Konzentration der Cadmiumionen beeinflusst wird. Dadurch kommt eine weitere Variable in die Gleichgewichtsbedingung. Wir wollen für diesen Fall von einer exakten Behandlung absehen und beschränken uns darauf, auch bei diesen Mischungen einfach die Hydroxylionenkonzentration zur Charakterisierung der Lösungen zu verwenden. Es ist dies um so mehr berechtigt, da unter diesen Bedingungen Gleichgewicht offenbar nicht erreicht wurde.

Die Bildungs- und Stabilitätsverhältnisse der einzelnen basischen Salze seien im folgenden etwas näher diskutiert.

2. Das basische Chlorid I bildet sich stets als Endprodukt der Hydrolyse nicht zu verdünnter Lösungen von Cadmiumchlorid. Bei grosser Konzentration der Cadmiumionen und langsamer Hydrolyse entsteht es möglicherweise direkt. Bei kleineren Konzentrationen geht die Bildung über ein oder mehrere Zwischenstufen, Reaktionen, die bei starker Verdünnung stark gehemmt sind.

Dieses basische Chlorid ist zweifellos in den Lösungen, in denen es sich bildet, die stabile Verbindung. Da angenommen werden darf, dass sich bei der Versuchsreihe 157 Gleichgewicht weitgehend eingestellt hatte, so lässt sich aus den in der Tabelle 1 mitgeteilten Zahlen die untere Beständigkeitsgrenze annähernd berechnen.

Für die Koexistenz von basischem Chlorid I und II wurde nach Tabelle 1 eine Cadmiumionen-Konzentration von  $\sim 5 \times 10^{-3}$ -m. und ein  $p_H$  von 7,1 gefunden. Zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentration in reiner Cadmiumchlorid-Lösung ist noch die Kenntnis der Konzentration der Chloridionen nötig. Diese lässt sich aus dem Mischungsverhältnis und der Zusammensetzung des Bodenkörpers zu  $3,3 \times 10^{-2}$  abschätzen. Mit Hilfe dieses Wertes erhält man für die gewünschte Gleichgewichtskonzentration in reinem Cadmiumchlorid  $1 \times 10^{-2}$ -m. Es ist dies ein oberer Grenzwert, die wahre Gleichgewichtskonzentration liegt möglicherweise noch etwas niedriger. Das basische Cadmiumchlorid I ist demnach bis zu sehr kleinen Konzentrationen stabil, also stabiler als die bis dahin untersuchten basischen Chloride zweiwertiger Metalle, obschon diese hydroxyreicher sind.

Aus den mitgeteilten Zahlenwerten für die Konzentration der Cadmium-, der Hydroxyl- und der Chlorionen lässt sich auch das

Löslichkeitsprodukt dieser Verbindung berechnen, das gegeben ist durch den Ausdruck  $L = [\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-][\text{OH}^-]$ . Man erhält dafür im Mittel  $2 \times 10^{-11}$ . Es ist also um mehr als eine Zehnerpotenz grösser als das Löslichkeitsprodukt des Cadmiumhydroxyds, das nach *Ishikawa* und *Shibata*<sup>1)</sup>  $1,0 \times 10^{-13}$  beträgt.

3. Das basische Chlorid II entsteht als Zwischenprodukt bei der Hydrolyse nicht zu konzentrierter Lösungen von Cadmiumchlorid. Bei der Umsetzung von Cadmiumhydroxyd bildet es sich direkt, bei der Fällung von Cadmiumchlorid-Lösung über basisches Chlorid III. Es ist nur bei sehr kleiner Cadmiumionen-Konzentration beständig und wandelt sich bei höherer Konzentration ziemlich rasch in I um.

Daraus folgt, dass sich sein Beständigkeitsgebiet an dasjenige von I anschliesst. Seine obere Beständigkeitsgrenze ist also gleich der untern von I, d. h. ungefähr  $1 \times 10^{-2}$ -m. Für die untere Beständigkeitsgrenze lässt sich die Cadmiumionen-Konzentration nicht mehr angeben. Aus Versuch 157,7 ergibt sich, dass es sich bis zur praktisch vollkommenen Ausfällung der Cadmiumionen bilden kann, d. h. bis weniger als ungefähr  $10^{-4}$ -m.

Den  $p_{\text{H}}$ -Messungen zufolge ist es erst in schwach alkalischer Lösung beständig. Nach Tabelle I ist aber das  $p_{\text{H}}$ -Intervall, innerhalb dessen es stabil ist, recht eng; es erstreckt sich ungefähr von 7 bis 8,5. Wie früher erwähnt, ist das sich beim obern Grenzwert bildende Produkt (IIa) kein reines II, sondern wahrscheinlich eine innige Vergesellschaftung von II und III.

4. Nach den Ergebnissen vor allem der Versuchsreihe 157 sind die verschiedenen Formen von basischem Cadmiumchlorid III bei jedem  $p_{\text{H}}$  stets nur in- oder metastabil.

Am instabilsten ist die Form IIIa, die nur beim Fällen konzentrierterer Lösungen entsteht, sich bei höherer Cadmiumionen-Konzentration in II, bei kleinerer in IIIb umwandelt.

Die Form IIIb konnte bis jetzt auch nur beim Fällen verdünnter Cadmiumchloridlösungen erhalten werden. Die ersten Fällungsprodukte mit sehr unvollkommen geordnetem Gitter können zwar zunächst eine Ausheilung des letztern erleiden; aber auch diese stabilisierten Formen wandeln sich in noch cadmiumhaltiger Lösung weiter in II um. In stärker alkalischer Lösung geht diese Form fast augenblicklich in IIIc über.

Längere Zeit haltbar ist IIIb nur in Lösungen mit einem  $p_{\text{H}}$  um 8 herum. Die Haltbarkeit scheint durch die Gegenwart von Ammoniak stark erhöht zu werden. In solchen Lösungen findet ein direkter Übergang in das basische Chlorid IV statt, und die Form IIIc bildet sich erst bei wesentlich höherem  $p_{\text{H}}$  als unter Natronlauge.

<sup>1)</sup> Sc. Rep. Tohoku Un. 21, 499 (1932).

Wie schon erwähnt, ist es in den Somatoiden von IIa möglicherweise mit II eng vergesellschaftet und dadurch stabilisiert.

Die Form IIIc bildet sich sehr rasch aus frischgefälltem IIIb bei Vermehrung der Hydroxylionenkonzentration. Nebstdem wurde seine Bildung auch bei der Umsetzung von ganz frischgefälltem Hydroxyd in sehr verdünnter Cadmiumchloridlösung beobachtet. In diesem Falle wandelte es sich weiter in II um. Bei höherem  $p_H$ , also bei der Herstellung durch Fällung, geht es langsam in das basische Chlorid IV über. In stärker alkalischer Lösung findet rasche Umwandlung in basisches Chlorid V statt. Ähnlich wie die Umsetzung von IIIb in IIIc durch Ammoniak behindert wird, so wird auch diejenige in IV durch diesen Stoff verzögert.

Die verschiedenen Formen von III wandeln sich auch im trockenen Zustand weiter in stabilere Verbindungen um.

5. Das basische Chlorid IV tritt im Unterschied zu II und III nie als instabiles Zwischenprodukt auf. Es bildet sich nur durch langsame Umsetzung von IIIb und IIIc oder von Hydroxyd, und zwar scheinbar nur innerhalb seines Stabilitätsgebietes. Nach Tabelle 1 und nach der  $p_H$ -Kurve von Fig. 5 ist dieses recht begrenzt und liegt innerhalb eines  $p_H$ -Intervalls von ungefähr 8,5 bis 9,5. Da in diesen Lösungen die Umwandlungen unter Umständen stark gehemmt sind, wird es häufig nur neben nicht umgewandeltem Ausgangsmaterial erhalten; seine Reindarstellung ist deshalb recht schwierig.

6. Das basische Chlorid V konnte bis jetzt nur aus Chlorid IIIc in alkalischer Lösung erhalten werden. Trotz der Gleichheit seiner Struktur mit derjenigen von Hydroxyd, konnte es aus diesem bis jetzt nicht gewonnen werden. Gleichwohl ist es wahrscheinlich in schwach alkalischer Lösung die stabile Phase.

Nach dem Vorhergesagten grenzt sein Stabilitätsgebiet wahrscheinlich an dasjenige von Chlorid IV. Wenn es bis jetzt nicht mit diesem zusammen beobachtet wurde, sondern nur zusammen mit III, so ist dies wohl auf die grossen Hemmungen bei der Bildung von IV zurückzuführen. Die obere Stabilitätsgrenze liegt demnach bei einem  $p_H$  von  $\sim 9,5$ . Mit steigender Hydroxylionenkonzentration nimmt sein Chlorionengehalt ab, und zwar kontinuierlich. Der Übergang in das reine Hydroxyd erfolgt nach Tab. 1 und Fig. 5 erst bei einer Hydroxylionenkonzentration grösser als  $10^{-2}$ .

#### *IV. Die Zusammensetzung der basischen Cadmiumchloride.*

Die Zusammensetzung der basischen Cadmiumchloride wurde einerseits analytisch ermittelt, andererseits ergibt sich in den Fällen, wo die Ausfällung der Cadmiumionen praktisch eine vollständige ist, auch die Möglichkeit, sie aus der Zusammensetzung der Ausgangslösungen und dem Mischungsverhältnis zu berechnen.

Zur Analyse bedienten wir uns einer Halbmikromethode, bei der eine Einwage von 20–30 mg benötigt wurde. Das Cadmium wurde entweder elektrolytisch aus einer cyanalkalischen Lösung ausgeschieden, oder das basische Salz wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt und als solches gewogen; beide Methoden lieferten übereinstimmende Resultate. Der Chlorgehalt wurde gravimetrisch in einem Mikrofiltergerät ermittelt.

### 1. Das basische Chlorid I.

Diese Verbindung ist, wie in der Einleitung erwähnt, schon mehrfach untersucht worden. Wir haben weiter eine Reihe von unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Präparaten analysiert, um festzustellen, ob die Zusammensetzung konstant und stets einfach stöchiometrisch sei. Eine Zusammenstellung eines Teils der Resultate findet sich in der Tabelle 2.

**Tabelle 2.**  
*Zusammensetzung von basischem Chlorid I.*

Herst., Umsetz. in CdCl <sub>2</sub> -Lösung.	Analyse		Verhältnis CdCl <sub>2</sub> : Cd(OH) <sub>2</sub>	Formel
	Cd%	Cl%		
3,5-m., 20°	66,94	22,23	1 : 0,90	CdCl <sub>1,05</sub> (OH) <sub>0,95</sub>
2-m., 20°	67,07	21,90	1 : 0,93	CdCl <sub>1,035</sub> (OH) <sub>0,965</sub>
1,5-m., 20°	68,29	21,88	1 : 0,965	CdCl <sub>1,02</sub> (OH) <sub>0,98</sub>
1-m., 20°	67,66	21,26	1 : 1,00	CdCl <sub>1,00</sub> (OH) <sub>1,00</sub>
2,5-m., 100°	68,36	21,69	1 : 0,99	CdCl <sub>1,00</sub> (OH) <sub>1,00</sub>

Die unregelmässigen Schwankungen des prozentualen Gehaltes an Cadmium und Chlor (Kol. 2 und 3) rühren daher, dass die Präparate einfach über Calciumchlorid im Exsikkator getrocknet wurden und z. T. noch kleine, schwankende Mengen adhärierendes Wasser enthielten.

Die beiden letzten Analysen der Tabelle 2 führen zu der von frühern Autoren gefundenen Formel **CdCl(OH)**. Dagegen zeigen die aus konzentrierterer Lösung bei Zimmertemperatur ausgeschiedenen Präparate einen deutlichen Mehrgehalt an Chlorid, der mit zunehmender Konzentration der Lösung ansteigt. Dieses überschüssige Chlorid kann entweder interkrystallin eingeschlossen und deshalb schlecht auswaschbar sein, oder es rührt daher, dass ein Teil der Hydroxylionen im Gitter durch Chlorionen ersetzt sind. Die feindisperse Beschaffenheit der Präparate lässt die zweite Alternative als wahrscheinlicher erscheinen. Dass ein solcher isomorpher Ersatz von Hydroxyl- durch Chlorionen durchaus möglich ist, wurde vor einiger Zeit bei den basischen Nickelchloriden nachgewiesen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Feitknecht und Collet, Helv. **19**, 831 (1936).

## 2. Das basische Chlorid II.

Von dieser Verbindung wurden zwei in verschiedener Weise hergestellte Präparate analysiert. Das eine wurde aus einer Lösung isoliert, deren Konzentration beträchtlich über der Beständigkeitsgrenze lag. Beide Präparate erwiesen sich röntgenographisch als einheitlich. Die Resultate sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

**Tabelle 3.**  
*Zusammensetzung von basischem Chlorid II.*

Herstellungsart	Analyseenerg.		Verhältnis CdCl <sub>2</sub> : Cd(OH) <sub>2</sub>	Formel
	Cd%	Cl%		
Umsetzung, 0,05-m., 7 Tage, Endk. 0,025-m.	69,53	16,32	1 : 1,68	CdCl <sub>0,75</sub> (OH) <sub>1,25</sub>
Fällung mit NH <sub>3</sub> 0,05-m., 5 Tage, Endk. ~0,005-m.	69,63	16,41	1 : 1,67	CdCl <sub>0,75</sub> (OH) <sub>1,25</sub>

Auch diese Verbindung besitzt kein Krystallwasser; ganz wenig Wasser (weniger als 1%) war adhärirt. Trotz der verschiedenen Herstellungsart und des recht grossen Unterschiedes in der Endkonzentration der Lösungen ist die Zusammensetzung bei beiden Präparaten praktisch die gleiche. Sie entspricht aber keinem einfachen stöchiometrischen Verhältnis und führt, bei der neuerdings eingebürgerten Schreibweise, zu der Formel **CdCl<sub>0,75</sub>(OH)<sub>1,25</sub>**, oder bei Benutzung ganzer Zahlen zu **3 CdCl<sub>2</sub>, 5 Cd(OH)<sub>2</sub>**.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass in konzentrierteren Cadmiumchloridlösungen, also im Gebiet grösserer Unbeständigkeit, noch chloridreichere Präparate erhalten werden können, und dass auch bei dieser Verbindung ein Teil der Hydroxyl- durch Chlorionen ersetzt werden kann. Wegen der Schwierigkeit, aus solchen Lösungen reine Präparate von II zu isolieren, haben wir davon abgesehen, diese Frage weiter zu verfolgen.

Die Zusammensetzung des Produktes IIa kann aus dem Mischungsverhältnis und der Zusammensetzung der Ausgangslösungen berechnet werden, wenn, was durchaus zulässig ist, angenommen wird, dass die Fällung praktisch vollständig ist. Man kommt ohne weiteres auf die Formel CdCl<sub>0,6</sub>(OH)<sub>1,4</sub>, was einem Verhältnis Chlorid zu Hydroxyd von 1:2,33 entspricht. Wenn die früher geäusserte Auffassung über die Natur dieses Produktes richtig ist, so wäre der Mehrgehalt an Hydroxyd wenigstens zum grossen Teil durch das in den Somatoiden eingebaute basische Chlorid III bedingt.

## 3. Die basischen Chloride III.

Von den verschiedenen Formen des basischen Chlorids III wurden nur drei Präparate von IIIb analysiert. Diese wurden hergestellt

durch Fällen von 0,05-m. Cadmiumchloridlösung mit Ammoniak in wechselndem Verhältnis und altern lassen der Niederschläge unter der Mutterlauge. Sie wurden zugleich röntgenographisch untersucht und ergaben alle ein identisches Röntgendiagramm entsprechend demjenigen von Fig. 3e. Es handelte sich also um stabilisierte Präparate mit ausgeheiltem Gitter. Die Analysenergebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

**Tabelle 4.**  
*Zusammensetzung von basischem Chlorid IIIb.*

Mischungs- verhältnis	Analysenerg.		Verhältnis CdCl <sub>2</sub> : Cd(OH) <sub>2</sub>	Formel
	Cd%	Cl%		
8 : 10	69,02	14,83	1 : 1,94	CdCl <sub>0,68</sub> (OH) <sub>1,32</sub>
9 : 10	69,16	13,38	1 : 2,30	CdCl <sub>0,61</sub> (OH) <sub>1,39</sub>
10 : 10	70,30	12,50	1 : 2,55	CdCl <sub>0,56</sub> (OH) <sub>1,44</sub>

Aus der oben gegebenen Zusammenstellung folgt, dass diese Verbindung keine konstante Zusammensetzung hat, dass vielmehr der Hydroxydgehalt mit der angewandten Ammoniakmenge, d. h. mit steigendem p<sub>H</sub> zunimmt. Nach den Analysenergebnissen schwankt der Hydroxydgehalt mindestens innerhalb der Verhältnisse 1:2 und 1:2,5. Es dürften dies aber nicht die Grenzen sein, denn es ist wahrscheinlich, dass bei noch kleinerem Mischungsverhältnis und entsprechend kleinerem p<sub>H</sub> der Hydroxydgehalt auch kleiner sein wird.

Über die Zusammensetzung der beiden andern Formen können auf indirektem Wege einige Anhaltspunkte gewonnen werden.

Wie früher erwähnt, wandelt sich IIIa auch von der Mutterlauge getrennt in I um. Dies ist aber nur möglich, wenn sein Chloridgehalt demjenigen von I entspricht, IIIa also auch annähernd die Zusammensetzung CdCl(OH) besitzt. Es ist demnach wesentlich chloridreicher als IIIb.

Die Form IIIc andererseits ist offenbar chloridärmer als IIIb, denn es entsteht aus diesem bei Erhöhung der Hydroxylionen-Konzentration. Nach der Versuchsreihe 157 ist es beim Fällen mit Natronlauge bis zu einem Laugenzusatz von 80% recht beständig; es entspricht dies einer Zusammensetzung des Bodenkörpers von CdCl<sub>0,4</sub>(OH)<sub>1,6</sub>. Es ist aber wahrscheinlich, dass es auch noch etwas mehr Hydroxyd enthalten kann.

#### 4. Das basische Chlorid IV.

Diese Verbindung ist, wie früher erwähnt, schwierig rein herzustellen. Wir haben nur ein Präparat analysiert, das den Anforderungen an Reinheit zu genügen schien (Präp. 99,7, NH<sub>3</sub>:NaOH = 6:4). Die Analyse ergab: Cd = 72,36%, Cl = 10,12%, was einem Ver-

hältnis von Chlorid zu Hydroxyd von 1:3,51 bzw. der Formel  $\text{CdCl}_{0,45}(\text{OH})_{1,55}$  entspricht.

Das beim Versuch 157,8 gebildete Chlorid IV muss nach dem Mischungsverhältnis der Lösungen die Zusammensetzung  $\text{CdCl}_{0,4}(\text{OH})_{1,6}$  haben.

Es ist leicht möglich, dass der Mehrgehalt an Chlorid beim Präparat 99,7 auf eine Verunreinigung durch Chlorid III zurückzuführen ist. Die vorliegenden Ergebnisse reichen nicht aus, eine Variabilität der Zusammensetzung von Chlorid IV nachzuweisen. Als wahrscheinlichste Formel ergibt sich  $\text{CdCl}_{0,4}(\text{OH})_{1,6}$  oder bei einfach stöchiometrischer Schreibweise  $1 \text{ CdCl}_2, 4 \text{ Cd}(\text{OH})_2$ .

#### 5. Das basische Chlorid V.

Es ist schon erwähnt worden, dass das basische Chlorid V keine konstante Zusammensetzung hat, dass vielmehr der Chloridgehalt von einem obern Grenzwert kontinuierlich bis auf Null abnimmt. Es ist demnach eine isomorphe Mischung von Cadmiumchlorid in Cadmiumhydroxyd.

Die Grenze der Mischbarkeit von Chlorid in Hydroxyd lässt sich aus den Fällungsreihen mit Natronlauge mit einiger Sicherheit ableiten. Nach Versuch 157,9 beträgt die Mischbarkeit mindestens 10 Molprozent. Nach einer frühern Versuchsreihe ist sie sogar noch etwas grösser, nämlich 13 Molprozent. In der oben benutzten Schreibweise würde dies der Formel  $\text{CdCl}_{0,26}(\text{OH})_{1,74}$  entsprechen.

#### V. Morphologie der basischen Cadmiumchloride.

1. Schon bei den frühern Arbeiten über basische Salze ist der Form, in der sie auftreten, eine gewisse Beachtung geschenkt worden. Dabei beschränkten wir uns allerdings auf die Mitteilung mehr zufällig gemachter Beobachtungen, was besonders bei den basischen Kobaltsalzen insofern gerechtfertigt war, als diese meistens ein schlechtes Krystallisationsvermögen besitzen und deshalb grössere Individuen relativ selten auftreten.

Als wesentlichstes Ergebnis dieser Beobachtungen ist zu erwähnen, dass jedes basische Salz in einer oder mehreren für die betreffende Verbindung charakteristischen Formen auftritt, also ein ganz bestimmtes Gestaltungsvermögen besitzt. Es steht dies im Einklang mit den Ergebnissen der Arbeiten von V. Kohl-schütter und Mitarbeitern<sup>1)</sup> über krystalline Aggregationsformen. Die verschiedenen Formen ein und desselben Salzes können als durch Variation des Bildungsprozesses bedingte Abwandlung einer „Grundform“ aufgefasst werden, wie dies K. Huber<sup>2)</sup> für die verschiedenen Somatoidformen des basischen Aluminiumsulfits nachgewiesen hat.

<sup>1)</sup> Vgl. Z. El. Ch. **33**, 272 (1927); Koll. Beih. **29**, 80 (1930).

<sup>2)</sup> Helv. **18**, 858 und 1316 (1935).

Wir haben der Morphologie der basischen Cadmiumsalze mehr Beachtung geschenkt, weil diese Verbindungen ein besseres Krystallisationsvermögen besitzen und deshalb häufig in gut ausgebildeten Individuen auftreten. Dabei konnten unsere morphologischen Untersuchungen allerdings nicht den Umfang und die systematische Ausgestaltung erfahren, wie in den obenerwähnten Arbeiten. Immerhin glauben wir durch unsere Beobachtungen einige weitere allgemeinere Zusammenhänge aufgedeckt zu haben und möchten deshalb etwas näher darauf eingehen. Die basischen Cadmiumsalze sind auch insofern ein günstiges Objekt zum Studium der angedeuteten Fragen, weil ihre Struktur wenigstens zum Teil bekannt ist, und so auch Zusammenhänge zwischen Form und Gitterstruktur aufgedeckt werden können.

2. Auch bei den basischen Cadmiumchloriden besitzt jede Verbindung ihr bestimmtes Gestaltungsvermögen. Die Salze III und V treten nur in hochdispenser Form auf. Wie an a. O. gezeigt werden soll, sind bei diesen die Chlor- und die Hydroxylionen statistisch über die ihnen zukommenden Gitterplätze verteilt, und ist ihre Zusammensetzung variabel.

Die Salze I und II andererseits weisen alle Zwischenstufen zwischen amikroskopischer Teilchengrösse und grösseren Einzelindividuen auf. Zwischen Ausbildungsform im hochdispersen und im grobkristallinen Zustand scheinen enge Beziehungen zu bestehen. So tritt das basische Chlorid I bei rascher Bildung als äusserst feinpulvriger dichter Bodenkörper auf, während es bei langsamerer Entstehung dichte Aggregate oder ziemlich gleichachsige Somatoide bildet. Unter entsprechenden Bedingungen erhält man II als voluminösen lockern flockigen Niederschlag bzw. als sehr dünne Blättchen oder Blättchenaggregate. Das Gestaltungsvermögen äussert sich also bei rascher wie bei langsamer Bildung in gleicher Weise. Wenn sich diese Feststellung als allgemeingültig erweisen sollte, so eröffnet sich damit ein neuer Weg, um Einblick in die Morphologie kolloiddisperser Systeme zu gewinnen.

Im folgenden seien die bei den verschiedenen basischen Chloriden beobachteten Formen kurz besprochen.

3. Beim basischen Chlorid I wurde der grösste Formenreichtum beobachtet. Sehr häufig treten bei dieser Verbindung somatoide Formen auf, die sich immer dann bilden, wenn der normale Krystallisationsvorgang durch irgendwelche Störsubstanzen beeinflusst wird<sup>1)</sup>. Als solche kommen im vorliegenden Falle ein instabiles Chlorid, vor allem Chlorid III, oder auch Verunreinigungen von Fremdsubstanzen in Frage. Zu verschiedenen Zeiten angesetzte analoge Versuchsreihen ergaben deshalb unter Umständen etwas abweichende Resultate.

<sup>1)</sup> Vgl. K. Huber, l. c.



Bei der sehr raschen Bildung durch Umsetzung von Hydroxyd in konzentrierter Chloridlösung sind die Niederschläge, wie schon erwähnt, ausserordentlich feinteilig und gehen deshalb z. T. durchs Filter.

Die weitere Formentwicklung in Abhängigkeit von der Cadmiumchlorid-Konzentration ist sehr schön an den Ergebnissen der Versuchsreihe 157 (Tab. 1) zu verfolgen. Im ersten Versuchsglas besteht der Niederschlag aus Aggregaten kleiner rundlicher Teilchen, die im polarisierten Licht einheitlich auslöschen, also wahrscheinlich Einzelkryställchen sind.

In den nachfolgenden zwei Gläsern hat der Bodenkörper grundsätzlich die gleiche Form, nur sind die Teilchen infolge der langsamen Bildung grösser und weniger stark aggregiert. Fig. 6, Tafel I, gibt ein Bild vom Aussehen des Bodenkörpers von Versuchsglas 3. Man erkennt darauf zwei verschiedene Teilchenarten, einerseits grössere, schwach strukturierte runde Körner, andererseits kleinere Teilchen mit glatter Oberfläche. Die erstern zeigen im polarisierten Licht körnige Struktur und beim Drehen des Objektisches ein unregelmässiges Aufhellen und Verschwinden einzelner Teilchen. Diese Körner sind also dichte unregelmässige Zusammenlagerungen von Einzelkryställchen. Die kleinern Einzel-Teilchen sind ebenfalls rundlich, zeigen zum Teil halbkugelige Formen und haben teilweise längere Auswüchse. Sie löschen einheitlich aus, sind also wahrscheinlich Einzelkrystalle.

Diese halbkugeligen Formen treten nun besonders ausgeprägt und beträchtlich grösser in dem Versuchsglas mit nächstkleinerer Cadmiumchlorid-Konzentration auf (vgl. Fig. 7, Tafel I). Auf der flachen Seite der Halbkugel besitzen sie meistens kurze, derbe Auswüchse. Im polarisierten Licht sind sie infolge ihrer Grösse rotviolett und löschen einheitlich senkrecht zur ebenen Fläche aus. Es handelt sich bei diesen Gebilden also wahrscheinlich um „Ein-krystall-Somatoide“.

Im Versuchsglas 5, bei dem (vgl. Tab. 1) keine vollständige Umwandlung mehr erfolgte, zeigt Chlorid I keine so einheitlichen Formen mehr. Neben Aggregationen von runden Körnern treten konische oder eiförmige, längsstrukturierte Somatoide auf, die z. T. mit den spitzen Enden zu grössern Aggregationen verwachsen sind (Fig. 8, Tafel I).

Zwischen den halbkugelförmigen einerseits und den konischen oder eiförmigen Somatoiden andererseits bestehen wahrscheinlich enge Beziehungen. Die erstern können in der Weise in die zweite übergehen, dass die Bildung von Auswüchsen unterdrückt ist, dafür aber die Stoffangliederung in Richtung der Längsachse begünstigt ist; in dieser Weise entstehen an Stelle der Halbkugeln konische Gebilde mit konvexen Flächen und schliesslich die Eiformen.

Bei andern Versuchsreihen (53 und 103) wurden vollkommener ausgebildete ei- bzw. spindelförmige Somatoide schon bei höherer Konzentration der Cadmiumionen erhalten (vgl. Fig. 9 u. 10, Tafel I). Diese löschen im polarisierten Licht einheitlich und parallel zur Längsachse aus; der oben angedeutete Zusammenhang zwischen

Tafel I.

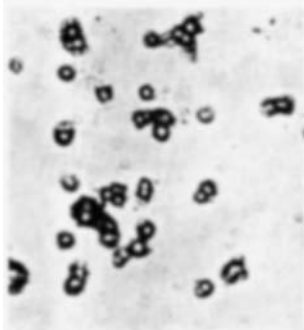


Fig. 6. 650 ×

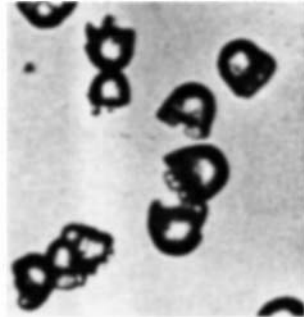


Fig. 7. 650 ×



Fig. 8. 300 ×

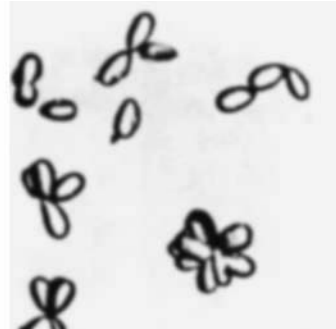


Fig. 9. 400 ×



Fig. 10. 350 ×

Fig. 6—10. Verschiedene Ausbildungsformen von basischem Chlorid I.

Tafel II.



Fig. 11. Bas. Chlorid II 200 ×

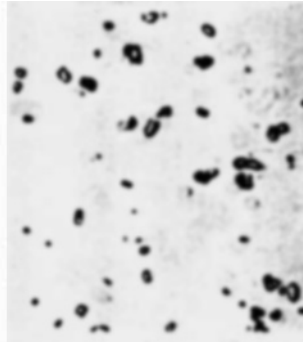


Fig. 12. Bas. Chlorid IIa 600 ×



Fig. 13. 300 ×



Fig. 14. 230 ×



Fig. 15. 300 ×

Fig. 13—15. Bas. Chlorid IV.

diesen und den halbkugeligen Formen findet in dieser optischen Beobachtung eine Bestätigung.

Diese Somatoide stehen in enger Beziehung zu doppelpyramidenförmigen Krystallen, wie sie bei einem Versuch mit sehr verdünnter Cadmiumchloridlösung, die wahrscheinlich auch sehr wenig Störsubstanz enthielt, gelegentlich beobachtet wurde. Die beiden Pyramiden waren verschieden steil entsprechend dem spitzen und stumpfen Ende der eiförmigen Somatoide. Ähnlich, wie dies *Huber* beim basischen Aluminiumsulfit beobachtet hat, erhält man also auch hier einen Übergang von somatoider zu krystallhafter Ausbildung.

Alle diese Formen sind mehr oder weniger ausgeprägt polar. Dies steht nun zweifellos in enger Beziehung zur Gitterstruktur des basischen Chlorids I. Es krystallisiert hexagonal und besitzt nach *Hoard* und *Grenko*<sup>1)</sup> ein Einfachschichtengitter mit Schichten, bei denen die Cadmiumionen auf der einen Seite mit Hydroxyl-, auf der andern mit Chlorionen bedeckt sind. Seine Struktur hat also einen ausgesprochen polaren Charakter.

Nach den Untersuchungen im polarisierten Licht entspricht die Längsachse der Somatoide der *c*-Achse, also der Achse senkrecht zu den Schichten. Das eine der polaren Enden der Somatoide ist demnach mit Hydroxyl-, das andere mit Chlorionen besetzt, und diese verschiedene Belegung wirkt sich nun dahin aus, dass die Stoffangliederung und ihre Beeinflussung durch Störsubstanz eine verschiedene ist.

Es ist bemerkenswert, dass die bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Somatoide und Krystalle ihre grösste Ausdehnung senkrecht zur Schichtenebene haben, während sonst bei Schichtengittern blätterige Ausbildungen beobachtet werden. Möglicherweise ist dies auch auf die Wirkung von Störsubstanz zurückzuführen, die das normalerweise parallel zu den Schichten rasche Anwachsen behindert. Bei erhöhter Temperatur, durch Umsetzen von Hydroxyd im Einschmelzrohr, erhält man unter Umständen diese Verbindung tatsächlich in blättriger Ausbildung.

4. Das basische Chlorid II tritt bei langsamer Entstehung in sechseckigen sehr dünnen Blättchen oder Parallelverwachsungen solcher Blättchen auf (Fig. 11, Tafel II). Somatoide Formen wurden keine beobachtet; es scheint, ähnlich wie das basische Chlorid IV, viel weniger auf Störsubstanz empfindlich zu sein als das Chlorid I.

Mit zunehmender Bildungsgeschwindigkeit werden die Blättchen kleiner und lagern sich zu losen Flocken zusammen. Bei den hochdispersen Formen beobachtet man im polarisierten Licht einzelne sehr kleine länglich aufhellende Teilchen; es sind dies senk-

<sup>1)</sup> Z. Kryst. **87**, 110 (1934).

recht zum Objektträger stehende winzige Blättchen. Infolge des blätterigen Habitus und der losen Zusammenlagerung der Teilchen sind die hochdispersen Formen des Chlorids II, wie schon erwähnt, sehr voluminös.

Die Form IIa kann nach dem Röntgendiagramm eine Mischung von ungefähr gleichen Teilen von II und III sein. Mikroskopisch erscheint sie aber einheitlich und aus kleinen ovalen Somatoiden bestehend (Fig. 12, Tafel II). Bei normaler Ausbildung müsste eine Mischung von II und III grössere Blättchen und unveränderte Gelflocken enthalten.

IIa kann aber ein Mischkörper sein, bei dem II und III in den Somatoiden eng vergesellschaftet sind. Es wäre dann etwa den Somatoiden von  $\gamma$ -Aluminiumhydroxyd zu vergleichen, die nach *Kohlschütter* und *Beutler*<sup>1)</sup> aus Bayerit und  $\beta$ -Aluminiumhydroxyd aufgebaut sind.

5. Alle Formen des basischen Chlorids III treten, wie schon erwähnt, nur hochdispers auf. Unterschiede können hier nur in der Grösse und Dichtigkeit der Flocken festgestellt werden. Wie schon erwähnt, sind die Teilchen der frischgefällten Formen unvollkommen gebaut und sind zu lockern, voluminösen Flocken zusammengelagert. Die Ausheilung des Gitters beim Altern geht mit einer Verdichtung der Flocken Hand in Hand. Wie aus den Kurven 3 und 4 der Fig. 1 hervorgeht, ist ein solches gealtertes III merklich dichter als das daraus entstehende disperse II. Das spezifische Gestaltungsvermögen der einzelnen Verbindungen äussert sich also in diesem Falle ebenfalls in den dispersen Formen.

6. Das basische Chlorid IV tritt stets in mehr oder weniger grossen dreieckigen Blättchen oder Aggregationen solcher Blättchen auf. In Fig. 13—15, Tafel II sind eine Reihe typischer Formen wiedergegeben.

Das Fehlen hochdisperser Formen ist insofern eine Folge des ganzen chemischen Charakters dieser Verbindung, als sie sich stets relativ langsam und nur innerhalb ihres Stabilitätsgebietes bildet. Diese geringe Bildungsgeschwindigkeit lässt nur Grössenschwankungen innerhalb mikroskopischer Sichtbarkeit zu. Die grössten Individuen wurden beim Umsetzen von Hydroxyd in sehr verdünnter Cadmiumchloridlösung erhalten.

Bei rascherer Bildung aus IIIc (Versuch 157,8) werden die Blättchen so dünn, dass sie nur bei schiefer oder senkrechter Lage zum Objektträger einzeln sichtbar werden und dann als dünne Nadeln erscheinen (vgl. Fig. 13).

Die kristallographische Charakterisierung dieser Verbindung ist der schlechten Ausbildung wegen sehr erschwert. Als Idealform ist eine gleichseitige dreieckige Tafel mit Winkeln von  $90^\circ$

<sup>1)</sup> Helv. 14, 330 (1931).

und  $45^\circ$  anzunehmen. Diese blättchenförmigen Krystalle sind doppelbrechend und löschen parallel zur längern Kante des Dreiecks aus.

7. Das basische Chlorid V wurde nur in hochdisperser Form erhalten. Es ist, wie schon erwähnt, ein Hydroxyd, bei dem ein Teil der Hydroxylionen durch Chlorionen ersetzt ist. Röntgenographisch ergibt sich, dass mit zunehmendem Chloridgehalt auch bei den gealterten Formen das Gitter zunehmend fehlgeordnet ist, wie dies bei Mischkrystallen häufig angetroffen wird.

Zwischen Fehlordnung und morphologischer Ausbildung scheint ein enger Zusammenhang zu bestehen. Die Niederschläge sind nämlich um so voluminöser, je chloridhaltiger sie sind (vgl. Fig. 1). Beim Altern findet nicht wie üblich eine Verdichtung dieser chloridhaltigen Niederschläge statt; sie erleiden vielmehr eine weitere Auflockerung.

#### VI. Zusammenfassung.

1. Bei der unvollkommenen Fällung von verdünnten Cadmiumchloridlösungen mit Lauge und Altern-lassen der Niederschläge wurden fünf verschiedene basische Chloride erhalten, die mit fallendem Chloridgehalt von I bis V nummeriert wurden.

Chlorid III tritt stets als erstes instabilstes Produkt auf und bildet röntgenographisch unterscheidbare Bildungsformen, unter denen sich drei Typen (a bis c) abgrenzen lassen. Die als IIa bezeichnete Form ist wahrscheinlich ein Mischkörper, bei dem basisches Chlorid II und III eng vergesellschaftet sind. Das basische Chlorid V ist mit dem Hydroxyd isomorph und lässt sich kontinuierlich in dieses überführen.

Die basischen Chloride I bis IV erhält man auch beim Umsetzen von Cadmiumhydroxyd mit Lösungen von Cadmiumchlorid entsprechender Konzentration.

2. Der Vorgang der Umwandlung der ersten instabilsten Fällungsprodukte in die bei der betreffenden Konzentration stabilste Verbindung wurde näher verfolgt. Vorangehend der Bildung einer neuen stabileren Phase tritt meistens eine Ausheilung des Gitters von basischem Chlorid III ein. Nach der Stufenregel kann die Bildung der stabilsten Verbindung über mehrere Zwischenprodukte erfolgen. Als solche Zwischenverbindung tritt aber nur basisches Chlorid II, und zwar nur im Gebiet der Stabilität von I auf, nicht aber IV und V, obschon diese in dem betreffenden Gebiet auch instabil sind. Der Übergang von III in IV bzw. V erfolgt stets direkt.

Die Geschwindigkeit der Umwandlung ist von der Konzentration der Chlor-, in alkalischer Lösung von derjenigen der Hydroxylionen abhängig. Eine bestimmte Umwandlung scheint um so rascher zu erfolgen, je grösser die Änderung der freien Energie ist. Einige der Umsetzungen, besonders die in schwach alkalischer

Lösung erfolgenden, können durch Zusätze wie z. B. Ammoniak stark gehemmt werden.

3. Auf Grund der Gleichgewichtslehre lassen sich die Stabilitätsgebiete der einzelnen basischen Salze ungefähr abgrenzen; dazu lässt sich die Konzentration der Cadmium-, in den alkalischen Lösungen auch diejenige der Hydroxylionen heranziehen.

Die verschiedenen Formen des basischen Chlorides III erweisen sich bei allen Konzentrationen als instabil. Für die übrigen basischen Chloride lassen sich die folgenden Angaben über ihre Stabilitätsgebiete machen:

- I. gesättigte Lösung bis  $1 \cdot 10^{-2}$ -m. an  $\text{CdCl}_2$ ;
- II.  $1 \times 10^{-2}$ -m. bis ungefähr  $10^{-4}$ -m. an  $\text{CdCl}_2$ , bzw.  $p_{\text{H}}$  7—8.5;
- IV.  $p_{\text{H}}$  8,5—9,5;
- V.  $p_{\text{H}}$  9,5 bis grösser als 12 (mit zunehmendem  $p_{\text{H}}$  erfolgt ein allmählicher Ersatz der Chlor- durch Hydroxylionen; dieser ist aber erst in ziemlich stark alkalischer Lösung vollständig).

4. Alle diese basischen Cadmiumchloride sind Verbindungen zwischen Cadmiumchlorid und -hydroxyd und krystallisieren ohne Krystallwasser. Die Zusammensetzung ist z. T. keine konstante und einfach stöchiometrische. Sie lässt sich für die einzelnen basischen Chloride durch die folgenden Formeln wiedergeben:

- I.  $\text{CdClOH}$  (die Hydroxylionen können bis zu ca. 5% durch Chlorionen ersetzt werden);
- II.  $\text{CdCl}_{0,75}(\text{OH})_{1,25}$ ;
- III. stabilisiertes IIIb von  $\text{CdCl}_{0,68}(\text{OH})_{1,32}$  bis  $\text{CdCl}_{0,56}(\text{OH})_{1,44}$ ; die Form IIIa ist chloridreicher als dem obern, IIIc chloridärmer als dem untern der beiden oben angegebenen Werte entspricht;
- IV. hat wahrscheinlich die Idealzusammensetzung  $\text{CdCl}_{0,4}(\text{OH})_{1,6}$ ;
- V. ist ein Hydroxyd, bei dem ein Teil der Hydroxylionen, im Maximum 13%, durch Chlorionen ersetzt ist.

5. Jedes dieser basischen Chloride besitzt ein ganz bestimmtes Gestaltungsvermögen.

Bei I und II treten alle Übergangsstufen zwischen hochdispersen und grobkrystallinen Formen auf. I ist im hochdispersen Zustand dicht und feinpulverig, im gröber krystallinen neigt es zur Bildung halbkugeliger bis spindelförmiger Somatoide. II bildet im hochdispersen Zustand voluminöse lockere Flocken, im gröber krystallinen dünne sechseckige Blättchen.

IV wurde stets nur gröber krystallin erhalten, und zwar in Form mehr oder weniger gut ausgebildeter dreieckiger Tafeln oder blätteriger Aggregationen.

III und V treten nur in hochdispenser Form auf; mit zunehmender Fehlordnung des Gitters wird die Zusammenlagerung der Teilchen in den Flocken eine lockerere.

6. Wie an anderer Stelle ausführlicher gezeigt werden soll, gehören diese basischen Salze zu den „Festkörper- oder Krystallverbindungen“ und besitzen, wie eine Reihe anderer basischer Salze ein „Einfachschichtengitter“.