Die quantitative Bestimmung des Cadmiums.

Von

EDMUND H. MILLER und ROBERT W. PAGE.¹

Die in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilte Untersuchung wurde veranlaßt durch die Schwierigkeiten, denen wir begegneten, als wir vor der Analyse einer Anzahl von Cadmiumferrocyanidfällungen verschiedene Versuche zur quantitativen Bestimmung des Cadmiums anstellten. Verglichen wurden: die elektrolytische, die Karbonat- und die Phosphatmethode. Die Versuche wurden ausgeführt mit einer von Verunreinigungen freien Lösung von Cadmiumchlorid, welche nach sorgfältigem Durchmischen in einer Anzahl gut verschlossener Flaschen aufbewahrt wurde, um Verdunstung zu verhindern.

Die elektrolytische Bestimmungsmethode.

Wir benutzten das Cyanidverfahren² unter den folgenden Versuchsbedingungen: 30 ccm der Cadmiumchloridlösung wurden auf 150 ccm verdünnt und mit 1 g Kaliumcyanid versetzt, so daß ein geringer Überschufs des letzteren über die zur Wiederauflösung des zuerst gebildeten Cadmiumcyanids erforderliche Menge vorhanden war. Diese Lösung wurde mit 0.10—0.15 Amp. ca. 16 Stunden elektrolysiert. Die Kathode bestand aus einem Platincylinder von 90 qcm Oberfläche; die Anode bildete eine dicke Platinspirale. Bei allen Versuchen war die Abscheidung des Cadmiums vollständig; der Elektrolyt war farblos und das abgeschiedene Metall war glänzend und kohärent. Die Resultate der Analysen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² RIBAN, *Analyse Chimique Quantitative par Electrolyse* (1899).

RIMBACH, *Zeitschr. analyt. Chem.* **37** (1898), 284.

Tabelle I.

Nr.	Angew. Menge der Lösung ccm	Zusatz von KCN g	Strom- stärke: Ampère	Zeitdauer der Elektrolyse: Stunden	Vol. der Flüssig- keit ccm	Gefunden Cadmium g
1	30	1	0.15	16	160	0.2088
2	30	1	0.15	16	160	0.2088
3	30	1	0.15	16	160	0.2090
4	30	1	0.10—0.15	16	160	0.2089
5	30	1	0.10—0.15	16	160	0.2086
6	30	1	0.10—0.15	16	160	0.2088

Der Mittelwert für das gefundene Cadmium — zusammenfallend mit drei Einzelbestimmungen — betrug 0.2088 g.

Es zeigte sich, daß ein großer Überschufs von Kaliumcyanid vermieden werden muß und ebenso die Gegenwart anderer Salze. Wenn man das Cadmium als Sulfid abscheidet und dieses in Salzsäure löst, so muß man den Überschufs derselben durch Erhitzen vertreiben; man darf aber nicht mit Natriumkarbonat neutralisieren, weil das entstehende Natriumchlorid die elektrolytische Abscheidung stört. Bei Anwendung von 3 g Kaliumcyanid wurden — unter sonst gleichen Versuchsbedingungen — Resultate erhalten, die zu niedrig und auch ungleichförmig waren.

Die Karbonatmethode.

Dieses Verfahren wurde lediglich zur Kontrolle der elektrolytischen Methode benutzt, bevor wir zur Bestimmung des Cadmiums als Phosphat schritten. Die Cadmiumchloridlösung wurde durch einen geringen Überschufs von Natriumkarbonat gefällt und gekocht. Der Niederschlag wurde solange ausgewaschen, bis bei der Prüfung mit Phenolphthalein Alkali nicht mehr nachweisbar war. Sodann wurde er getrocknet, vom Filter abgerieben, geglüht und als Cadmiumoxyd gewogen. Die Resultate — bezogen auf Cadmium — waren: 0.2098; 0.2106; 0.2087. Sie sind ziemlich zufriedenstellend, wenn man die Schwierigkeiten der Methode bedenkt, und bestätigen die Genauigkeit der elektrolytischen Bestimmung. Demnach wurde der Gehalt der benutzten Lösung zu 0.2088 g Cadmium für 30 ccm angenommen; diese Zahl wird im folgenden durchweg benutzt werden.

Die Phosphatmethode.

DREWSON¹ ist, soweit bekannt, der einzige Forscher, der für das Ammoniumcadmiumphosphat einen Gehalt von $1\frac{1}{4}$ Mol. Krystallwasser angiebt. Es schien deswegen ratsam, vor der Untersuchung dieser Bestimmungsmethode zunächst diese Feststellung durch Versuche zu prüfen, um dann das Cadmium sowohl als Ammoniumdoppelposphat wie auch als Pyrophosphat zur Wägung bringen zu können. Dementsprechend wurden acht Bestimmungen ausgeführt, aus deren Resultaten hervorgeht, daß auch hier das Doppelsalz eine Molekel Wasser enthält, ebenso wie die Ammondoppelposphate von Mangan und Kobalt.² Diese Versuche wurden folgendermaßen angestellt: Die Niederschläge, welche entweder durch Phosphorsalz oder durch Diammoniumphosphat erzeugt waren, wurden bei 100—103° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Wir fanden, daß das Gewicht praktisch bis 110° C. konstant blieb, oberhalb dieser Temperatur aber sich schnell verminderte, so daß es nicht ratsam erscheint, beim Trocknen höher als auf 105° C. zu erhitzen. Nachdem das Gewicht der Niederschläge bei 100—103° C. festgestellt war, glühten wir dieselben und brachten sie dann als Pyrophosphat zur Wägung: aus den beiden Gewichten wurde sodann das Molekulargewicht von $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ berechnet. Die Ergebnisse lagen alle zwischen 242.64 und 244.4, während sich für $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ der Wert 243.85 berechnet; als Mittelwert wurde gefunden 243.79, entsprechend 1.016 Molekeln Wasser.

Die einzige Mitteilung über die quantitative Bestimmung des Cadmiums als Phosphat findet sich in einer neueren Abhandlung von AUSTIN;³ sie schließt folgendermaßen: „Cadmium kann mit Genauigkeit als Pyrophosphat bestimmt werden, wenn man die Fällung der fast neutralen Cadmiumsalzlösung mit Phosphorsalz in Gegenwart passender Mengen von Ammonchlorid (10 g auf 100 ccm) vornimmt und die Flüssigkeit vor dem Filtrieren einige Stunden stehen läßt. Auf diese Weise wird das ganze Cadmium aus der Lösung als ein schön krystallnischer Niederschlag von Ammoniumcadmiumphosphat von der theoretischen Zusammensetzung abgeschieden. Die angegebenen Versuchsbedingungen müssen jedoch

¹ Gmelin-Kraut, Handbuch. 6. Aufl. III. S. 74.

² Dakin, Zeitschr. analyt. Chem., Dezember 1900.

³ Amer. Journ. Sc. (Sill.) 158 (1899), 214 und Z. anorg. Chem. 22 (1899), 207.

sorgfältig eingehalten werden; es darf weder freie Säure noch freies Ammoniak vorhanden sein und die Menge des Ammonchlorids darf nicht über die angegebene erforderliche Quantität hinausgehen.“

Es wurde eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt unter möglichstem Anschluß an die AUSTIN'sche Vorschrift: Die Resultate waren stets zu niedrig und bei der Prüfung des Filtrates mit Schwefelwasserstoff fiel immer ein schwerer Niederschlag von Cadmiumsulfid aus (vgl. die Tabelle II. S. 238).

In der von AUSTIN angegebenen Richtung wurden nun keine weiteren Versuche angestellt; es erschien mehr Erfolg zu versprechen, die von DAKIN für die Fällung von Zink als Ammondoppelposphat angegebenen Versuchsbedingungen für die Bestimmung des Cadmiums umzugestalten. Die wichtigsten Unterschiede bestehen in der Anwendung von Ammonphosphat an Stelle von Phosphorsalz und in dem Fehlen von Ammonchlorid, dessen Gegenwart bei der Fällung von Zink oder Cadmium von AUSTIN für durchaus notwendig gehalten wurde.

Die folgende Versuchsreihe (Nr. 9—12 der Tabelle II) wurde genau unter den von DAKIN angegebenen Bedingungen ausgeführt. Die Cadmiumchloridlösung wurde auf 150 ccm verdünnt, mit 0.5 ccm Salzsäure versetzt und dann beinahe mit Ammoniak neutralisiert. Hierauf wurde sie auf dem Wasserbade erhitzt, mit 35 ccm (2.6 g) einer Ammonphosphatlösung versetzt und noch weitere 15 Minuten erhitzt. Die Phosphatlösung, die genau nach DAKIN'S Vorschrift hergestellt war, enthielt 80% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und 20% $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$. Nach dem Erhitzen blieben die Niederschläge eine Nacht bis zum Filtrieren stehen; sie waren zuerst flockig, wurden dann beim Erwärmen z. T. krystallinisch und nach längerem Stehen bestanden sie völlig aus größeren blättchenförmigen Krystallen mit Perlglanz, die sich schnell absetzten und leicht auswaschen ließen. Sie wurden im Goochtiiegel über Asbest abgesaugt, zuerst mit einer 1%igen Lösung des Fällungsmittels, sodann mit 60%igem Alkohol ausgewaschen, getrocknet und — zuerst mit kleiner Flamme — zu Pyrophosphat verglüht und gewogen.

Da von DAKIN benutzte Asbest etwas in Ammonphosphat löslich war, bestimmte er das Gewicht des Goochtiegels nach dem Wägen des Niederschlages, nachdem er den letzteren mit Salpetersäure herausgelöst hatte. In der Tabelle sind die durch direkte und durch Differenzwägung erhaltenen Resultate angegeben. Die letzteren, bei denen also der Niederschlag aus dem Tiegel heraus-

gelöst wurde — sind sämtlich zu hoch; die ersteren sind etwas zu niedrig. Hierdurch wurden wir veranlaßt, die Löslichkeit des Asbestes in Salpetersäure und in Ammonphosphatlösung zu prüfen; mit beiden Lösungsmitteln konnte immer ein Verlust konstatiert werden, auch dann, als der Asbest zuerst mit kochender Salpetersäure behandelt worden war und sodann zwei Wochen lang in Salpetersäure bezw. in einer starken Ammonphosphatlösung gestanden hatte. Durch dies Verhalten werden die bei Aufwendung des Asbestfilters auftretenden Verluste erklärt.

Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei denen die Niederschläge auf gewogenem Filter gesammelt wurden. Der Niederschlag eignet sich für dies Verfahren sehr gut, weil die Krystalle groß und leicht auswaschbar sind und keinerlei Tendenz zum „Kriechen“ oder Durchlaufen haben. Als Fällungsmittel benutzten wir eine reine Lösung von Diammoniumphosphat, die nach unserer Ansicht ihren Zweck besser erfüllt, als die von DAKIN benutzte Mischung, weil das Monoammoniumphosphat mit Cadmium keinen Niederschlag giebt. Man erhält diese Lösung leicht, wenn man zu dem käuflichen Reagenz solange Ammoniak hinzufügt, bis sich mit Phenolphthalein eine schwache Rötung zeigt.

Die Versuchsbedingungen für die Fällung waren die folgenden: Zu der auf 150 ccm verdünnten und kaum salzsauren Lösung wurden 35 ccm (2.9 g) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — also etwa das fünfzehnfache Gewicht des angewandten Cadmiums — hinzugefügt; die Mischung blieb über Nacht stehen. Bei den Versuchen Nr. 13 bis 16 (vgl. Tab. II) wurde das Fällungsmittel zu der heißen Lösung hinzugefügt und diese dann 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Dies Verfahren, durch welches ein schnellerer Übergang des Niederschlages in die krystallinische Form veranlaßt wird, ist jedoch nicht empfehlenswert, da die Gefahr vorhanden ist, daß dabei durch Ammonikverlust die Zusammensetzung des Niederschlages geändert wird. Am zweckmäßigsten führt man die Fällung in der Kälte aus (Nr. 17 bis 20) und läßt über Nacht stehen. Die bei den Versuchen 13 bis 20 erhaltenen Niederschläge wurden alle auf gewogenen Filtern (die mehrere Stunden bei 150° getrocknet waren) gesammelt, zuerst mit einer 1%igen Lösung von Diammoniumphosphat und dann mit 60%igem Alkohol ausgewaschen und nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei $100\text{--}103^\circ\text{C}$. gewogen. Bei den Versuchen 15, 16, 18 und 20 wurde der Niederschlag wieder in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung wurde eingedampft und der Rück-

Tabelle II.

Nr.	Angew. Cd in g	Gefundenes $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in g	Gefundenes $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ berechn. auf Cd in g	Fehler in g; bezogen auf Cd	Gefundenes $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in g	Gef. Cd; aus $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ be- rechnet in g	Fehler (bezogen auf Cd) in g	Angew. Menge NH_4Cl	Bei der Be- handlung mit H_2S gab das Filtrat	Bemerkungen
1	0.2088				0.3194	0.1800	-0.0288	15	schweren Nieder- schlag von CdS	Ausrn's Versuchsbedingungen
2	0.2088				0.3392	0.1911	-0.0177	15		" "
3	0.2088				0.3891	0.1911	-0.0177	15		" "
4	0.2088				0.3873	0.1901	-0.0187	15		" "
5	0.2088				0.3403	0.1918	-0.0170	15		" "
6	0.2088				0.3425	0.1930	-0.0158	15		" "
7	0.2088	0.4295	0.1982	-0.0106				15		"Modifik. der Ausrn'schen Methode
8	0.2088	0.4328	0.1997	-0.0091				15		" "
9	0.2088				0.3764 ¹	0.2121	+0.0033	1	Spur CdS	Dakin's Versuchsbedingungen
10	0.2088				0.3698 ²	0.2084	-0.0004			
11	0.2088				0.3758	0.2117	+0.0029	1	Spur CdS	" "
12	0.2088				0.3692	0.2080	-0.0008			
13	0.2088	0.4510	0.2082	-0.0006	0.3747	0.2111	+0.0028	1	—	" "
14	0.2088	0.4525	0.2088	—	0.3725	0.2099	+0.0011			" "
15	0.2088	0.4524	0.2088	—	0.3693	0.2081	-0.0007			" "
16	0.2088	0.4531	0.2091	+0.0003						
17	0.2088	0.4525	0.2088	—						
18	0.2088	0.4532	0.2091	+0.0003	0.3722	0.2097	+0.0009			
19	0.2088	0.4524	0.2088	—	0.3712	0.2092	+0.0004			
20	0.2088	0.4530	0.2091	+0.0003						

¹ Nach dem Auflösen des Niederschlages mit Salpetersäure wurde der Tiegel zurückgewogen.

² Der Niederschlag wurde direkt auf Asbest im Goochtiegel gewogen.

Gew. Filter; $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt

" " $\frac{1}{2}$ " "

" " $\frac{1}{2}$ " "

" " kalt gefällt "

" " " "

" " " "

stand wurde in einem Platintiegel zu $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ verglüht. Die Wägung als $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist jedoch vorzuziehen, weil sie weniger Zeit beansprucht und die Gefahr einer Reduktion und Verflüchtigung von Substanz vermieden wird.

Die Resultate aller dieser Versuche sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt.

Die folgende Versuchsreihe wurde ausgeführt, um den Einfluss von Ammoniumchlorid auf die Fällung des Cadmiums festzustellen, weil dieses Salz in wechselnden Mengen vorhanden sein kann. Die Versuchsbedingungen waren identisch mit denen der Versuche 17 bis 20 der vorstehenden Tabelle, nur enthielt jede Lösung 15 g Ammonchlorid. Die Resultate — bezogen auf Cadmium — waren: 0.2080 — 0.2082 — 0.2081 — 0.2083. Das Filtrat gab in allen Fällen bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff einen schwachen aber deutlichen Niederschlag von Cadmiumsulfid.

Hieraus geht hervor, daß Ammonchlorid in der angegebenen Quantität in geringem Maße lösend auf den Niederschlag einwirkt und deswegen bei großer Genauigkeit vermieden werden muß.

Sodann wurde der Einfluss des Erhitzens auf den Niederschlag untersucht; die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle III.

Nr.	Angew. Cd g	Gewicht des bei 100—103° getrock- neten Nieder- schlages g	Gew. d. gef. Cd (berechnet aus $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) g	Fehler (bezogen auf Cd) g	Bemerkungen
1	0.2088	0.4427	0.2044	−0.0044	Eine Stunde erhitzt; sogleich filtriert
2	0.2088	0.4382	0.2025	−0.0063	
3	0.2088	0.3965	0.1830	−0.0258	Auf d. Wasserbad erhitzt; blieb stehen
4	0.2088	0.3715	0.1715	−0.0373	
5	0.2088	0.3430	0.1583	−0.0505	Schwach gekocht
6	0.2088	0.3429	0.1583	−0.0505	
7	0.2088	0.3306	0.1526	−0.0562	Gekocht.
8	0.2088	0.3346	0.1544	−0.0544	

Aus dieser Tabelle geht deutlich hervor, daß es, wie bereits bemerkt, gefährlich ist, die Umwandlung des Niederschlages in die kristallinische Form durch Erhitzen zu beschleunigen. Bei den Versuchen 1 und 2 wurde der Niederschlag von $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

eine Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, bis er völlig krystallinisch geworden war; dann wurde er sogleich filtriert. Im übrigen waren die Versuchsbedingungen so wie bei Nr. 13—20 aus Tabelle II, wo genaue Resultate erhalten worden waren. Durch das Erhitzen wurden die physikalischen Eigenschaften der Niederschläge verändert; die Krystalle waren kleiner, ein Teil des Niederschlages blieb entschieden pulverig. Bei den Versuchen 3 und 4 wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade höher erhitzt, bis der Niederschlag krystallinisch war; sodann blieb die Fällung vor dem Filtrieren eine Nacht lang stehen. Hierbei trat ein größerer Teil des Niederschlages pulverförmig auf. — Bei den Versuchen 5 und 6 wurde gelinde gekocht; der Niederschlag bestand dann hauptsächlich aus dichten pulverförmigen Partikeln, vermischt mit einer geringen Quantität der groben blättchenförmigen Krystalle, die den in der Kälte gebildeten Krystallen ähnelten. — Stark gekocht wurden die Flüssigkeiten bei den Versuchen 7 und 8 und hier war der Niederschlag völlig pulverig und durchaus unähnlich dem in der Kälte erzeugten Präzipitat.

Diese Änderung im Aussehen deuten im Verein mit den zu niedrigen Resultaten mit Sicherheit auf einen Wechsel in der Zusammensetzung des Niederschlages hin. Während des Kochens wird auch eine nicht unbeträchtliche Menge Ammoniak abgegeben. Der sich in der Kälte bildende grob krystallinische und der durch Kochen entstehende pulverförmige Niederschlag wurden mit den folgenden Ergebnissen analysiert.

Theorie für $\text{Cd}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Gefunden für den	
		krystallinischen Niederschlag	pulverförmigen Niederschlag
NH_3	7.00	6.75	0.48
H_2O	11.09	10.83	1.47
P_2O_5	29.16	29.40	24.31
CdO	52.75	52.83	73.56
	100.00	99.81	99.82

Aus den Analysen geht hervor, daß das Cadmiumammoniumphosphat beim Kochen Wasser und Ammoniak verliert und wahrscheinlich in normales Cadmiumorthophosphat übergeht, wenn man das Kochen hinreichend lange fortsetzt. Gleichzeitig bestätigen diese Analysen die Krystallwasserbestimmung in dem krystallinischen Niederschlag.

Nach diesen Versuchen möchten wir die folgenden Punkte betonen:

1. Die elektrolytische Bestimmung des Cadmiums ist sehr genau und giebt zufriedenstellende Resultate, wenn man einen großen Überschufs an Kaliumcyanid vermeidet und wenn andere Salze nicht zugegen sind.

2. Die Karbonatmethode ist sehr mühsam und sehr wenig genau.

3. Cadmiumammoniumphosphat enthält ein Molekül Krystallwasser; es kann unzersetzt bei 100—103° C. getrocknet werden.

4. Die AUSTIN'sche Bestimmungsmethode für Cadmium ist wenig zufriedenstellend.

5. Asbestfilter sind zu vermeiden wegen ihrer teilweisen Löslichkeit in Ammonphosphat und in Salpetersäure.

6. Cadmium kann mit großer Genauigkeit bestimmt werden durch Ausfällung in der Kälte in neutraler Lösung mit einem großen Überschufs von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; der Niederschlag muß vor dem Filtrieren eine Nacht stehen. Er kann auf gewogenem Filter gesammelt und gewogen oder auch in Pyrophosphat übergeführt werden. Führt man die Fällung in siedender Lösung aus oder kocht man den Niederschlag, so ändert er seine Zusammensetzung und man erhält zu niedrige Resultate.

Diese Methode ist jedenfalls empfehlenswerter als die Karbonatfällung, und wenn sie auch nicht genauer ist als die elektrolytische Fällung, so hat sie doch vor letzterer den praktischen Vorzug, daß sie keine besonderen teuren Apparate erfordert.

Laboratorium für quantitative Analyse, Columbia University, Juni 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juni 1901.