Zur elektrolytischen Bestimmung des Cadmiums.

Von

E. Rimbach.

Im Jahre 1879 ist von Beilstein und Jawein¹⁾ eine elektrolytische Bestimmungsmethode des Cadmiums angegeben worden, welche auf der Ausfällung dieses Metalls aus einer mit Cyankalium versetzten Lösung beruht. In dem Lehrbuch der Elektroanalyse von A. Classen²⁾, das augenblicklich die umfassendste Zusammenstellung aller vorgeschlagenen Verfahren bietet, findet sich auch diese Methode erwähnt, jedoch nicht weiter besprochen oder empfohlen: »es fehlen die Angaben der Versuchsbedingungen und die Fällung von circa 0,2 g Cadmium nimmt ungefähr 12 Stunden in Anspruch.« Trotzdem möchte ich, auf Grund vielfältiger Versuche, gerade auf dieses Verfahren als eine sehr sichere und leicht ausführbare Cadmiumbestimmung hinweisen.

Bekanntlich ist die elektrolytische Ausfällung des Cadmiums mit gewissen Schwierigkeiten verbunden; die hauptsächlichste derselben besteht darin, dass das Metall unter Umständen mehr oder weniger schwammig zur Abscheidung gelangt. Fast sämtliche in Vorschlag gebrachten Methoden leiden an diesem Uebelstande, ausgenommen sind nach meinen Beobachtungen nur die von Classen eingeführte Oxalathmethode³⁾, die von Vortmann herrührende Abscheidung als Amalgam⁴⁾ und das in Rede stehende Beilstein-Jawein'sche Cyankaliumverfahren. Die erstgenannte Methode bietet jedoch eine gewisse Unbequemlichkeit dadurch, dass die Abscheidung in heisser Lösung (circa 70°—75°) unter öfterem Ansäuern mit Oxalsäure vorgenommen werden muss, also immerhin eine Ueberwachung fordert, und ausserdem die fällbare Metallmenge nicht allzu gross ist (Maximum 0,15—0,16 g), die Fällung als Amalgam hat das Missliche, dass ein Ueberschuss von Quecksilber, etwa die sechsfache Menge, mit niederzuschlagen ist und eine etwaige Ungenauigkeit bei der Abscheidung dieser relativ grossen

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **12**, 759 (1879); diese Zeitschrift **18**, 590 (1879).

²⁾ Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 4. Auflage 1897, S. 177. Berlin, Springer.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **14**, 1628 (1881); **27**, 2060 (1894). a. a. O. S. 175. Vergl. auch diese Zeitschrift **21**, 256 (1882).

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **24**, 2749 (1891).

Metallmenge ganz auf das Cadmium fällt. Das Beilstein-Jaweinsche Verfahren hingegen fordert keine Aufmerksamkeit, die Menge des niederzuschlagenden Metalls kann, wie die später folgenden Versuchszahlen zeigen, recht ansehnlich sein, und die Versuchsbedingungen sind die denkbar einfachsten. Der einzige ihm anhaftende Uebelstand, dass die Dauer der Elektrolyse eine etwas längere ist, wird in sehr zahlreichen Fällen, wo die Elektrolyse über Nacht vor sich gehen kann, kaum in die Wagschale fallen.

Nach meinen Versuchen führt man die betreffende Bestimmung nun am besten so aus, dass die auf 150—200 *cc* verdünnte, eventuell neutralisirte Cadmiumlösung (Chlorid oder Sulfat) nach Zusatz von »reinem« 98 procentigem Cyankalium im Ueberschuss, circa 3 *g*, bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strom von 0,02—0,04 Amp. ND₁₀₀ (Stromdichte auf je 100 *qcm* Kathodenfläche) und einer Elektrodenspannung von 3,0—3,3 Volt eine Nacht hindurch, also 12—16 Stunden, elektrolytisch wird. Das Metall schlägt sich absolut festhaftend und silberweiss nieder, Auswaschen und Trocknen erfolgt nach Stromunterbrechung in gewöhnlicher Weise. Eine Prüfung der überstehenden Flüssigkeit vermittelst Schwefelwasserstoffs auf vollständige Ausscheidung ist direct schwer ausführbar, da die Cyankaliumlösung sich während der Elektrolyse bräunt, sie erscheint jedoch auch unnöthig, weil bei Innehaltung der gegebenen Bedingungen alles Metall sicher gefällt ist. Als Belege für die nach diesem Verfahren zu erzielende Genauigkeit folgen beispielsweise einige der zahlreichen von mir ausgeführten Bestimmungen.

Verwendete Substanz	Eingewogen <i>g</i>	Vorhanden Cd	Gefunden Cd	in Procenten des Werthes
Cd Cl ₂ . K Cl . H ₂ O	0,8081	0,3287 <i>g</i>	0,3300 <i>g</i>	100,40
« «	0,8709	0,3542 «	0,3536 «	99,83
« «	0,9818	0,3993 «	0,3987 «	99,85
« «	1,0876	0,4423 «	0,4412 «	99,76
Cd Cl ₂ . NH ₄ Cl	0,5228	0,2474 «	0,2476 «	100,08
« «	0,5331	0,2523 «	0,2530 «	100,28
« «	0,5631	0,2665 «	0,2680 «	100,55
Cd Cl ₂ . 4 K Cl	0,9255	0,2154 «	0,2150 «	99,82
Cd Cl ₂ . 4 NH ₄ Cl	0,6858	0,1923 «	0,1922 «	99,98

Die Differenzen liegen, in Anbetracht des üblichen Wägevorgangs, zum Theil fast innerhalb der Wägefehler.

Gelegentlich einer Prüfung verschiedener durch Rüdorff unter Anwendung von Meidinger-Elementen vorgeschlagener elektrolytischer Methoden auf ihre Brauchbarkeit hat nun Thomälen¹⁾ auch die Fällung von Cadmium aus Cyankaliumlösung mit Hilfe einer Meidingerbatterie durchgeprobt. Er gelangte zu keinem günstigen Resultate. Selbst bei Anwendung von 6 Elementen konnte er das Cadmium nicht vollständig ausfällen und wenn nicht die »richtige« Menge Cyankalium hinzugesetzt war, so schied sich das Metall stark schwammig ab. — Diese Beobachtungen entsprechen nun meinen Erfahrungen durchaus nicht. Bei zahlreichen meiner nach obiger Vorschrift ausgeführten Cadmiumbestimmungen habe ich nämlich aus rein äusserlichen Gründen den Accumulatorstrom durch den einer Meidingerbatterie von 3—5 Elementen ersetzt, und zwar stets mit dem allerbesten Erfolg. Es wurden auf diese Weise über 60 Analysen erledigt; in keinem einzigen Falle konnte auch nur eine Andeutung von schwammiger Ausscheidung beobachtet werden. Die Versuche Thomälen's sind allerdings mit Cadmiumsulfat angestellt, während bei meinen Analysen das Cadmium als Chlorid vorhanden war. Ergänzungsweise folgen deswegen hier noch einige vermittelst der Meidingerbatterie ausgeführte Bestimmungen aus Sulfatlösungen.

Man ging hierbei von einer zu anderen Zwecken hergestellten Normalcadmiumsulfatlösung aus, deren Gehalt noch durch directe Wägung des gelinde geglühten Verdampfungsrückstandes controlirt wurde.

	Verwendete Lösung <i>g</i>	$d \frac{180}{40}$ d. Lösung	Entspricht Lösung <i>cc</i>	Glührückstand <i>g</i>	Gefunden im Liter		Im Mittel Cd im Liter
					Cd SO ₄ <i>g</i>	Cd <i>g</i>	
1)	10,1441	1,0968	9,249	0,9617	103,98	55,96	} 55,98
2)	15,6738	—	14,290	1,4890	104,19	56,08	
3)	9,0841	—	8,282	0,8601	103,85	55,89	

Die Lösung wurde zur elektrolytischen Bestimmung auf $\frac{1}{10}$ verdünnt.

	I	II	III	IV	Mittlerer Cd-Gehalt der Lösung im Liter
Verwendet Lsg.	50 cc	75 cc	75 cc	100 cc	
Gef. Cadmium <i>g</i>	0,2798	0,4184	0,4190	0,5596	} elektrolytisch 5,589; aus dem Glührückstand 5,598
Gef. Cadmium im Liter <i>g</i>	5,596	5,579	5,586	5,596	

¹⁾ Chemiker-Zeitung 1894, S. 1354; diese Zeitschrift 36, 500; Classen a. a. O., S. 53, 59.

Da die Fehler der directen Wägung des Glührückstandes wegen zurückgehaltener Feuchtigkeit und kleiner Verunreinigungen der Substanz voraussichtlich positives Vorzeichen tragen, so wird der elektrolytische Befund dem wirklichen Cadmiumgehalt vielleicht noch mehr entsprechen.

Wie schon erwähnt, variirte die Anzahl der Elemente von 3—5; bei 2 Elementen erreicht die elektromotorische Kraft der Batterie nicht die Zersetzungsspannung, über 5 wird meist die Stromintensität zu gross. Bequem lässt sich übrigens bei diesem Verfahren auf empirischem Wege ganz ohne Strommessung, das Vorhandensein der richtigen Stromstärke controliren, beziehungsweise die zu wählende Anzahl der Elemente feststellen. Nach Beendigung der Elektrolyse muss nämlich die über dem ausgefällten Metall stehende cyankaliumhaltige Flüssigkeit in Folge der Bildung von Zersetzungsproducten eine dunkelgelbe bis braune Färbung angenommen haben; ist die Flüssigkeit farblos oder nur schwach gelblich gefärbt, so war die Stromintensität zu gering und die Vollständigkeit der Abscheidung des Metalls bleibt wenigstens zweifelhaft. Zu grosse Stromdichte, die allerdings bei 5 Elementen wohl kaum auftreten wird, bewirkt wiederum tiefere Zersetzung des Cyankaliums und es finden sich dann unter Umständen auf dem gefällten Metall schwarze, festhaftende Abscheidungen, die, da ihre Entfernung durch Abreiben mit Alkohol nicht vollständig gelingt, das Resultat um ein Geringes beeinflussen können¹⁾. — Selbstverständlich ist der Zweck dieser Ausführungen nicht etwa eine einseitige allgemeine Empfehlung der Meidinger-elemente gegenüber dem Accumulatorenstrom, — die den ersteren anhaftenden Uebelstände sind genugsam discutirt und bekannt —; es sollte nur darauf hingewiesen werden, dass, entgegengesetzt den Annahmen Thomälen's, für den vorliegenden Specialfall der Cadmiumbestimmung auch dort, wo kein Accumulatorenstrom zur Verfügung steht, mit den bescheidenen Mitteln einer kleinen Batterie auf bequemste Weise sehr gute Resultate erzielt werden können.

Dass endlich die Beilstein-Jawein'sche Methode eine besondere Einübung durchaus nicht bedingt, zeigen noch einige von Herrn cand. chem.

¹⁾ Bei stärkerer Stromdichte wird auch, wie bereits Beilstein und Jawein hervorheben, das Platin der Kathode durch die cyankaliumhaltige Flüssigkeit etwas angegriffen. Bei den obigen schwachen Strömen ist jedoch die hierdurch verursachte Gewichtsabnahme der Schale nur gering, sie variirte bei meinen Versuchen durchschnittlich von 0 bis 0,2 mg; immerhin bedingt dieselbe die Nothwendigkeit einer jedesmaligen genauen Gewichtsbestimmung des Aufnahmegefässes vor dem Versuche.

Redlich ausgeführte Bestimmungen; derselbe arbeitete hierbei zum ersten Male nach diesem Verfahren.

Cd SO ₄ Lösung	Verwendet g	d_{40}^{180}	Entspricht cc	Gefunden Cd g	Vorhanden Cd g	Procente des Werthes	
$\frac{1}{2}$ normal	5,5030	1,0483	5,25	0,1472	0,1468	100,26	4 Meid. El.
$\frac{1}{4}$ <	14,2770	1,0237	13,95	0,1948	0,1951	99,87	<
$\frac{1}{16}$ <	26,2414	1,0059	26,09	0,0915	0,0912	100,33	<
$\frac{1}{8}$ <	—	—	100,00	0,7002	0,6991	100,15	Accumul.-Str.

Die Verdünnungen waren hergestellt aus der obigen Normal-Cadmiumlösung; als Cadmiumgehalt der letzteren wurde gesetzt 55,93 g im Liter, das Mittel der beiden früheren Versuchsreihen.

Durch Ueberführung in Doppelcyanide lassen sich ferner, worauf Edgar F. Smith und Lee K. Frankel¹⁾ seiner Zeit hingewiesen haben, eine Reihe von Metallen vermittelt Abänderung der Versuchsbedingungen elektrolytisch von einander scheiden. Insbesondere fällt nach diesen Autoren aus einer cyankaliumhaltigen Lösung von Kupfer und Cadmium das erstere erst dann aus, wenn alles Cyankalium zersetzt ist. Gelegentlich einer Reihe von Analysen, angestellt an Aluminium-Cadmium-Zinnlegirungen, welche als Verunreinigungen wechselnde geringere Mengen Kupfer führten, konnte ich mich von der Brauchbarkeit auch dieses Verfahrens vollauf überzeugen. Als Belege hierfür folgen einige Versuche mit reinen Salzen; die Stromdichte betrug auch hier 0,02—0,04 Amp. ND_{10,0}, der Cyankaliumzusatz war auf 5 g gesteigert.

	Angewendet		Vorhanden		Gefunden
	Cd Cl ₂ · K Cl	Cu SO ₄ · 5 H ₂ O	Cd	Cu	Cd
	g	g	g	g	g
1)	0,3554	0,5891	0,1544	0,1500	0,1550
2)	0,4696	0,5891	0,2042	0,1500	0,2020
3)	0,4944	0,5891	0,2151	0,1500	0,2148

Die Lösung des Metallniederschlags in einigen Tropfen Salpetersäure blieb nach dem Uebersättigen mit Ammoniak stets absolut farblos.

Bei den Analysen von Legirungen hat man nun Cadmium und Kupfer meist als Nitrate in Lösung; will man das für technische Analysen

¹⁾ American chemical Journal **11**, 264, 352. — Journal of analyt. Chem. **3**, 254, 385. Vergl. diese Zeitschrift **29**, 680 (1890).

oft lästige Abdampfen mit Salzsäure oder Schwefelsäure vermeiden und versetzt die zu elektrolysirende salpetersäurehaltige Flüssigkeit direct nach Abstumpfung durch Natronlauge mit Cyankalium, so genügt alsdann, wie meine Versuche ergaben, ein so schwacher Strom durchaus nicht mehr. Selbst bei einer Stromdichte von 0,1 Amp. und 10ständiger Dauer der Elektrolyse liessen die vorhandenen Nitrate das Cadmium nur zum Theil ausfallen; steigert man jedoch die Intensität bedeutend, auf circa 0,4 Amp. ND_{100} , so erhält man bei circa 8—10 stündiger Dauer des Stromdurchgangs auch in diesem Falle vollständige Abscheidung. Jeder der nachstehenden Lösungen waren auf circa 150 cc Flüssigkeit 5 g Cyankalium und 3 g salpetersaures Natron zugesetzt.

Angewendet		Vorhanden		Gefunden
$CdCl_2 \cdot KCl$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Cd	Cu	Cd
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
0,5410	0,5891	0,2354	0,1500	0,2378
0,4514	0,5891	0,1964	0,1500	0,1984

$$ND_{100} = 0,4 \text{ Amp.}$$

Auch hier war das Cadmium kupferfrei; es zeigte sich jedoch bei dem stärkeren Strom der oben bereits hervorgehobene Uebelstand, dass geringe Mengen von Zersetzungsproducten des Cyankaliums dem Metallniederschlag anhaften und sein Gewicht um ein Geringes vermehren. Für absolut genaue Bestimmungen wird man daher besser die Salpetersäure durch Abdampfen mit Salzsäure vertreiben und die Elektrolyse unter Verwendung des schwächeren Stromes sich vollziehen lassen.

Eine bequeme Trennung des Cadmiums vom Magnesium, falls letzteres nicht in zu grosser Menge in Lösung ist, lässt sich endlich bei der Elektrolyse in cyankaliumhaltiger Lösung, wie ich gelegentlich fand, einfach dadurch bewerkstelligen, dass man vermöge zugesetzten Chlorammoniums die Fällung des Magnesiums hintanhält.

Zusätze	$CdCl_2 \cdot 4NH_4Cl$ (27,86 % Cd)		$2CdCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot 12H_2O$	
	$MgCl_2$ 0,2 g; NH_4Cl 0,6 g; 150 cc H_2O		NH_4Cl 0,5 g; 150 cc H_2O	
	I	II	III	IV
Angew. Salz	0,5027 g	1,054 g	0,6871 g	0,6749 g
Vorhanden Cd	0,1401 <	0,2802 <	0,2270 <	0,2230 <
Gefunden Cd	0,1392 <	0,2801 <	0,2300 <	0,2270 <

$$ND_{100} = 0,02—0,05 \text{ Amp. Dauer 14 Stunden.}$$

Magnesia war in dem gefällten Metall nicht nachweisbar; der gleichmässig etwas zu hohe Cadmiumbefund in III und IV erklärt sich daraus, dass das angewandte, leicht verwitternde Doppelsalz, wie gleichzeitige Chlorbestimmungen ergaben, bereits einen geringfügigen Wasserverlust erlitten hatte. Dies bequeme Trennungsverfahren bewährte sich dann auch bei weiteren Bestimmungen (12) recht gut.

Berlin, II. chemisches Institut der Universität.

Ueber den Nachweis und die quantitative Bestimmung der schwefligen und unterschwefligen Säure.

Von

W. Autenrieth und A. Windaus.

Obleich der anorganische Theil der analytischen Chemie vielleicht der am Besten ausgearbeitete Abschnitt der experimentellen Chemie ist, so dürfte doch die Auffindung neuer eindeutiger Reactionen und einfacher Methoden zur quantitativen Bestimmung von wichtigen Stoffen einiges Interesse beanspruchen und auch von einer gewissen praktischen Bedeutung sein. Zu den Substanzen, die man nicht so leicht mit aller Sicherheit nachweisen und bestimmen kann, falls sie neben einander vorhanden sind, gehören ohne Zweifel die bekannteren Sauerstoffsäuren des Schwefels, die schweflige Säure, die unterschweflige Säure und die Schwefelsäure. Der eine von uns ¹⁾ hat sich seinerzeit bei der Abfassung seines Leitfadens für die qualitative Analyse in der Litteratur vergeblich nach einer Methode umgesehen, nach welcher man geringe Mengen von schwefliger Säure neben unterschwefliger Säure — Thioschwefelsäure — sicher nachweisen kann. Derartige Untersuchungen können aber von einem gewissen praktischen Werthe sein; sie kommen zum Beispiel in Betracht bei der Analyse von Schwefelleber, »Sodarückständen« und dem Verbrennungsrückstande des Schiesspulvers. Wie in allen Fällen, wo es sich um analytische Reactionen handelt, ist es auch hierbei besonders wünschenswerth, solche Methoden kennen zu lernen, die unter allen Umständen sicher zum Ziele führen, eindeutig sind und die man auch dem angehenden Analytiker an die Hand geben kann.

¹⁾ W. Autenrieth. Qualitative chemische Analyse. Akad. Verlagsbuchhandlung von J. C. B. Mohr, Freiburg 1897.