

Es ist charakteristisch, dass bei den hier besprochenen Cadmiumsalzen als erste Fällungsprodukte Verbindungen mit einfachem, auf das Hydroxyd zurückzuführendem Gitter entstehen, und zwar besitzen sie — abgesehen vom Nitrat — Einfachschichtenstrukturen. Ähnliches ist auch für die Fällung anderer Salze zweiwertiger Metalle festgestellt worden<sup>1)</sup>. Bei diesen entstehen aber vorwiegend Verbindungen mit Doppelschichtenstrukturen. Hydroxysalze mit komplizierten Strukturen entstehen bevorzugt bei langsamer Bildung, z. B. bei der Alterung der ersten Fällungsprodukte.

Institut für anorg., analyt. u. physikal. Chemie  
der Universität Bern.

### 188. Die Hydroxysulfate des Cadmiums<sup>2)</sup>

von W. Feitknecht und W. Gerber.

(9. X. 45.)

#### 1. Einleitung.

Vor einiger Zeit haben wir die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Hydroxychloride des Cadmiums veröffentlicht<sup>3)</sup>. Schon damals lagen die Resultate über die Hydroxysulfate zur Hauptsache vor, doch unterblieb eine Veröffentlichung aus äusseren Gründen. Inzwischen haben wir das seinerzeit gesammelte Material in einigen wichtigen Punkten durch weitere Versuche ergänzt, und eine kürzlich erschienene Arbeit von *Moeller* und *Rhymer*<sup>4)</sup> gab uns die Unterlagen für eine gewisse Ergänzung unserer präparativen Erfahrungen.

Bis jetzt sind zwei Cadmiumhydroxysulfate beschrieben worden<sup>5)</sup>. *Grützner*<sup>6)</sup> gibt an, dass beim Erwärmen verdünnter Cadmiumsulfatlösung mit Hexamethylentetramin eine Verbindung  $\text{CdSO}_4 \cdot 1 \text{ Cd}(\text{OH})_2$  entstehen soll. Eine Verbindung  $\text{CdSO}_4 \cdot 2 \text{ Cd}(\text{OH})_2$  wurde von *Kühn*<sup>7)</sup> beim unvollständigen Fällen von Cadmiumsulfatlösung mit Alkali und längerem Kochen erhalten. *Habermann*<sup>8)</sup> stellte die gleiche Verbindung durch Fällen von heisser Cadmiumsulfatlösung mit Ammoniak her, und *Athanasesco*<sup>9)</sup> gewann sie schliesslich durch Erhitzen von 3 Teilen Cadmiumsulfat mit 100 Teilen Wasser im Einschmelzrohr auf 200—250°.

<sup>1)</sup> Vgl. *W. Feitknecht* und *H. Weidmann*, *Helv.* **26**, 1911 (1943) und weitere Arbeiten über die Hydroxysalze von Kobalt und Nickel, diese Zeitschrift.

<sup>2)</sup> 27. Mitt. über Hydroxysalze 2-wertiger Metalle.

<sup>3)</sup> *W. Feitknecht* und *W. Gerber*, *Helv.* **20**, 1344 (1937); *Z. Kr. [A]* **97**, 168 (1937).

<sup>4)</sup> *J. Phys. Chem.* **46**, 477 (1942).

<sup>5)</sup> Vgl. *Gmelin*, 8. Aufl., System Nr. 33, 101 (1924).

<sup>6)</sup> *Arch. Pharm.* **236**, 380 (1898).

<sup>7)</sup> *Arch. Pharm.* **100**, 286 (1847).

<sup>8)</sup> *M.* **5**, 448 (1884).

<sup>9)</sup> *C. r.* **103**, 271 (1886).

Die Angaben der drei letzten Forscher konnten wir bestätigen. Dagegen erhielten wir bei der Hydrolyse von Cadmiumsulfatlösung mit Hexamethylentetramin nach *Grützner* ebenfalls die Verbindung  $\text{CdSO}_4, 2\text{Cd}(\text{OH})_2$ . Eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{CdSO}_4, 1\text{Cd}(\text{OH})_2$  konnten wir auch in anderer Weise nicht erhalten; sie scheint nicht zu existieren.

Wir erhielten aber noch zwei hydroxyreichere Verbindungen, nämlich  $\text{CdSO}_4, 3\text{Cd}(\text{OH})_2$  und  $\text{CdSO}_4, 3,5\text{Cd}(\text{OH})_2$ . Wir möchten wie üblich die hydroxyärmste als Hydroxysulfat I, die nächstfolgende mit II und die hydroxyreichste mit III bezeichnen.

## 2. Die Bildung der Hydroxysulfate des Cadmiums.

Wie bei der Untersuchung anderer Hydroxysalze haben wir die Bildung nach verschiedenen Methoden geprüft, und zwar die unvollständige Fällung von Cadmiumsulfatlösung mit Natronlauge und Ammoniak, die Umsetzung von Cadmiumhydroxyd mit Cadmiumsulfatlösung und schliesslich die langsame Hydrolyse mit Hexamethylentetramin.

Beim Fällen mit Natronlauge entsteht bei allen Konzentrationen und auch bei erhöhter Temperatur zuerst Hydroxysulfat III. Durch die kürzlich von *Moeller* und *Rhymer*<sup>1)</sup> veröffentlichte Titrationskurve wird bestätigt, dass die Cadmiumionen vollständig als Hydroxysulfat ausgefällt werden. Nach unsern röntgenographischen Versuchen wandelt sich dieses in alkalischer Lösung in Hydroxyd um. Fällungen mit 80 und mehr Prozent der äquivalenten Laugenmenge enthalten deshalb nach dem Altern Hydroxyd.

Unter Cadmiumsulfatlösung, konzentrierter als rund 0,05-m., wandelt sich III in I um, und zwar umso langsamer je verdünnter die Lösung ist, d. h. in mehreren Stunden bei 0,8-m. und in einigen Tagen bei 0,08-m. Bei kleinerer Konzentration erfolgt Umwandlung in Hydroxysulfat II. Diese ist stets sehr langsam und z. B. unter einer 0,04-m.-Lösung auch nach zwei Jahren noch nicht vollendet. Im Unterschied zu Hydroxysulfat III bilden I und II stets mikroskopisch erkennbare Individuen und lassen sich auf Grund charakteristischer Ausbildungsformen leicht erkennen, worauf im Abschnitt 4 und 5 näher eingegangen wird.

Die Umwandlung des sehr voluminösen gelförmigen Hydroxysulfats III in II erfolgte in den ruhig stehenden Reagensgläsern so, dass sich an der Glaswandung nur wenige Keime bildeten, die langsam wuchsen und das umliegende Gel aufzehrten, so dass in diesem mehrere grosse Höhlen entstanden, in denen sich je ein Krystall bis zu 0,5 mm Grösse befand.

Bei erhöhter Temperatur ist die Umwandlung entsprechend rascher. Wir konnten bei 50 und 100° stets nur die Bildung von Hydroxysulfat I beobachten, und zwar bis zu einer Cd-Konzentration von 0,015-m. in einer Zeit von weniger als 10 Stunden.

Verwendet man als Fällungsmittel Ammoniak, so fällt zuerst auch stets Hydroxysulfat III aus; dabei wird aber auch bei äquivalentem Laugenzusatz die Lösung nicht so stark alkalisch, dass sich dieses in Hydroxyd umwandelt. Unter Lösungen, in denen die Cadmiumionenkonzentration grösser als 0,1-m. ist, entsteht beim Altern Hydroxysulfat I, bei einer solchen kleiner als 0,017-m. Hydroxysulfat II. Im Zwischengebiet treten beide Verbindungen nebeneinander auf.

<sup>1)</sup> l. c. Vgl. auch vorangehende Arbeit.

Beim Umsetzen von Cadmiumhydroxyd mit Cadmiumsulfat können die drei Hydroxysulfate ebenfalls erhalten werden. Bei höherer Konzentration entsteht immer direkt Hydroxysulfat I. Bei kleineren Konzentrationen sind Reaktionsablauf und Natur der Endprodukte stark vom Alter des verwendeten Cadmiumhydroxyds abhängig. Bei Verwendung eines gealterten Hydroxyds erhielten wir I bis zu einer Konzentration von 0,25-m., bis zu 0,05-m. traten I und II nebeneinander auf, und erst bei noch grösserer Verdünnung trat II rein auf. Bei Konzentrationen unter 0,025-m. blieb die Umsetzung aber unvollständig.

Die Abhängigkeit von der Aktivität des Hydroxyds ergibt sich aus folgenden Versuchen mit 0,05-m. Cadmiumsulfatlösung. Frischgefälltes Hydroxyd wandelte sich unter einer solchen Lösung zuerst in feinkristallines Hydroxysulfat III um, und aus diesem entstand bei weiterem Altern Hydroxysulfat II in grossen prismatischen Krystallen (Fig. 5, Tafel I). Ein während 10 Tagen gealtertes Hydroxyd wandelte sich dagegen langsamer in ca. 9 Stunden direkt in Somatoide von II um (Fig. 3).

Bei Verwendung einer Hydroxydsuspension, die während eines Jahres gealtert war, setzte die Umwandlung erst nach ca. 20 Tagen ein, und zwar bildete sich zuerst Hydroxysulfat I in faserigen Büscheln und nachträglich entstand auch II in Form von Somatoiden oder Aggregationen von solchen (Fig. 4).

Bei erhöhter Temperatur (50 und 100<sup>0</sup>) wurde bis zu einer Konzentration von 0,025-m. nur Hydroxysulfat I erhalten.

Aus den angegebenen Daten lassen sich die Stabilitätsverhältnisse der verschiedenen Hydroxysulfate beurteilen. Die Konzentration, bei der Hydroxysulfat III und Hydroxyd miteinander im Gleichgewicht sind, ist in der vorhergehenden Arbeit zu  $2,7 \times 10^{-3}$  berechnet worden. Hydroxysulfat III ist aber bei allen Cadmiumsulfatkonzentrationen instabiler als die beiden anderen. Hydroxysulfat II bildet sich, wie schon erwähnt, nur in einem kleinen Konzentrationsgebiet und nur bei tieferer Temperatur in reiner Form. Zudem ist seine Entstehung stark von den Bildungsbedingungen abhängig. Die Tatsache, dass es bei erhöhter Temperatur nicht entsteht, deutet darauf hin, dass es auch bei tieferer Temperatur metastabil ist. Einmal gebildet, reicht bei kleinen Konzentrationen die Reaktionsarbeit nicht mehr zur Umwandlung in das noch stabilere I. Demnach scheint dieses im ganzen Konzentrationsgebiet, in welchem Hydroxysulfate beständig sind, die stabilste Verbindung zu sein, und die Konzentration, bei der Hydroxysulfat I und Hydroxyd miteinander im Gleichgewicht sind, dürfte noch etwas unter  $3,0 \times 10^{-3}$ -m. liegen.

### 3. Hydroxysulfat III.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung von Hydroxysulfat III wurden zwei Präparate analysiert, das eine (Präp. 7) war hergestellt durch Fällen einer 0,05-m.-Lösung mit der äquivalenten Menge von Ammoniak und Alternlassen während 3 Stunden, das zweite (Präp. 13) wurde durch Fällen einer gleichkonzentrierten Cadmiumsulfatlösung mit 20% 0,1-n. Natronlauge und 16-stündigem Alternlassen erhalten. Beide Präparate waren lufttrocken. Die Analysendaten sind die folgenden:

Präp. 7 Cd· 65,95% SO<sub>4</sub>'' 12,80% entspr. 1 CdSO<sub>4</sub>, 3,40 Cd(OH)<sub>2</sub>, 2,5 H<sub>2</sub>O  
 Präp. 13 Cd· 64,95% SO<sub>4</sub>'' 12,27% „ 1 CdSO<sub>4</sub>, 3,52 Cd(OH)<sub>2</sub>, 3,3 H<sub>2</sub>O

Das Verhältnis  $\text{CdSO}_4:\text{Cd}(\text{OH})_2 = 1:3,5$  ergibt sich auch aus der Titrationskurve von *Moeller* und *Rhymer*. Nach diesen Autoren ist die Fällung vollständig bei einem Verhältnis  $\text{OH}':\text{Cd}''$  von 1,56, was einer Zusammensetzung des Niederschlages von  $\text{CdSO}_4, 3,5 \text{ Cd}(\text{OH})_2$  entspricht.

Der Wassergehalt von 2,5—3,3 Mol ist wahrscheinlich infolge ungenügender Trocknung etwas zu hoch. Bei einem bei Zimmertemperatur über Phosphorpenoxyd getrockneten Präparat betrug er bei gleicher Struktur nur 1 Mol. Orientierende Versuche zeigen, dass beim Erwärmen dieses Wassers allmählich abgegeben wird und bei  $150^\circ$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  das wasserfreie Salz entsteht, welches nach dem Röntgendiagramm zu schliessen die gleiche Struktur besitzt wie das Monohydrat; allerdings tritt dabei stärkere Fehlordnung auf. Bei noch höherer Temperatur findet Zersetzung unter Bildung von Cadmiumoxyd statt.

Auf Grund dieser Daten möchten wir dem Hydroxysulfat III die Formel  $1 \text{ CdSO}_4, 3,5 \text{ Cd}(\text{OH})_2, 1 \text{ H}_2\text{O}$  zuschreiben.

Frisch gefällt bildet Hydroxysulfat III einen voluminösen, hochdispersen Niederschlag. Unter Lösungen, die noch Cadmiumionen enthalten, findet eine ziemlich rasche Vergrößerung der Mikrokrystalle statt. Es bilden sich mikroskopisch sichtbare, hexagonale Plättchen (vgl. Fig. 2). Es ist sehr charakteristisch, dass der Umwandlung in die stabile Krystallart eine Teilchenvergrößerung der instabilen vorangeht.

Das Röntgendiagramm der gealterten Präparate ist sehr linienreich. Es lassen sich mit Hilfe der *Hull*'schen Kurven alle bis auf eine sehr schwache Linie hexagonal indizieren (vgl. Fig. 1a).

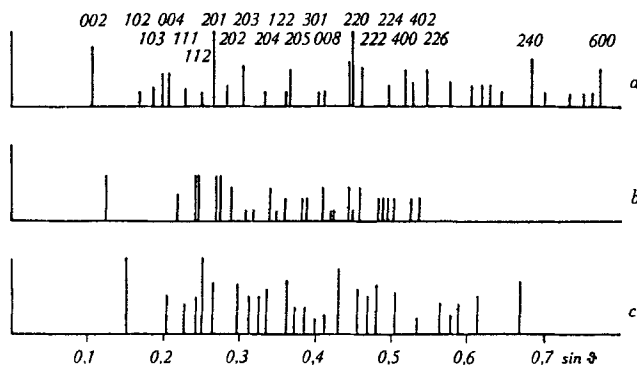


Fig. 1.

Röntgendiagramme der Hydroxysulfate.

- a)  $\text{CdSO}_4 \cdot 3,5 \text{ Cd}(\text{OH})_2$  (III)
- b)  $\text{CdSO}_4 \cdot 3 \text{ Cd}(\text{OH})_2$  (II)
- c)  $\text{CdSO}_4 \cdot 2 \text{ Cd}(\text{OH})_2$  (I)

Bei höheren Ablenkungswinkeln wird allerdings infolge vieler möglicher Koinzidenzen die Indizierung unsicher. Sie ist deshalb nur noch für die intensiven Linien angegeben. Bei dieser Indizierung

erhält man für die Dimensionen der Elementarzelle die folgenden Werte:  $a = 6,90 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,0 \text{ \AA}$ .  $a$  ist etwas weniger als halb so gross wie das  $a$  des Hydroxyds. Dies und die Ausbildungsform der Krystalle lassen auf ein sich vom Hydroxyd ableitendes Schichtengitter schliessen, bei welchem  $a$  dem doppelten Abstand der Cadmiumionen in den Schichten,  $c$  dem doppelten Schichtenabstand entspricht; dieser ist rund  $2,8 \text{ \AA}$  grösser als beim Hydroxyd.

Frisch gefällt ist Hydroxysulfat fehlgeordnet. Es fehlen auf dem Röntgendiagramm vor allem die höher indizierten Pyramidenreflexe (vgl. Fig. 1a der vorangegangenen Arbeit).

Wir haben für ein Präparat der Zusammensetzung  $1 \text{ CdSO}_4$ ,  $3,5 \text{ Cd(OH)}_2$ ,  $1 \text{ H}_2\text{O}$  die Dichte ermittelt und fanden im Mittel einen Wert von 3,91. Daraus ergibt sich für das Volumen eines Formelgewichtes ein Wert von  $307,2 \text{ \AA}^3$ . Das Volumen der Elementarzelle berechnet sich aus den angegebenen Werten von  $a$  und  $c$  zu  $618,5 \text{ \AA}^3$ , d. h. sie ist 2,01mal so gross wie ein Formelgewicht, enthält demnach  $2 \text{ CdSO}_4$ ,  $7 \text{ Cd(OH)}_2$ , also  $9 \text{ Cd}^{++}$ ,  $14 \text{ OH}^-$  und  $2 \text{ SO}_4^{--}$ -Ionen. Aus diesem Ergebnis lässt sich unter Verwertung früher gewonnener Erfahrungen die Konstitution des Hydroxysulfates III ableiten. 8 von den 9 Cd-Ionen der Elementarzelle sind in hexagonalen Schichten angeordnet wie beim Hydroxyd, ebenso die Hydroxylionen. An die Stelle eines jeden 8. Hydroxylions des Hydroxyds kommt ein Sauerstoffatom eines  $\text{SO}_4^{--}$ -Tetraeders. Die 3 weiteren Sauerstoffatome des  $\text{SO}_4^{--}$ -Tetraeders ragen aus der Hydroxylionenschicht heraus und bedingen die Vergrösserung des Schichtenabstandes von  $2,8 \text{ \AA}$ . In dieser Zwischenschicht ist auch das restliche 9. Cd-Ion sowie das Wasser angeordnet. Bei der oben angegebenen Zusammensetzung enthält die Zwischenschicht gleich viel Sauerstoffatome wie die Hydroxylionenschichten, denn auf 4 Hydroxylionen kommen 3 Sauerstoffatome von einem  $\text{SO}_4^{--}$ -Ion und 1 vom Wasser. Beim Trocknen bei erhöhter Temperatur kann das Wasser austreten, ohne dass die Struktur zusammenbricht, indem im Gitter Hohlräume entstehen; allerdings erhöht sich dabei die Fehlordnung.

Aus dem Linienreichtum der Röntgendiagramme ist zu schliessen, dass die Anordnung der  $\text{SO}_4^{--}$ - und wahrscheinlich auch der  $\text{Cd}^{++}$ -Ionen der Zwischenschicht eine regelmässige ist. Die vollständige Indizierung der Röntgendiagramme lässt sich aber nicht mit genügender Sicherheit vornehmen, so dass wir von einer Festlegung der genauen Punktlagen durch Intensitätsberechnungen vorläufig absehen mussten.

Wenn unser Konstitutionsvorschlag richtig ist, so haben wir in der besprochenen Verbindung ein erstes Beispiel für ein Hydroxysulfat mit Einfachschichtengitter. Wir haben kürzlich auch beim Kobalt ein Hydroxysulfat mit Einfachschichtengitter erhalten,

dessen Röntgendiagramm fast identisch ist mit dem des Kobalthydroxynitrates, und das auf eine statistische Verteilung der  $\text{SO}_4^{''}$ - und überschüssigen  $\text{Co}^{''}$ -Ionen schliessen lässt. Unser Konstitutionsvorschlag findet in dieser Verbindung eine gewisse Stütze.

#### 4. Hydroxysulfat II.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung von Hydroxysulfat II wurde ein Präparat verwendet, welches durch Umsetzung von Hydroxyd in 0,05-m. Sulfatlösung erhalten worden war und das sich mikroskopisch als einheitlich erwies. Die Analyse ergab folgendes Resultat:  $\text{Cd}^{''}$  67,28%,  $\text{SO}_4^{''}$  14,03%. Dies führt zu der Formel  $1 \text{ CdSO}_4, 3,07 \text{ Cd(OH)}_2, 1,26 \text{ H}_2\text{O}$ . Da der Trocknung keine besondere Aufmerksamkeit geschenkt wurde, ist der Wassergehalt noch etwas fraglich. Das Verhältnis Sulfat zu Hydroxyd ist zweifellos einfach stöchiometrisch. Auf Grund der Analyse kommen wir für diese Verbindung zu der Formel  $1 \text{ CdSO}_4, 3 \text{ Cd(OH)}_2, 1 \text{ H}_2\text{O}$ .

Hydroxysulfat II tritt stets in mikroskopisch sichtbaren Einzelindividuen auf. Ihre Form zeigt eine grosse Mannigfaltigkeit und lässt sich durch geringfügige Variation der Bildungsbedingungen in charakteristischer Weise abwandeln. Es sei dies an Hand einiger Bilder etwas näher erläutert.

Die Figg. 3—5 (Taf. I) zeigen typische Formen, wie sie bei der Umsetzung von Cadmiumhydroxyd in Sulfatlösung erhalten werden. Auf Fig. 3 erkennt man vereinzelt spindel-, häufiger tonnenförmige Somatoide, z. T. mit Spitzen. Das Präparat der Fig. 4 enthielt Sulfat I und II nebeneinander; die Faserbündel entsprechen dem ersteren. II tritt hier in Doppelspindeln oder Aggregationen von solchen auf. Fig. 5 schliesslich zeigt Einzelkrystalle, deren Zusammenhang mit den spindel- und tonnenförmigen Somatoiden unschwer zu erkennen ist.

Nach *K. Huber*<sup>1)</sup> treten Somatoide an Stelle von wohlausgebildeten Krystallen auf, wenn der Krystallisationsprozess durch kolloide Störsubstanzen behindert wird. Im vorliegenden Fall werden Somatoide beobachtet, wenn die Bildung direkt aus dem Hydroxyd erfolgt; dieses wirkt offenbar als Störsubstanz. Erfolgt aber die Bildung des Hydroxysulfats II über III, wie dies bei Verwendung von aktivem Hydroxyd nach dem früher Mitgeteilten der Fall ist, so entstehen wohlausgebildete Krystalle.

In den Figuren 6—9 sind die Formen abgebildet, die in einer Fällungsreihe von 0,25-m.  $\text{CdSO}_4$ -Lösung mit steigenden Mengen Ammoniak bei der Umwandlung des zuerst gebildeten Hydroxysulfates III erhalten wurden. Das mit 50% Ammoniak erhaltene Präparat besteht zur Hauptsache aus Hydroxysulfat I in unregelmässigen, runden Aggregationsformen. Nur die langen prismatischen Individuen, welche mit ihren z. T. noch gekrümmten Flächen einer Zwischenstufe zwischen den spindelförmigen Somatoiden und vollkommenen Krystallen entsprechen, bestehen aus Hydroxysulfat II (vgl. Fig. 6). Bei 60% Ammoniakzusatz besteht nach beendeter Umsetzung das Reaktionsprodukt fast nur aus II, die Krystalle sind vollkommener und mehr tafelig aus-

<sup>1)</sup> Helv. 18, 858, 1316 (1935).

gebildet (Fig. 7). Mit 80% Ammoniak versetzt, ist die Lösung stark an Cd-Ionen verarmt, die Krystallisation wieder stärker gestört, und so entstehen die unregelmässigen Tafeln der Fig. 8. Ein weiterer Ammoniakzusatz erhöht offenbar durch Komplexbildung die Löslichkeit und vermindert die störende Wirkung des dispersen Ausgangsmaterials; es entstehen nun die flächenarmen grossen Tafeln, wie sie Fig. 9 zeigt.

In Fig. 10 sind schliesslich die Krystalle wiedergegeben, die nach Fällung mit Natronlauge in sehr cadmiumionenarmen Lösungen entstehen. Sie zeigen z. T. wieder mehr Flächenkombinationen.

Die röntgenographische und krystallographische Untersuchung der in Fig. 9 abgebildeten Krystalle, welche von *W. Lotmar* durchgeführt wurde, ergab folgendes: Das Krystallsystem ist monoklin. Die b-Achse (orthogonale Achse) liegt in der Plättchenebene, parallel zu den längeren Begrenzungskanten. Eine Drehaufnahme um diese Achse ergab eine Identitätsperiode von 5,87 Å. Eine *Laue*-Aufnahme mit dem Strahl senkrecht zur Plättchenebene zeigte zweizählige Symmetrie in bezug auf eine zu b senkrechte Richtung, woraus das monokline System folgt. Die Werte der beiden andern Achsen sowie der Achsenwinkel konnten nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Eine Drehaufnahme um eine in der Plättchenebene liegende, zu b senkrechte Achse (mit a bezeichnet) war wegen Justierschwierigkeiten infolge mangelhafter Flächenausbildung nicht eindeutig. Auf jeden Fall ist der Identitätsabstand in dieser Richtung gross. Aus einer Anzahl diatroper Reflexe wurde ein Wert von 30,5 Å ermittelt, welcher aber nicht als gesichert anzusehen ist. Dass jedoch mindestens eine der Achsen a und c eine relativ grosse Identitätsperiode besitzen muss, geht aus der grossen Zahl von Interferenzpunkten auf dem Äquator der gut justierten Drehaufnahme um b hervor. Dementsprechend ist auch das Pulverdiagramm sehr linienreich (Fig. 1b).

Aus der geringen Intensität aller Röntgendiagramme geht hervor, dass die Gitterordnung eine ziemlich mangelhafte sein muss.

Einige am Goniometer erhaltene Daten bestätigen den monoklinen Charakter. In der Zone der b-Achse konnten zwei Pinakoide mit ca. 22° und 56° Neigung gegen die Plättchenebene vermessen werden, während in der Zone der a-Achse ein Doma mit 57°30' Neigung gegen diese Ebene gefunden wurde.

### 5. Hydroxysulfat I.

Dieses entspricht, wie die Analyse eines durch Umsetzen von Hydroxyd mit 0,5-m. CdSO<sub>4</sub>-Lösung erhaltenen Präparates zeigte, der schon früher von *Kühn, Habermann* und *Aihanasesco* erhaltenen Verbindung. Wir erhielten folgende Analysendaten: Cd = 65,85%, SO<sub>4</sub>'' = 18,99%, dies entspricht einer Zusammensetzung von 1 CdSO<sub>4</sub>, 2,03 Cd(OH)<sub>2</sub>, 0,5 H<sub>2</sub>O, wobei der Wassergehalt auf ungenügendes Trocknen zurückzuführen ist.

Das Röntgendiagramm ist sehr linienreich und lässt keine Schlüsse über die Konstitution ziehen (Fig. 1c).

Tafel I.

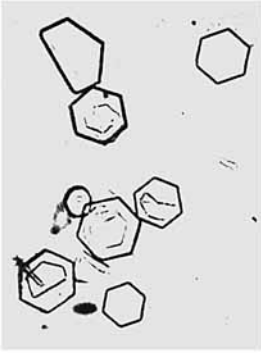


Fig. 2.

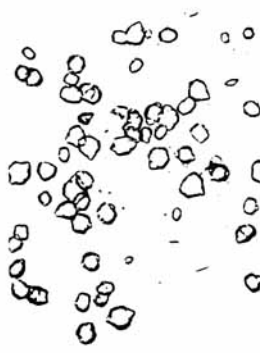


Fig. 3.



Fig. 4.



Fig. 5.



Fig. 6.



Fig. 7.



Fig. 8.



Fig. 9.



Fig. 10.



Tafel II.



Fig. 11.



Fig. 12.

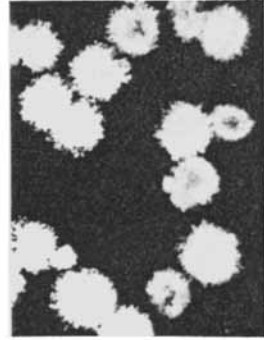


Fig. 13.



Fig. 14.



Fig. 15.



Fig. 16.



Fig. 17.



Fig. 18.

Legende zu Tafel I und II.

Hydroxysulfate des Cadmiums.

- Fig. 2. Hydroxysulfat III aus 0,5-n.  $\text{CdSO}_4$ -Lösung mit  $\text{NH}_3$  gefällt (Vergr. 270).  
Fig. 3. Hydroxysulfat II durch Umsetzung von 10 Tage gealtertem  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  in 0,05-m.  $\text{CdSO}_4$  (Vergr. 220).  
Fig. 4. Dasselbe neben I durch Umsetzen von 1 Jahr gealtertem  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  in 0,05-m.  $\text{CdSO}_4$  (Vergr. 270).  
Fig. 5. Dasselbe durch Umwandlung von frischgefälltem  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  in 0,05-m.  $\text{CdSO}_4$  (Vergr. 65).  
Fig. 6. Dasselbe neben I durch Alterung einer Fällung von 0,25-m.  $\text{CdSO}_4$  mit 50%  $\text{NH}_3$  (Vergr. 52).  
Fig. 7. Dasselbe, wenig I, 60%  $\text{NH}_3$  (Vergr. 52).  
Fig. 8. Dasselbe, 80%  $\text{NH}_3$  (Vergr. 15).  
Fig. 9. Dasselbe, 100%  $\text{NH}_3$  (Vergr. 52).  
Fig. 10. Dasselbe durch Alterung einer Fällung von 0,05-m.  $\text{CdSO}_4$  mit 60% 0,1-n.  $\text{NaOH}$  während 2 Jahren (Vergr. 7,5).  
Fig. 11. Hydroxysulfat I, Fällung von 0,5-m.  $\text{CdSO}_4$  mit 20% 1-n.  $\text{NH}_3$  nach 1 Tag (Vergr. 270).  
Fig. 12. Dasselbe, Fällung von 0,8-m.  $\text{CdSO}_4$  mit wenig  $\text{NaOH}$  nach 6 Stunden (Vergr. 75).  
Fig. 13. Dasselbe,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  in 0,25-m.  $\text{CdSO}_4$  umgesetzt, 20°, auffallendes Licht (Vergr. 45).  
Fig. 14. Dasselbe, Umsetzung in 0,025-m.  $\text{CdSO}_4$ , 20° (Vergr. 150).  
Fig. 15. Dasselbe, 0,25-m.  $\text{CdSO}_4$  bei 100° mit 20%  $\text{NaOH}$  gefällt nach 3 Stunden (Vergr. 220).  
Fig. 16. Dasselbe, 0,05-m.  $\text{CdSO}_4$  bei 100° mit 25%  $\text{NaOH}$  gefällt nach 4 Stunden (Vergr. 150).  
Fig. 17. Dasselbe, 0,05-m.  $\text{CdSO}_4$  bei 50° mit 10%  $\text{NaOH}$  gefällt nach 40 Stunden (Vergr. 95).  
Fig. 18. Dasselbe, 0,05-m.  $\text{CdSO}_4$  mit 20%  $\text{NaOH}$  gefällt nach 6 Tagen bei 50° (Vergr. 95).

Auch diese Verbindung tritt in charakteristischen Ausbildungsformen auf, die interessante Abwandlungen zeigen. Im Gegensatz zu Hydroxysulfat II herrscht aber die „Aggregationsform“ vor, wie aus den Figg. 11—18, Tafel II, zu erkennen ist. Die Erscheinungen sind sehr ähnlich bei Bildung des I durch Fällung und Alterung oder Umsetzung von Hydroxyd.

Bei Zimmertemperatur entstehen in konzentrierteren Lösungen von Cadmiumsulfat Sphärolithe (Figg. 11 und 12). Bei etwas verdünnteren Lösungen treten radialstengelige Aggregate von derben Krystallnadeln auf (Figg. 6 und 13), und bei sehr starker Verdünnung bilden sich sehr feinnadelige strahlige Aggregationsformen (Figg. 4 und 14).

Die Bildung der Sphärolithe und faserigen Aggregationsformen ist wohl nicht durch die Anwesenheit von Störsubstanz bedingt, sondern eher eine Folge eines verminderten Krystallwachstumsvermögens. Bei rascher Stoffzufuhr entstehen deshalb nicht Einzelkrystalle; es bilden sich vielmehr an den schon vorhandenen Keimen neue, die

vom Zentrum aus strahlig auswachsen. Mit abnehmender Geschwindigkeit der Stoffzufuhr entsteht die oben erwähnte Reihe der Ausbildungsformen.

Bei erhöhter Temperatur entstehen bei grösseren Konzentrationen nicht mehr Sphärolithe, sondern radialfaserige Aggregationsformen (Fig. 15). Mit abnehmender Verdünnung werden die Aggregationen lockerer und die Einzelkrystalle grösser, zunächst stengelig (Fig. 16) und später blättrig (Fig. 17). Bei langer Alterung treten schliesslich Plättchen auf, die in geringer Zahl parallel verwachsen sind (Fig. 18). Formen, wie auf dieser Figur bei 50°, wurden bei entsprechenden Bedingungen auch bei 100° erhalten.

Die eben beschriebene Abwandlung der Form lässt sich auf eine Erhöhung der Krystallwachstumsgeschwindigkeit und auf ein damit verbundenes Zurücktreten der Keimbildung mit zunehmender Temperatur und sinkender Konzentration zurückführen.

Trotz sehr ähnlicher Zusammensetzung und Ausbildungsform bei möglichst störungsfreier Krystallisation (vgl. Figg. 9 und 18) zeigen demnach die beiden Hydroxysulfate ganz verschiedene Abwandlungsformen. Während, wie schon erwähnt, II zur Bildung von Somatoiden neigt, die sich in ähnlicher Weise abwandeln, wie dies von *K. Huber*<sup>1)</sup> für Aluminiumhydroxysulfit eingehend gezeigt wurde, neigt I zur Bildung radialer Aggregationsformen. Dass auch diese für bestimmte Verbindungen unter geeigneten Bildungsbedingungen charakteristisch sind, haben *V. Kohlschütter* und *Labanukrom*<sup>2)</sup> gezeigt. Aus dem hier besprochenen Beispiel ist ersichtlich, dass sich auch solche Aggregationsformen durch Änderung der äusseren Bedingungen in gesetzmässiger Weise abwandeln lassen.

Institut für anorg., analyt. und physik. Chemie  
der Universität Bern.

---

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Koll. Beih. 29, 80 (1929).