

BEITRÄGE

ZUR KENNTNISS DES

CADMIUMS,

INSBESONDERE ZUR

QUANTITATIVEN BESTIMMUNG DESSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE.

EINER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

ZU

ZÜRICH

VORGELEGT

VON

O. FOLLENIUS,

ASSISTENT AM CHEMISCHEN LABORATORIUM ZU WIESBADEN.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1874.

BEITRÄGE

ZUR KENNTNISS DES

CADMIUMS,

INSBESONDERE ZUR

QUANTITATIVEN BESTIMMUNG DESSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE.

EINER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

ZU

ZÜRICH

VORGELEGT

VON

O. FOLLENIUS,

ASSISTENT AM CHEMISCHEN LABORATORIUM ZU WIESBADEN.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1874.

In der vorliegenden Arbeit stellte ich mir — aufgefordert von Herrn Geh. Hofrath Prof. Dr. Fresenius — die Aufgabe, die wenn auch zum Theil längst bekannten und angewandten Bestimmungsmethoden des Cadmiums einer genauen Revision zu unterwerfen und zugleich eine nähere Beschreibung von den in analytischer Beziehung wichtigsten Eigenschaften derjenigen Cadmiumverbindungen zu geben, welche bei der quantitativen Bestimmung dieses Metalls zur Anwendung kommen.

Dem Gebrauch des hiesigen Laboratoriums folgend, habe ich mich der älteren Aequivalentformeln ($H = 1$; $O = 8$) und Nomenclatur bedient und lege dieser Arbeit folgende Systematik zu Grunde:

- A. Bestimmung des Cadmiums als schwefelsaures Cadmiumoxyd.
- B. Bestimmung des Cadmiums als Cadmiumoxyd, erhalten durch Glühen von:
 - I. salpetersaurem Cadmiumoxyd,
 - II. Cadmiumoxydhydrat,
 - III. kohlsaurem Cadmiumoxyd.
- C. Bestimmung des Cadmiums als Schwefelcadmium.

Zu meinen Versuchen stellte ich mir zunächst eine schwefelsaure, salzsaure und salpetersaure Cadmiumlösung von bekanntem Gehalt dar und konnte somit alle Bestimmungen gleichartiger Cadmiumsalze in Theilen einer und derselben Lösung vornehmen. — Zur Herstellung dieser Lösungen wandte ich Cadmiumoxyd an, das durch wiederholtes Glühen von kohlsaurem Cadmiumoxyd und Auswaschen mit Wasser vollkommen rein erhalten wurde. Das Glühen des kohlsauren Cad-

miumoxyds geschah in der stärksten Hitze des Gebläsefeuers so lange, bis das Oxyd constantes Gewicht hatte. Das als Ausgangspunkt zur Darstellung des Oxyds verwandte Cadmiumcarbonat erhielt ich durch Fällen von reiner Cadmiumnitratlösung mit kohlensaurem Ammon, weil ich gefunden hatte, dass nur das aus Nitratlösung auf die eben beschriebene Art und Weise erhaltene kohlensaure Cadmiumoxyd sich durch Auswaschen vollkommen von dem anhaftenden Ammonsalz befreien lässt, was bei Anwendung anderer Cadmiumsalze nicht der Fall ist. (Vgl. kohlensaures Cadmiumoxyd Seite 23.)

Von diesem so rein erhaltenen Cadmiumoxyd wurden verschiedene Mengen genau abgewogen, in den betreffenden Säuren gelöst und jede Lösung auf 1000 CC. gebracht. In 50 CC. jeder Lösung wurde alsdann das Cadmium als schwefelsaures Cadmiumoxyd — da sich diese Bestimmungsmethode als einfachste und genaueste ergeben hat — bestimmt und so die jedesmal abgewogene Menge Cadmiumoxyd controlirt.

a. Cadmiumsulfatlösung. 4,9684 Grm. Cadmiumoxyd wurden in 300 CC. Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,19) gelöst und die Lösung auf 1 Liter mit Wasser verdünnt. In je 50 CC. dieser Lösung wurde das Sulfat nach der in A Seite 8 beschriebenen Methode bestimmt und dabei als Mittel von zwei Versuchen gefunden:

0,4036 Grm. Cadmiumsulfat = 0,2484 Grm. Cadmiumoxyd,
statt der abgewogenen Menge 0,24842. Differenz = 0,00002 Grm.

b. Cadmiumchloridlösung. 4,910 Grm. Cadmiumoxyd wurden in 60 CC. Salzsäure (spec. Gewicht 1,11) gelöst und die Lösung auf ein Liter verdünnt. 50 CC. dieser Lösung mit Schwefelsäure verdampft, lieferten im Mittel zweier Versuche:

0,3990 Grm. Cadmiumsulfat = 0,2455 Grm. Cadmiumoxyd.
Abgewogen wurden 0,2455 Grm., mithin Differenz = 0.

c. Cadmiumnitratlösung. 4,5889 Grm. Cadmiumoxyd wurden in einem geringen Ueberschuss verdünnter Salpetersäure gelöst, auf ein Liter verdünnt und je 50 CC. dieser Solution mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Das Resultat, als Mittel von zwei Versuchen, war:

0,3728 Grm. Cadmiumsulfat = 0,2294 statt 0,22944 Grm.
Cadmiumoxyd. Differenz = 0,00004 Grm.

Die Lösungen hatten beim Stellen auf die Marke eine Temperatur von ca. 15° C. und wurde diese Temperatur auch bei jedem Abmessen eines bestimmten Volums eingehalten.

A. Bestimmung des Cadmiums als schwefelsaures Cadmiumoxyd.

Löst man Cadmiummetall, Schwefelcadmium oder Cadmiumoxyd in Schwefelsäure oder dampft man die Verbindungen des Oxyds mit flüchtigen Säuren mit Schwefelsäure ein, so erhält man schwefelsaures Cadmiumoxyd. Da die Lösung des Metalls sowie des Schwefelmetalls selbst beim Erwärmen mit Schwefelsäure nur langsam von Statten geht, so ist es zur rascheren Oxydation zweckmässig, wiederholt geringe Mengen von Salpetersäure zuzusetzen und die Lösung — bei Anwendung von Schwefelcadmium — von ausgeschiedenem Schwefel zu filtriren.

Es sind bis jetzt zwei verschiedene Arten von Verbindungen des Cadmiumoxyds mit Schwefelsäure bekannt, nämlich das neutrale und ein basisches Sulfat; über letzteres hat man jedoch bis jetzt noch sehr mangelhafte Angaben. (Siehe Seite 7.)

Das neutrale Salz krystallisirt aus seinen Lösungen je nach Umständen mit verschiedenem Krystallwassergehalte aus; v. Hauer und Kühn haben die verschiedenen Formen des krystallisirten Salzes einer eingehenden Untersuchung unterworfen und sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

- 1) Fällt man $\frac{1}{3}$ einer Cadmiumsulfatlösung mit Kali, kocht nach Zufügen der noch übrigen $\frac{2}{3}$ der Lösung, so bildet sich ein nach der Formel $2(\text{CdO}, \text{SO}_3) + \text{HO}$ zusammengesetztes Salz.*)
- 2) Dampft man Cadmiumsulfatlösung mit Schwefelsäure — am besten so lange auf dem Wasserbad, bis keine Dämpfe mehr entweichen — zu einer concentrirten Lösung ein, oder setzt man zu einer kochenden concentrirten Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd freie Schwefelsäure, so scheiden sich warzenförmige Krystalle aus, die durch Absaugen der freien Schwefelsäure und Pressen zwischen Fliesspapier völlig rein erhalten werden. Dieselben enthalten 7,97 pCt. Wasser und entsprechen mithin der Formel: $\text{CdO}, \text{SO}_3 + \text{HO}$.**) Dieses Salz verwittert an der Luft nicht, verliert bei 100^0 C. sein Krystallwasser vollständig und verwandelt sich dabei in trocknes schwefelsaures Cadmiumoxyd.
- 3) Aus heissen Cadmiumsulfatlösungen scheidet sich ein Salz von der Zusammensetzung $2(\text{CdO}, \text{SO}_3) + 5\text{HO}$ aus in sechsseitigen Pyra-

*) Kühn, Jahresbericht der Chem. I pag. 436.

**) Kühn, Gmelin, Handbuch der Chem. 5. Aufl. Bd. III pag. 56.

miden mit abgestumpften Endecken, das bei 100⁰ C. sein Wasser fast vollständig verliert. (H. Rose.)*)

- 4) Das von Stromeyer**) analysirte Salz: $\text{CdO}, \text{SO}_3 + 4\text{HO}$, sowie das von Rammelsberg untersuchte: $\text{CdO}, \text{SO}_3 + 3\text{HO}$ ***) erhielt durch die Analysen von v. Hauer †) die Formel $3(\text{CdO}, \text{SO}_3) + 8\text{HO}$. Die Eigenthümlichkeit dieser Formel veranlasste mich zu einer Bestimmung des Wassergehalts des nach Vorschrift erhaltenen Salzes, jedoch fand ich ebenfalls 18,74 pCt. Wasser, welche Menge genau der angegebenen Formel entspricht. Diese Verbindung scheidet sich beim Eindampfen einer neutralen Cadmiumsulfatlösung bis zum Krystallisationspunkt und Erkaltenlassen — am Schönsten aus einer nicht zu concentrirten Lösung beim Stehen über Schwefelsäure — nach verhältnissmässig langer Zeit in geraden rechtwinkligen Säulen aus (v. Hauer); nach eigenen Untersuchungen gehören diese Krystalle dem rhombischen System an und haben die Formen: $\infty P + \infty \bar{P} \infty + \bar{P} \infty + P$.

Den Angaben Stromeyer's entgegen ist dieses Salz luftbeständig und verliert bei 100⁰ C. 11,78 — 11,84 pCt. = 3 Atome Wasser. In diesem Fall ist das in Rede stehende Sulfat undurchsichtig und verliert bei stärkerem Erhitzen alles Wasser ohne Verlust an Schwefelsäure. Die gesättigte wässerige Lösung dieses Cadmiumsulfats siedet bei 102⁰ C. (v. Hauer); das feste Salz hat das spec. Gewicht 3,05 (Giesecke). ††) — In Wasser ist das Sulfat leicht löslich (1 Thl. Wasser löst bei 23⁰ C. 0,59 Thle. wasserfreies Sulfat. v. Hauer); schwer löslich dagegen in Weingeist. Deshalb scheiden auch concentrirte wässrige Lösungen von schwefelsaurem Cadmiumoxyd bei Zusatz von 96 proc. Weingeist einen sehr krystallinischen Niederschlag aus. v. Hauer spricht in diesem Fall von der Ausscheidung einer dicken, öligen Flüssigkeit, die sich jedoch bald wieder kläre; ich konnte diese Erscheinung nicht wahrnehmen und mag dieselbe wohl auf Rechnung der noch nicht völlig gemischten Flüssigkeiten gesetzt werden, in welchem Falle dann natürlich die concentrirte Sulfatlösung in Folge ihres höheren spec. Gewichts — etwa öligtig aussehend — sich unten ablagern musste; damit stimmt

*) Pogg. Ann. der Chem. u. Phys. **85** pag. 305.

) Schweigger's Journ. **XXII pag. 362.

***) Pogg. Ann. d. Chem. u. Phys. **XCIV** pag. 507.

†) Journ. f. prakt. Chem. **72** pag. 372.

††) Jahresbericht der Chem. **13** pag. 1.

auch das Wiederklären beim Schütteln der Flüssigkeit überein. Die aus Cadmiumsulfatlösung durch Zusatz von Weingeist erhaltenen Krystalle haben nach Rammelsberg's Untersuchungen dieselbe Zusammensetzung, wie das aus wässriger Lösung krystallisirte Salz. — Schwacher Weingeist und Aether bringen in Cadmiumsulfatlösung keinerlei Veränderung hervor.

Das feste schwefelsaure Cadmiumoxyd ist in der Hitze sehr beständig; ein mehrstündiges Erhitzen desselben auf schwache Rothgluth hatte einen Verlust von 0,034 pCt. im Mittel zur Folge; doch möchte ich diese Gewichtsabnahme eher einem nicht ganz fehlerfreien Operiren, als einer partiellen Zersetzung des Sulfats zuschreiben. Durch weiteres Steigern der Temperatur wird das Salz zersetzt und färbt sich zunächst von ausgeschiedenem Cadmiumoxyd hellgelb, durchläuft dann verschiedene Nüancen bis braun und wird endlich bei anhaltendem Glühen über dem Gebläse dunkelschwarz. Der Uebergang von stark erhitztem, weissem, unzersetztem Sulfat zu dem durch ausgeschiedenes Cadmiumoxyd hellgelb gefärbten Produkt erfordert nur ganz geringe Temperaturerhöhung und ist mir aus diesem Grunde die Darstellung eines nach der Formel $2\text{CdO}, \text{SO}_3$ zusammengesetzten halb sauren Sulfats, wie es Stromeyer*) durch Erhitzen von neutralem schwefelsaurem Cadmiumoxyd erhalten hat, nie gelungen. Dass das beim Erhitzen sich bildende gelbe Produkt kein basisches Salz sein konnte, ergab sich beim Behandeln des Körpers mit Wasser; es ging nämlich in diesem Fall neutrales schwefelsaures Cadmiumoxyd in die wässrige Lösung über, während variable Mengen eines gelbbraunen Rückstandes von Cadmiumoxyd blieben; dem gelben Körper fehlte also, um eine chemische Verbindung zu sein, die ersten Erfordernisse — nämlich eine gewisse Beständigkeit und constante Zusammensetzung.

Cadmiumsulfat durch starke Glühhitze zu zerstören, erfordert bei geringen Mengen Substanz verhältnissmässig kurze Zeit, bei grösseren Massen dagegen ist ein mehrstündiges Glühen über dem Gebläse erforderlich. Das so dargestellte Cadmiumoxyd wird später nähere Beschreibung finden.

Glüht man schwefelsaures Cadmiumoxyd mit Chlorammonium oder den Chlorverbindungen der fixen Alkalien, so findet Wechselzersetzung zwischen beiden Salzen statt, es bildet sich Ammoniumsulfat resp. das

*) Graham-Otto: Lehrbuch der anorg. Chem. 4. Aufl. Bd. III pag. 203.

entsprechende Alkalisulfat und Chlorcadmium, das sich verflüchtigt und an den kälteren Stellen krystallinisch absetzt. Diese Umsetzung geht bei Anwendung von Chlorammonium in relativ kurzer Zeit, bei Anwesenheit von Chlornatrium dagegen erst bei hoher Temperatur und bedeutend langsamer vor sich.

In Rose-Finkener's Handbuch der analytischen Chemie (6. Aufl. II. Theil pag. 149) ist die Bestimmung des Cadmiums als schwefelsaures Cadmiumoxyd vorgeschlagen. Durch meine vergleichende Prüfung der verschiedenen Bestimmungsmethoden des Cadmiums ergab sich nun, dass wenn dieses Metallsulfat rein vorliegt, die Bestimmung als Sulfat jedem anderen Bestimmungsverfahren des Cadmiums durch Genauigkeit und Einfachheit der Ausführung vorzuziehen ist. In Nachstehendem gebe ich die Bedingungen an, welche bei dieser Methode zur Erhaltung guter Resultate erforderlich sind.

Die vollkommen reine Cadmiumsulfatlösung dampfe man in einer gewogenen Platinschale — zunächst auf dem Wasserbade — so lange ein, bis keine Dämpfe mehr entweichen. War freie Schwefelsäure zugegen, so scheiden sich während dieser Operation Krystalle von dem unter 2) Seite 5 beschriebenen Sulfat aus. Die freie Schwefelsäure wird nun vorsichtig auf dem Sandbad weggetrieben, bis das Salz vollkommen trocken erscheint. Das Verdampfen der freien Säure auf dem Sandbad führt man am besten aus, indem man die Schale mit einer überall gleich dicken Sandschicht bis fast zum Rande umgibt, dann anfangs mit grosser Flamme bis zum Beginnen des Verdampfens, von da ab aber nur mit kleiner Flamme weiter erhitzt. Auf diese Weise verdampft die Schwefelsäure ruhig und ohne Stossen und ist so die ganze Operation ohne den geringsten Substanzverlust möglich. Die trocken scheinende Masse schliesst gewöhnlich noch etwas Schwefelsäure ein, die durch Erhitzen über freiem Feuer weggetrieben werden muss. Man erhitze in diesem Fall so lange, bis sich eben keine weissen Dämpfe mehr entwickeln, lasse im Exsiccator erkalten und wäge. Durch diese erste Wägung erfährt man das Gewicht des Sulfats auf 0,5 — 1 Milligramm genau. — Das gewogene Salz wird alsdann nochmals mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure befeuchtet, diese — wie oben angegeben — wieder verjagt und, nach dem Erkalten der Schale im Exsiccator, zunächst die bei der ersten Wägung gefundenen Gewichte, sodann erst die Platinschale auf die Wage gebracht. Da es sich jetzt nur noch um eine kleine Verschiebung des Reiters handelt, so ist die Wägung in

einigen Augenblicken genau vollendet und ist man so jeder Befürchtung überhoben, dass das Salz während des Wägens Wasser anziehe. Es ist zwar die Neigung des wasserfreien schwefelsauren Cadmiumoxyds Wasser anzuziehen sehr gering, doch erheischt eine genaue Bestimmung unbedingt diese Vorsichtsmaassregel.

Auf die eben beschriebene Weise lassen sich alle Cadmiumverbindungen mit flüchtigen Säuren in Sulfate überführen. Sollte das betreffende Salz durch Chlorammonium verunreinigt sein, so muss diese Verbindung durch wiederholtes Eindampfen mit Schwefelsäure in Ammoniumsulfat übergeführt und dieses endlich weggeglüht werden. Auf diesem Weg gelingt es, dieses Ammonsalz in Sulfat vollständig überzuführen, und so dem nachtheiligen Einfluss, den Chlorammonium durch theilweise Bildung und Verflüchtigung von Chlorcadmium auf diese Bestimmungsmethode ausüben würde, entgegen zu wirken.

Zum Beleg für die Genauigkeit der eben beschriebenen Methode habe ich eine Anzahl Versuche ausgeführt und — wie nachstehende Tabelle zeigt — fast vollkommen übereinstimmende Resultate erhalten.

| No. | Angewandte Lösung. CC. | Schwefelsaures Cadmiumoxyd | | Differenz. Grm. |
|--------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------|--------------------|
| | | Gefunden Grm. | Berechnet Grm. | |
| a. Schwefelsaure Lösung. | | | | |
| 1 | 50 | 0,4036 | 0,4036 | 0 |
| 2 | " | 0,4036 | " | 0 |
| 3 | " | 0,4033 | " | 0,0003 — |
| 4 | " | 0,4038 | " | 0,0002 + |
| b. Salzsäure Lösung. | | | | |
| 5 | " | 0,3991 | 0,3991 | 0 |
| 6 | " | 0,3990 | " | 0,0001 — |
| 7 | " | 0,3995 | " | 0,0004 + |
| c. Salpetersaure Lösung. | | | | |
| 8 | " | 0,3720 | 0,3724 | 0,0004 — |
| 9 | " | 0,3723 | " | 0,0001 — |

Ich wandte, wie man ersieht, hierbei sowohl Lösungen von Cadmiumsulfat als auch von Cadmiumchlorid und Cadmiumnitrat an; die in beiden letzten

Farbe wieder hergestellt, während, wenn man anhaltend über dem Gebläse geglüht hat, das dadurch schwarzbraun gewordene Cadmiumoxyd auch beim Erkalten diese Farbe beibehält. Eine krystallinische Struktur dieser geglühten Masse konnte ich hierbei nicht wahrnehmen.

b) Glüht man schwefelsaures oder salpetersaures Cadmiumoxyd, so zersetzt sich das betreffende Salz und es bleibt völlig krystallinisches Cadmiumoxyd zurück (zur vollständigen Zerlegung des Sulfats ist ein langes Glühen über dem Gebläse erforderlich). Schon mit blossem Auge lässt sich die krystallinische Struktur dieses Oxyds erkennen; das Mikroskop zeigte mir Octaëder, die wenigstens bei dem aus dem Sulfat dargestellten Oxyd einigermaassen deutlich ausgebildet waren. Die Farbe dieser krystallinischen Masse ist bei auffallendem Licht schwarz, bei durchfallendem schwarzbraun.

Werther*) beschreibt ein schön krystallinisches Cadmiumoxyd, das er in den Rissen schadhafter Zink-Destillationsgefässe erhalten hatte. Dasselbe war von schwarzbrauner Farbe und an einigen Stellen deutlich in Octaëdern krystallisirt. Eine Messung derselben ergab, dass einzelne Octaëderflächen mit Leucitoctaëderflächen, andere mit Hexaëder- und Rhombendodecaëderflächen combinirt waren.

Sidot**) erhielt durch starkes Glühen von Cadmiumoxyd im Sauerstoffstrom ein tiefrothes, in Hexaëdern krystallisirtes Oxyd.

Das amorphe wie das krystallinische schwarzbraune Cadmiumoxyd sind in verdünnten Säuren schwerer als das rothbraune Oxyd, in concentrirten Säuren dagegen leicht löslich. Kohlensäure und Wasser werden von beiden lange nicht so leicht absorbirt, wie von dem rothbraunen, zuerst beschriebenen Oxyd und es verlangt mithin die Bildung von Cadmiumoxydhydrat resp. Cadmiumcarbonat durch Berührung mit Wasser bei Weitem mehr Zeit.

In Wasser, in den fixen Alkalien und in den Salzen der letzteren ist das Cadmiumoxyd völlig unlöslich. Bei längerer Digestion mit genannten Agentien geht dasselbe, früher oder später, je nachdem dieselbe in der Wärme oder Kälte, mit amorphem oder krystallinischem Cadmiumoxyd vorgenommen wird, in Cadmiumoxydhydrat über, das in den eben genannten Substanzen ebenfalls unlöslich ist. Ammoniak bringt diese Umsetzung ebenfalls zu Wege, löst aber das dabei gebildete Cadmiumoxydhydrat auf.

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 55 pag. 119.

**) Zeitschrift für Chem. 1869 pag. 606.

Ganz anders wie die fixen Alkalisalze wirken Ammonsalz-lösungen auf das Cadmiumoxyd ein. Dieselben werden, mit Ausnahme des Ammoniumcarbonats, in der Kälte wie Wärme in freies Ammoniak unter Bildung des entsprechenden Cadmiumoxydsalzes zerlegt. Das Cadmiumoxyd hat mithin derartig basische Eigenschaften, dass es nach längerer Digestion und bei Anwesenheit von überschüssigem Oxydhydrat das Ammon aus seinen Salzen vollständig verdrängt. In der Kälte geht diese Zersetzung ziemlich langsam, in der Wärme rasch von Statten.

Dampft man die klare, kalt bereitete Lösung von Cadmiumoxyd und Chlorammonium etwas ein und lässt erkalten, so scheiden sich krystallinische Schuppen von Chlorcadmium - Chlorammonium aus, die nach v. Hauer's Analysen*) von höchst variabler Zusammensetzung sind.

Wenn man Cadmiumoxyd durch Kochen in Chlorammoniumsolution löst, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung kleine Krystalle von Chlorcadmium - Chlorammonium aus, denen v. Hauer **) die Formel $CdCl + 2NH_4Cl$ gibt.

Das Cadmiumoxyd ist eines der am leichtesten reducirbaren Metalloxyde; mit der geringsten Spur einer organischen Substanz erhitzt, verwandelt es sich in Cadmiummetall, welches letztere bekanntlich sich schon bei verhältnissmässig sehr niedriger Temperatur verflüchtigt.

Das verdampfende Metall vereinigt sich, sowie es bei dieser hohen Temperatur mit Luft in Berührung kommt, sofort wieder mit Sauerstoff zu braunen Dämpfen von Cadmiumoxyd.

Es ist mithin bei Cadmiumbestimmungen, wenn dasselbe als Oxyd gewogen wird, die grösste Vorsicht dahin zu gebrauchen, dass während aller Operationen mit dem Oxyde, auch die geringste Spur organischer Substanz ausgeschlossen bleibt. Auch beim Glühen des Oxyds in Tiegeln in der Leuchtgasflamme findet man fast immer die Wände desselben theils mit Cadmium, theils mit Cadmiumoxyd überzogen. Es hat dies seinen Grund darin, dass reducirend wirkende Flammengase in den Tiegel eintreten, dort die Reduction des Oxyds zu Metall veranlassen, welches letztere sich dann verflüchtigt und an den kälteren Stellen des Tiegels als Metall, oder, wenn es auf seinem Weg bis dahin mit Sauer-

*) Journ. f. prakt. Chemie 64, pag. 477.

**) Ebendasselbst.

stoff hat zusammen kommen können, als braunes Oxyd absetzt. Es ist dies fast kaum zu vermeiden, da zur vollständigen Entfernung von Wasser und Kohlensäure eine sehr hohe Temperatur und mithin die Anwendung des Gebläses unbedingt erforderlich erscheint, bei Anwendung des letzteren aber ein Eintreten reducirender Flammengase in den Tiegel, d. h. die Berührung derselben mit dem glühenden Cadmiumoxyd nicht zu vermeiden ist.

Wenn man das Cadmiumoxyd unter Berücksichtigung der Vorsichtsmaassregeln glüht, dass keine reducirend wirkende Gase in directe Berührung mit demselben kommen können, etwa indem man die ganze Operation im trocknen Luftstrom in einer schwer schmelzbaren Glasröhre vornimmt, so bleibt das Oxyd bei einer Temperatur, so hoch wir sie mit einer Gebläseflamme erreichen können, — den oben beschriebenen Farbenwechsel ausgenommen — total unverändert; es schmilzt weder noch verflüchtigt es sich.

Nach den Versuchen von Sidot*) lässt sich dagegen das Cadmiumoxyd im Sauerstoffstrom sowohl schmelzen wie verflüchtigen. Der genannte Verfasser hat amorphes Oxyd in diesem Gasstrom in einer auf beiden Seiten mit Asbest verstopften Glasröhre geglüht, wodurch sich nach seinen Angaben Cadmiumoxyd verflüchtigte und auf dem kalten Asbest in Würfeln absetzte.

Auch Werther **) spricht in seiner Mittheilung über krystallisiertes Cadmiumoxyd von einem Produkt, welches das Aussehen hätte, als ob es sich aus geschmolzenem Oxyd beim Erstarren gebildet habe.

Beim Glühen des Cadmiumoxyds mit Chlorammonium oder Chlornatrium werden diese Chlormetalle unter Bildung von freiem Alkali und von Chlorcadmium zersetzt, welches letztere verflüchtigt wird und sich an den kälteren Stellen des dabei angewandten Apparates — bei grösseren Mengen in schönen, glänzenden Nadeln, bei kleineren dagegen als mikro-krystallinischer Beschlag — absetzt. Diese Umsetzung zwischen Oxyd und Chlormetall geht schon bei einer Temperatur vor sich, bei der noch lange nicht reines, von Wasser und Kohlensäure befreites Cadmiumoxyd erhalten werden kann.

Auch mit den Alkalisulfaten setzt sich das Cadmiumoxyd, — jedoch erst bei hoher Temperatur — in schwefelsaures Cadmiumoxyd und freies

*) Zeitschrift f. Chemie 1868, pag. 606.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 55, pag. 119.

Alkali um. Bei sehr starkem und anhaltendem Glühen im Luftstrom wird das Sulfat wieder in Oxyd und frei werdende Säure gespalten.

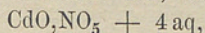
Auf dieses Verhalten des Cadmiumoxyds ist bei quantitativen Bestimmungen desselben die grösste Rücksicht zu nehmen, da man bei allen in Cadmiumsulfat oder Chloridlösungen erhaltenen Fällungen nie ein von Alkalisalzen freies Produkt erhält; diese den Niederschlägen anhaftenden Mengen von Salzen können alsdann, da sie erst durch wiederholtes Glühen des Oxyds und Ausziehen desselben mit Wasser sich entfernen lassen, sehr leicht zu Fehlerquellen bei den Bestimmungsmethoden des Cadmiums als Cadmiumoxyd werden.

Bei den quantitativen Bestimmungen des Cadmiums verwandeln wir in Cadmiumoxyd durch Glühen

- I. das salpetersaure Cadmiumoxyd,
- II. die Niederschläge, welche man mit Lösungen von freiem Alkali und solchen von Alkalicarbonaten in Cadmiumsalzlösungen erhält.

I. Bestimmung des Cadmiums als Cadmiumoxyd durch Glühen von salpetersaurem Cadmiumoxyd.

Metallisches Cadmium, Cadmiumoxyd und eine Anzahl Cadmiumverbindungen lösen sich in Salpetersäure zu Cadmiumnitrat. Dasselbe krystallisirt nach Angaben von Stromeyer und v. Hauer*) in strahlig vereinten Säulen und Nadeln aus, von der Formel



die an der Luft zerfliessen und bei 100° C. in ihrem Krystallwasser schmelzen. Wird das salpetersaure Cadmiumoxyd stärker erhitzt, so zersetzt es sich und es bleibt Cadmiumoxyd von der im vorigen Capitel beschriebenen Form und Farbe zurück.

Auf dieses Verhalten des salpetersauren Cadmiumoxyds gründete ich eine Bestimmungsmethode des Cadmiums, welche bei vorsichtigem Arbeiten vollkommen befriedigende Resultate liefert.

Ich habe in Folgendem die Bedingungen zusammengestellt, welche zur Erreichung guter Resultate erforderlich sind.

Man dampfe die Cadmiumnitratlösung in einer mit Deckel gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade so lange ein, bis keine Dämpfe mehr

*) Journ. f. prakt. Chem. 44, pag. 482.

weggehen. Das Salz schmilzt dabei — wie schon erwähnt — in seinem Krystallwasser und lässt sich deshalb auf dem Wasserbad nicht trocken erhalten. Man setze nun die Schale in ein Sandbad, umgebe sie behufs gleichmässiger Erwärmung mit einer überall gleich dicken Sandschicht bis fast zum Rand derselben und erhitze vorsichtig bei bedeckter Schale mit sehr kleiner Flamme. Es sind diese Versichtsmaassregeln unbedingt nöthig, da das in Rede stehende Salz sehr leicht spritzt.

Das Nitrat wird alsdann vorübergehend fest, schmilzt aber sofort wieder unter Zersetzung und Entwicklung von Untersalpetersäure, so dass man nach kurzer Zeit schwarzbraunes Cadmiumoxyd hat. Dasselbe glühe man noch — um sich zu überzeugen, dass alles Nitrat zerstört ist — etwas über freier Lampe und wägt.

Bei dieser Methode findet gewöhnlich ein kleiner Verlust durch Verspritzen des Salzes statt, doch beträgt derselbe in der Regel nicht mehr als 0,10—0,15 %.

Die von mir bei Ausführung dieser Methode erhaltenen Resultate, die ich hier näher beschreibe, beweisen hinlänglich die Brauchbarkeit derselben; es wurde hierbei die auf Seite 4 dieser Abhandlung unter C beschriebene Cadmiumnitratlösung angewandt.

Versuch I. 50 CC. der genannten Lösung lieferten nach dieser Methode statt der berechneten Menge von 0,2294 Grm. Cadmiumoxyd: 0,2291 Grm. Differenz — 0,0003 Grm. somit 99,87 Proc. —

Versuch II. In 50 CC. derselben Lösung wurden statt 0,2294 Grm. 0,2288 Grm. Cadmiumoxyd gefunden. Differenz — 0,0006 Grm. = 99,74 Proc. —

Versuch III. Aus 50 CC. der Nitratlösung wurden statt 0,2294 Grm. 0,2290 Grm. Cadmiumoxyd erhalten. Differenz — 0,0004 Grm. = 99,82 Proc. —

II. Bestimmung des Cadmiums als Cadmiumoxyd durch Glühen von Cadmiumoxydhydrat.

Kali- oder Natronlauge, sowie geringe Mengen von Ammon fallen aus den Lösungen der Cadmiumoxydsalze einen weissen Niederschlag, der in einem Ueberschuss der fixen Alkalilaugen bei Abwesenheit von Ammonsalzen unlöslich, in Ammonüberschuss aber leicht löslich ist. Aus dieser ammoniakalischen Lösung fallen Kali- oder Natronlauge beim Kochen den Niederschlag theilweise wieder aus.

Dieser weisse Niederschlag ist Cadmiumoxydhydrat von der Formel

$$\begin{array}{r}
 \text{CdO,HO.} \\
 \text{Cd O} = 64 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot 87,67 \\
 \text{HO} = 9 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot 12,33 \\
 \hline
 \text{Cd O,HO} = 73 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot 100,00.
 \end{array}$$

Schaffner*) hat zuerst Analysen über den Wassergehalt dieser Verbindung geliefert, indem er den aus verdünnten Cadmiumnitratlösungen durch Kalilauge gefällten Niederschlag untersuchte; er fand hierbei statt 12,33 Proc. Wasser — 12,54 und 12,83 Proc.

Ich habe, noch unbekannt mit dieser Arbeit, dieselbe Bestimmung ausgeführt und zu diesem Zweck ebenfalls Cadmiumnitratlösung mit Kalilauge gefällt. Der Niederschlag wurde so rasch wie möglich filtrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, in ein Luftbad gebracht und bei 100° C. unter fortwährendem Durchleiten von Luft getrocknet. Der Luftstrom wurde durch Kalilauge, Natronkalk, Chlorcalcium, Schwefelsäure und endlich durch eine lange Baumwollschicht geführt und dadurch von aller Kohlensäure, Wasserdampf und Staubtheilchen befreit.

In dem vollkommen trocknen Cadmiumoxydhydrat wurde nun in verschiedenen Proben durch Glühen in einem Luftstrom, der auf eben beschriebene Art und Weise gereinigt worden war, das Wasser aus dem Glühverlust bestimmt. Das Glühen wurde anfangs über gewöhnlicher Lampe, später über dem Gebläse so lange fortgesetzt, bis das Gewicht des im Luftstrom erkalteten Cadmiumoxyds vollständig constant blieb.

Versuch I. 0,3411 Grm. Cadmiumoxydhydrat gaben beim Glühen einen Gewichtsverlust von 0,0422 Grm. = 12,37 Proc. Wasser statt der berechneten 12,33 Proc. Differenz = 0,04 Proc.

Versuch II. 0,5141 Grm. Cadmiumoxydhydrat verloren beim Glühen 0,0637 Grm. = 12,39 Proc. Wasser. Differenz = 0,06 Proc.

Die geringen Mengen Kohlensäure, welche das zu diesen Versuchen angewandte Cadmiumoxydhydrat während des Filtrirens und Auswaschens anzog, alteriren die erhaltenen Resultate so unerheblich, dass mit voller Sicherheit für das Hydrat die Formel CdO,HO aufgestellt werden kann.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 51, pag. 173.

Das Cadmiumoxydhydrat fällt am Schönsten beim Kochen der ziemlich verdünnten Cadmiumlösung und Eingiessen der Kalilauge unter fortwährendem Umrühren in Form eines fein flockigen Niederschlages aus, setzt sich leicht zu Boden und kann mithin durch Decantation und darauf folgende Filtration von dem grössten Theil der Kalisalze befreit werden. Das Decantiren ist häufig und stets mit kochendem Wasser vorzunehmen, da der Niederschlag die Alkalisalze — weniger fest das freie Alkali — sehr lange zurückhält. — Führt man diese Operationen in der Kälte aus, so ist der Niederschlag viel voluminöser und lässt sich demnach auch viel schwieriger auswaschen und filtriren.

Bei der im Eingang zu diesem Kapitel B gegebenen Beschreibung des Cadmiumoxyds erwähnte ich unter Anderm auch dessen leichte Reducirbarkeit und die daraus sich herleitenden Fehler bei der Bestimmung des Oxyds. Sobald man nun bei irgend einer der vorstehend erwähnten Filtration Papierfilter zur Anwendung bringt, wird die organische Materie derselben mitunter sehr bedeutende Differenzen durch theilweise Reduction des Oxyds zu Metall und Verflüchtigung des letzteren zur Folge haben. Auch der Vorschlag, das Filter mit salpetersaurem Ammon zu tränken und dann nach dem Trocknen desselben zu verbrennen, führt nicht zu dem gewünschten Ziel. Ich wandte aus diesem Grunde bei meinen Cadmiumoxydbestimmungen zum Filtriren der Niederschläge Asbestfilter an, die in Verbindung mit einem Saugapparat und der von Dahlen*) beschriebenen Hebevorrichtung ganz erhebliche Vortheile gegenüber dem bisherigen Filtrationsverfahren gewährt. Es gestatten solche Asbestfilter nicht nur einen vollständigen Ausschluss aller organischen Materie, sondern sie erleichtern auch das Filtriren und Auswaschen der Niederschläge ganz bedeutend, machen diese Operationen gefahrloser und ermöglichen ein nach dem Trocknen erfolgreiches Glühen derselben ohne jeden Substanzverlust im Luftstrom. — Der zum Filtriren dienende Asbest muss vor seiner Anwendung mit Salzsäure zur Extraction des Eisens lange gekocht und mit Wasser ausgewaschen werden. — Als Exsiccator wandte ich, da die bisher gebräuchlichen für Asbestfilter zu klein sind, einen etwa 25 Ctm. hohen und 5 Ctm. dicken Glaszylinder an, der unten ungefähr 5 Ctm. hoch mit einem Gemisch von Natronkalk und Chlorcalcium angefüllt, — oben mit einer gut passenden, matt geschliffenen Glasplatte oder einem

*) Zeitschrift für anal. Chem. 11, 184.

Gummistopfen verschlossen war. Auf der Füllung ruhte ein mehrfach durchbohrter Korkstopfen, auf den in einer mitten befindlichen Vertiefung die dünne Röhre des Asbestfilters zu stehen kam.

Mit Hilfe des an dem Filter angebrachten Hebers lässt sich ohne die geringste Mühe das Cadmiumoxydhydrat durch Auswaschen mit heissem Wasser bald in dem Grad rein erhalten, dass das Waschwasser beim Eindampfen keinen Rückstand mehr hinterlässt. Geschah die Fällung in einer salpetersauren Lösung, so ist das Oxydhydrat jetzt vollständig rein; — in jedem andern Fall dagegen haften stets noch variable Mengen von Alkalisalzen an dem Niederschlag so fest an, dass sie sich auf diese Weise nicht wegbringen lassen. Man muss nun zur Entfernung derselben das Cadmiumoxydhydrat stark glühen, das gebildete Cadmiumoxyd mit kochendem Wasser so lange auswaschen, bis kein Alkalisalz mehr in Lösung geht, abermals trocknen, glühen und auswaschen und dieses so oft wiederholen, bis nach wiederholtem Glühen und Extrahiren mit Wasser durch letzteres nichts mehr gelöst wird. Erst nach häufigem Wiederholen dieser Operationen gibt das Cadmiumoxydhydrat resp. Cadmiumoxyd seine Verunreinigungen durch Alkalisalze vollständig ab, durch welches Verhalten die Bestimmung des Cadmiums auf diesem Weg äusserst umständlich ist.

Hat man nicht mehr als 0,3 — 0,4 Grm. Cadmiumoxyd in Arbeit, so lässt sich dieses wohl schon nach dreimaligem Glühen und Auswaschen mit Wasser rein erhalten, oder ist höchstens nur noch mit unwägbaren Spuren von Alkalisalzen vermischt, bei grösseren Mengen jedoch halte ich die Reindarstellung des Cadmiumoxydhydrats resp. Oxyds auf diesem Weg für fast unmöglich, — wenigstens als Bestimmungsart für viel zu langwierig.

Das in dem Asbestfilter befindliche Cadmiumoxydhydrat trockne man am besten vor dem Glühen erst bei 100° C., wodurch die grösste Menge des mechanisch anhaftenden Wassers weggeht und somit keine Befürchtung mehr obliegt, dass das Glasfilter bei stärkerem Erhitzen springt. Man verbinde darauf den dickeren Theil des Filters mittelst Stopfens und Glasröhre mit den auf Seite 16 beschriebenen Trocken- und Reinigungsapparaten, den dünneren Theil desselben mit einem Aspirator und erhitze die Substanz anfangs mit gewöhnlicher Lampe, später — und nur dann, wenn das Oxyd ganz rein vorliegt — über dem Gebläse unter fortwährendem Durchleiten eines mässig starken Luftstroms. Hierdurch wird alles Cadmiumoxydhydrat nebst den kleinen

Mengen von kohlensaurem Cadmiumoxyd, die sich während der beschriebenen verschiedenen Operationen gebildet haben, ohne den geringsten Substanzverlust in rothbraunes Cadmiumoxyd übergeführt. Man erhitzte so lang, bis sich das Gewicht des Cadmiumoxyds vollkommen constant zeigt und führe die Wägungen, sowohl seiner hygroskopischen Eigenschaften als grossen Verwandtschaft zu Kohlensäure wegen, so schnell als möglich aus.

Bei dem wiederholten Glühen des Cadmiumoxydhydrats resp. Oxyds ist Rücksicht auf das Verhalten desselben beim Glühen mit den Chloralkalimetallen und schwefelsauren Alkalien zu nehmen, welches wir schon auf Seite 13 näher besprochen. Gewöhnlich tritt beim Glühen des aus salzsaurer Lösung mit Alkali gefällten Oxydhydrats ein Verflüchtigen von Chlorcadmium ein, welches sich an den kälteren Stellen des Filters in Form eines weissen Beschlags ansetzt, beim Auswaschen mit Wasser gelöst wird und dadurch einen kleinen Gewichtsverlust zur Folge hat. Alkalisulfate setzen sich bekanntlich erst bei höherer Temperatur mit dem Cadmiumoxyd um und wird das entstandene Cadmiumsulfat bei weiterem Glühen in Cadmiumoxyd und Schwefelsäure zersetzt. Da diese Wechselzersetzung auf die Bestimmung mithin ohne jeden Einfluss ist, so ist — sobald keine Cadmiumnitratlösung vorliegt — wenigstens die Sulfatlösung der Chloridlösung vorzuziehen und die Fällung in derselben bei genauen Analysen nur allein möglich. Man verwandle daher in diesem Fall das Chlorid durch Eindampfen mit Schwefelsäure in Sulfat.

In Wasser, in den fixen Alkalien sowie in ihren Salzen bleibt das Cadmiumoxydhydrat ebenso unlöslich wie in seinem Aeusseren unverändert. Ammon, wie Ammonsalze, mit Ausnahme des Ammoniumcarbonats, verhalten sich zu diesem wie zu dem Cadmiumoxyd, indem ersteres das Oxydhydrat löst, letztere durch dasselbe in freies Ammon unter Bildung des entsprechenden Cadmiumsalzes zersetzt werden. Aus den Lösungen des Cadmiumoxydhydrats in Chlorammonium scheiden sich die auf Seite 12 angeführten Doppelsalze aus.

Nicht flüchtige organische Körper, insbesondere Säuren, haben theils auf die Fällung Einfluss, theils alteriren sie dieselbe nicht. Grothe*) hat hierüber gearbeitet und das Verhalten der Cadmium-Fällungen zu diesen Körpern näher untersucht. Der genannte Verf. gibt hier an, dass Zuckerköschung und Weinsäure die Ausfällung des Cadmiumoxydhydrats verhindern, Citronensäure dieselbe beeinträchtigt.

*) Journ. f. prakt. Chem. 92, pag. 175.

Meine Versuche, die ich über das gegenseitige Verhalten des Cadmiumoxydhydrats zu einigen nicht flüchtigen organischen Körpern anstellte, ergaben hiergegen:

1) Weinsteinsäure verhindert die Fällung des Cadmiumoxydhydrats mit fixen Alkalien in der Kälte vollständig; in der Siedhitze fällt dagegen alles Cadmium aus. (Siehe auch A u b e l und R a m d o h r. *)

2) Citronensäure, Aepfel-, Bernstein- und Benzoë-säure beeinträchtigen die Fällung mit Alkalien weder in der Kälte noch Wärme im Geringsten, gleichgültig, ob dieselben in geringer oder grosser Menge vorhanden sind.

3) Zuckerlösung verhindert warm wie kalt die Ausscheidung des Oxydhydrats.

Schaffner**) spricht in seiner Abhandlung über den Wassergehalt der Metalloxydhydrate von basischen Cadmiumsalzen, welche beim Fällen ganz concentrirter Cadmiumlösungen mit concentrirten Alkalilaugen entstehen sollen. Ich habe, um mir über diesen fraglichen Punkt Aufklärung zu verschaffen, ganz gesättigte Lösungen von Cadmiumsulfat, Cadmiumchlorid und Cadmiumnitrat dargestellt und diese mit einer ebenfalls sehr concentrirten Kalilösung gefällt. Die Niederschläge sind anfangs sehr voluminös, werden aber nach starkem Umrühren flockig und verhalten sich sonst ganz wie das aus verdünnten Lösungen ausgeschiedene Cadmiumoxydhydrat. Die durch Auswaschen mit heissem Wasser so weit als möglich gereinigten Niederschläge waren, wie es sich aus der Untersuchung ihrer Lösungen in Säuren ergab, durch geringe Mengen desjenigen Kalisalzes verunreinigt, dessen Säure die der ursprünglichen Cadmiumlösung war und dessen Quantität im Wesentlichen mit derjenigen übereinstimmte, welche sich auch bei einer ebenso grossen Menge von Cadmiumoxydhydrat — gefällt aus verdünnter Lösung — vorfindet.

Um die Genauigkeit und Schärfe derjenigen Bestimmungsmethode des Cadmiums zu erfahren, welche auf der Ausfällung desselben als Oxydhydrat und Wägung als Oxyd beruht, habe ich unter Berücksichtigung der verschiedenen Cadmiumlösungen eine Anzahl Versuche angestellt, die ich in Folgendem näher beschreiben will.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. **103**, pag. 33.

) Annal. d. Chem. u. Pharm. **51, pag. 173.

a. Schwefelsaure Lösung.

Versuch I. 20 CC. der bekannten, auf Seite 4 beschriebenen Cadmiumsulfatlösung, enthaltend 0,0994 Grm. Cadmiumoxyd, wurden auf etwa 100—150 CC. verdünnt, in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt und in die kochende Flüssigkeit so lange reine, kohlenäurefreie Natronlauge (spec. Gew. 1,11) unter starkem Umrühren gegossen, bis starke alkalische Reaction eintrat. Nach längerer Digestion in der Wärme und darauf folgendem Absitzen des Niederschlages wurde das Cadmiumoxydhydrat mit heissem Wasser, anfangs durch häufige Decantation, zuletzt nach der Filtration auf einem vorher gewogenen Asbestfilter so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keinen Abdampfungsrückstand mehr hinterliess. Nach dem Trocknen bei 100° C. wurde das Oxydhydrat so lange und stark in einem von Wasser, Kohlensäure und Staub befreiten Luftstrom geglüht, bis das im Exsiccator erkaltete Oxyd constantes Gewicht hatte. Ich fand 0,1042 Grm. statt 0,0994 Grm. Cadmiumoxyd, mithin 0,0048 Grm. zu viel. Diese gewogene Substanz wurde nun wieder mit kochendem Wasser so lange ausgesüsst, bis dasselbe nichts mehr löste (das Filtrat gab mit Chlorbaryum eine verhältnissmässig starke Fällung) darauf wieder nach der beschriebenen Art getrocknet und gewogen. Es hatte das Cadmiumoxyd wohl um 0,0031 Grm. abgenommen, war aber doch noch 0,0017 Grm. zu schwer. Nach einem abermaligen Extrahiren mit kochendem Wasser und darauf folgendem Glühen wurden

Gefunden 0,1000

Berechnet 0,0994 Grm. = 100,60 Proc. Cadmiumoxyd.

Differenz 0,0006.

Das gewogene Oxyd gab an Wasser nichts mehr ab; in seiner salzsauren Lösung jedoch entstand mit Chlorbaryum eine schwache Trübung von schwefelsaurem Baryt.

Versuch II. In 20 CC. derselben Lösung wurden nach der eben beschriebenen Art und Weise 0,1033 Grm. Cadmiumoxyd gefunden. Nach der ersten Extraction mit Wasser gingen 0,0024 Grm., — nach der zweiten 0,0010 Grm. — schwefelsaures Natron in Lösung; mithin wurden

Gefunden 0,0998

Berechnet 0,0994 Grm. = 100,40 Proc. Cadmiumoxyd.

Differenz 0,0004.

Das Oxyd gab ebenfalls in salzsaurer Lösung mit Chlorbaryum schwache Trübung.

b. Salzsaurer Lösung.

Versuch III. 20 CC. der bekannten Chlorcadmiumlösung gaben durch Ausfällen mit Natronlauge, Auswaschen, Trocknen und Glühen nach der ersten Wägung 0,0985 statt 0,0982 Grm. Cadmiumoxyd. Durch das Glühen hatte die Röhre einen dünnen Beschlag von Chlorcadmium erhalten, der sich beim Auswaschen mit Wasser in diesem leicht löste. Im Waschwasser konnten deutliche Mengen Chlor nachgewiesen werden und zeigte die starke Gelbfärbung, welche bei Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser entstand, die Gegenwart des Cadmiums an. Nach dem Auswaschen wurde das Oxyd, resp. das durch die Berührung mit Wasser gebildete Oxydhydrat, geglüht und gewogen. Die Wägung ergab 0,0975 Grm. Cadmiumoxyd. Dasselbe gab an Wasser nur noch geringe Spuren von Chlor ab und war seine salpetersaure Lösung fast frei von demselben. In der Porzellanschale, in welcher die Fällung dieses Oxydhydrats vorgenommen wurde, haften geringe Mengen desselben so fest an, dass sie durch Abspülen nicht auf das Filter gebracht werden konnten. Diese Theilchen löste ich in einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf und bestimmte sie nach A, Seite 8, als Cadmiumsulfat. Das Gewicht desselben betrug 0,0012 Grm., dem 0,0007 Grm. Oxyd entsprechen. Im Ganzen wurden mithin

Gefunden 0,0982

Berechnet 0,0982 Grm. = 100,00 Proc. Cadmiumoxyd.

Differenz 0.

Versuch IV. In 20 CC. dieser salzsaurer Cadmiumlösung wurden nach der ersten Wägung 0,0985 Grm. — nach der zweiten

Gefunden 0,0980

Berechnet 0,0982 Grm. = 99,79 Proc. Cadmiumoxyd.

Differenz 0,0002.

Die salpetersaure Lösung dieses gewogenen Oxyds gab mit Silbernitratlösung nicht die geringste Trübung.

c. Salpetersaure Lösung.

Versuch V. Von der auf Seite 4 beschriebenen bekannten Cadmiumnitratlösung habe ich 50 CC. zur Fällung verwandt, da das in dieser Lösung mit Alkali erhaltene Cadmiumoxydhydrat durch Aus-

waschen ziemlich leicht und vollständig rein erhalten werden kann. In diesen 50 CC. wurden

Gefunden 0,2291

Berechnet 0,2294 Grm. = 99,87 Proc. Cadmiumoxyd.

Differenz 0,0003.

Versuch VI. In diesem Versuch wurde dieselbe Menge Cadmiumoxyd wie im vorhergehenden gefunden.

III. Bestimmung des Cadmiums als Cadmiumoxyd durch Glühen von kohlensaurem Cadmiumoxyd.

Das neutrale kohlen saure Cadmiumoxyd hat die Formel CdO,CO_2 und besteht aus

$\text{CdO} = 64 \dots\dots\dots 74,42$

$\text{CO}_2 = 22 \dots\dots\dots 25,58$

$\text{CdO},\text{CO}_2 = 86 \dots\dots\dots 100,00.$

Aus allen Lösungen der Cadmiumsalze fallen die Lösungen der kohlen sauren Alkalien Niederschläge aus, die zum grössten Theil aus kohlen saurem Cadmiumoxyd bestehen, aber ferner noch Wasser und mehr Cadmiumoxyd enthalten, als zur Bildung eines neutralen kohlen sauren Salzes erforderlich ist; sie bestehen mithin aus kohlen saurem Cadmiumoxyd und Cadmiumoxydhydrat. In diesem Verhalten der Cadmiumsalze zu den Alkalicarbonaten zeigen dieselben grosse Analogien mit den Salzen der Magnesia und ist deshalb das Cadmium auch in die Classe derjenigen Metalle zu rechnen, aus deren Lösungen Alkalicarbonate s. g. basische kohlen saure Salze fallen.

Die Menge von Cadmiumoxydhydrat, welche die auf genannte Weise dargestellten Carbonatniederschläge enthalten, ist äusserst variabel und richtet sich nach der Darstellungsweise derselben; im Vergleich mit den zu derselben Classe gehörigen kohlen sauren Salzen sind die in Rede stehenden Verbindungen von weit geringerer basischer Natur.

Die ersten mit diesen Cadmiumcarbonatniederschlägen ausgeführten Analysen sind von H. Rose.*)

Derselbe verwandte zu seinen Fällungen Lösungen von schwefel saurem Cadmiumoxyd und kohlen saurem Kali und untersuchte die in kalten und kochenden, in concentrirten wie in verdünnten Lösungen erzeugten Fällungen. Er fand dieselben folgendermaassen zusammengesetzt:

*) Journal f. prakt. Chem. 55, pag. 458.

1) $10 \text{ CdO}, \text{CO}_2 + \text{CdO}, \text{HO} + 2 \text{ HO}$: Die Formel des aus kalten, concentrirten Lösungen gefällten Carbonats.

2) $10 \text{ CdO}, \text{CO}_2 + \text{CdO}, \text{HO} + 3 \text{ HO}$: Die Zusammensetzung der aus kalter verdünnter Lösung erhaltenen Fällung.

3) $50 \text{ CdO}, \text{CO}_2 + 6 \text{ CdO}, \text{HO} + 11 \text{ HO}$: Das aus heisser concentrirter Lösung abgeschiedene Carbonat.

4) $50 \text{ CdO}, \text{CO}_2 + \text{CdO}, \text{HO} + 12 \text{ HO}^*$): Die Formel des aus verdünnten heissen Lösungen entstehenden Niederschlags.

Nach Untersuchungen von Lefort**) ist das mit Alkalicarbonat gefällte kohlen saure Cadmiumoxyd nicht basisch, sondern hat die Formel $\text{CdO}, \text{CO}_2 + 2 \text{ HO}$.

Dass die Fällungen von Cadmiumcarbonat basisch sind, haben mir eine grosse Anzahl hierüber angestellter Versuche auf's Bestimmteste bewiesen; dass aber die einzelnen, unter verschiedenen Umständen erhaltenen Niederschläge, den Analysen Rose's entsprechend, von ganz bestimmter und constanter Zusammensetzung sein sollen, war mir zu unwahrscheinlich, und habe ich deshalb die verschiedenen Niederschläge, welche einfach wie mehrfach kohlen saure Alkalien in Cadmiumsalzlösungen erzeugen, einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Die Analysen wurden alle doppelt ausgeführt und immer von zwei nach derselben Art und Weise dargestellten Fällungen, um daraus ersehen zu können, ob dieselben von constanter Zusammensetzung sind. Es wurden in diesen Cadmiumcarbonatniederschlägen Kohlensäure, Cadmiumoxyd und Wasser bestimmt, und zwar:

1) Die Kohlensäure, durch Absorption derselben — nach dem Trocknen durch Schwefelsäure und Chlorcalcium — in Natronkalkröhren oder aus dem Gewichtsverlust im Fresenius-Will'schen Apparat;

2) Das Cadmiumoxyd, einmal aus dem — durch Glühen des Carbonats im Luftstrom — erhaltenen Rückstande, ein andermal als schwefelsaures Cadmiumoxyd;

3) Das Wasser, aus dem bei 2) entstandenen Glühverlust nach Abzug der Kohlensäure.

Abweichend von H. Rose habe ich keine Cadmiumsulfat-, sondern eine Cadminitratlösung zu den Fällungen verwandt, da nur die in

*) In der Originalabhandlung ist diese Formel in Folge eines Druckfehlers falsch angegeben: $50 \text{ CdO}, \text{CO}_2 + \text{CdO}, 9 \text{ HO} + 12 \text{ HO}$.

**) Jahresbericht d. Chem. I, pag. 436.

solcher Lösung erzeugten Niederschläge nach dem Auswaschen frei von Alkalisalzen sind.

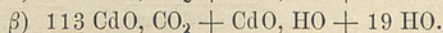
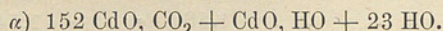
a. Fällung mit anderthalb-kohlensaurem Ammon.

Etwa 300 CC. einer neutralen Cadmiumnitratlösung — enthaltend 2,5—3 Proc. Cadmium — wurden in der Kälte mit einem kleinen Ueberschuss von anderthalbfach kohlensaurem Ammon versetzt, gekocht, filtrirt und ausgewaschen, bis ein in Schwefelsäure gelöster Theil des Niederschlags keine Salpetersäure-Reaction mehr gab und das Waschwasser ohne Rückstand verdampfte. Der Niederschlag wurde darauf bei 100° C. bis zu constantem Gewicht getrocknet und von der gleichmässig gemischten und getrockneten Masse die zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile erforderlichen Mengen sofort abgewogen.

Die eben angeführte Operation wurde doppelt, d. h. in zwei verschiedenen, jedoch in Bezug auf Concentration gleichen Cadmiumnitratlösungen ausgeführt, und sind die unten stehenden Zahlen das Mittel zweier gut übereinstimmender Analysen. Ich bezeichne die eine Fällung mit α , die andere mit β .

| | α | β |
|-----------------------------|--------------|-------------|
| Kohlensäure | 24,98 Proc. | 24,91 Proc. |
| Cadmiumoxyd | 73,19 < | 73,11 < |
| Wasser | 1,84 < | 1,95 < |
| | 100,01 Proc. | 99,97 Proc. |
| Cadmiumcarbonat | 97,65 < | 97,37 < |
| Cadmiumoxydhydrat | 0,59 < | 0,74 < |
| Wasser | 1,77 < | 1,86 < |
| | 100,01 Proc. | 99,97 Proc. |

Formel:



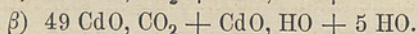
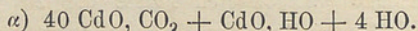
b) Fällung mit doppelt kohlensaurem Natron.

Von der zur Fällung bei a) verwandten Cadmiumnitratlösung wurden zweimal je 200 CC. in der Kälte mit einem geringen Ueberschuss einer mässig verdünnten Lösung von doppelt kohlensaurem Natron gefällt (wobei starke Kohlensäure-Entwicklung stattfand) und das Ganze darauf gekocht.

Der durch Auswaschen gereinigte und bei 100 °C. getrocknete Niederschlag bestand aus:

| | α | β |
|---------------------|--------------|-------------|
| Kohlensäure | 24,78 Proc. | 24,80 Proc. |
| Cadmiumoxyd | 73,75 « | 73,69 « |
| Wasser | 1,47 « | 1,41 « |
| | 100,00 Proc. | 99,90 Proc. |
| Cadmiumcarbonat . . | 96,78 « | 96,94 « |
| Cadmiumoxydhydrat . | 1,99 « | 1,76 « |
| Wasser | 1,23 « | 1,20 « |
| | 100,00 Proc. | 99,90 Proc. |

Formel:



c) Fällung mit kohlensaurem Kali.

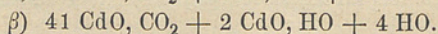
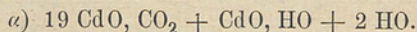
Die Untersuchung der mit kohlensaurem Kali aus Cadmiumsalz-lösungen erzeugten Carbonate dehnte ich auf solche 1) in heisser verdünnter und 2) in kalter verdünnter Lösung erhaltene Fällungen aus. Auch hier diente eine Cadmiumnitratlösung von der bei den vorigen Fällungen angegebenen Concentration; zum Fällungsmittel wandte ich eine Lösung von Kaliumcarbonat an, die 2—2,5 Proc. des festen Salzes enthielt.

1) Heisse Fällung.

Dieselbe wurde doppelt und alle damit verbundenen Operationen in der Wärme vorgenommen. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

| | α | β |
|---------------------|-------------|-------------|
| Kohlensäure | 24,26 Proc. | 24,31 Proc. |
| Cadmiumoxyd | 74,27 « | 74,12 « |
| Wasser | 1,43 « | 1,54 « |
| | 99,96 Proc. | 99,97 Proc. |
| Cadmiumcarbonat . . | 94,83 « | 95,03 « |
| Cadmiumoxydhydrat . | 4,22 « | 3,92 « |
| Wasser | 0,91 « | 1,02 « |
| | 99,96 Proc. | 99,97 Proc. |

Formel:

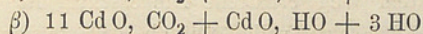
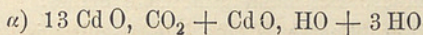


2) Kalte Fällung.

Der in kalter Cadmiumnitratlösung mit Kaliumcarbonat erzeugte Niederschlag konnte erst nach langem Auswaschen mit kaltem Wasser rein erhalten werden. Die Fällungen wurden ebenfalls in zwei verschiedenen Cadmiumlösungen von gleicher Concentration vorgenommen und hatten folgende Zusammensetzung:

| | α | β |
|---------------------|-------------|--------------|
| Kohlensäure | 23,41 Proc. | 22,67 Proc. |
| Cadmiumoxyd | 73,43 « | 73,92 « |
| Wasser | 3,09 « | 3,47 « |
| | 99,93 Proc. | 100,06 Proc. |
| Cadmiumcarbonat . . | 91,51 « | 90,46 « |
| Cadmiumoxydhydrat . | 6,08 « | 7,00 « |
| Wasser | 2,34 « | 2,57 « |
| | 99,93 Proc. | 100,06 Proc. |

Formel:



Die Resultate der hier vorstehenden Analysen berechtigen uns zu den Schlüssen, dass 1) die basischen Cadmiumcarbonate von keiner bestimmten chemischen Zusammensetzung sind, und 2) die mit mehrfach kohlen-sauren Alkalien erzeugten Fällungen bei weitem geringere basische Natur haben, als die mit neutralen Carbonatlösungen erhaltenen Niederschläge. Das mit anderthalbkohlen-saurem Ammon gefällte kohlen-saure Cadmiumoxyd ist fast neutral — wenigstens ist der Gehalt an Oxydhydrat nur äusserst gering — und gleicht hierin dieses Carbonat dem auf gleiche Weise erhaltenen kohlen-sauren Manganoxydul, jedoch lässt sich immerhin nicht — wie Lefort angibt — behaupten, dass durch irgend eine Fällung neutrales Carbonat erhalten werden kann.

Die Differenzen, welche zwischen meinen und den von Rose in den gleichen Niederschlägen erhaltenen Resultaten bestehen, können einerseits auf der variablen Zusammensetzung der Carbonate selbst, andererseits auf der Analyse derselben beruhen, da Rose Cadmiumsulfatlösung fällte und die in solcher Lösung erhaltenen Niederschläge stets mit nicht unbedeutenden Mengen von Alkalisulfat verunreinigt sind. Waren auch die zur Analyse angewandten Quantitäten der Carbonate und mit ihnen die Verunreinigungen gering, so machen doch hier bei dem niederen

Gehalt an Cadmiumoxydhydrat kleine Unterschiede in der procentischen Zusammensetzung bei der Formelberechnung grosse Differenzen aus.

Da die Fällungen des Cadmiums aus seinen Lösungen als Carbonat zur quantitativen Bestimmung desselben häufig Anwendung finden, so unterwarf ich sowohl die Fällung und Bestimmung selbst, als auch das Verhalten des Carbonats einer eingehenden Untersuchung.

Das durch die Carbonate der fixen Alkalien aus Cadmiumsalzlösungen gefällte kohlen saure Cadmiumoxyd ist im Ueberschuss des Fällungsmittels in der Kälte wie Wärme vollständig unlöslich. — Geschah die Fällung in kochender, verdünnter Lösung, so hat der Niederschlag eine feine körnige Structur, so dass er sich zum grössten Theil leicht absetzt, in geringer Menge aber in der Flüssigkeit suspendirt bleibt; dieselbe klärt sich in der That auch nach langem Stehen nicht. Auch ein wiederholtes Filtriren führt nicht zu dem erwünschten Ziel und ist dieser Umstand daran Schuld, dass sich die Fällung des Cadmiums mit kohlen sauren Alkalien zur quantitativen Bestimmung desselben bei Weitem weniger als irgend eine andere Bestimmungsmethode eignet.

Der auf kaltem Weg erhaltene Niederschlag ist viel voluminöser, setzt sich aber doch leicht und vollständig ab, er lässt sich leicht abfiltriren, hält aber mit grosser Festigkeit Alkalisalze zurück. Durch kaltes Auswaschen lässt sich der Niederschlag nur erst nach sehr langer Zeit so weit von Alkalisalzen reinigen, dass das Waschwasser, ohne Rückstand zu geben, verdampft. Wollte man kaltgefällte Niederschläge heiss auswaschen, so träte derselbe Mangel wie bei heissen Fällungen ein; — Theile des Niederschlags gehen alsdann in fein vertheilter Form durchs Filter durch.

Die Niederschläge, welche in Cadmiumsulfat- und Cadmiumchloridlösungen gefällt sind, enthalten — wie schon wiederholt erwähnt — Alkalisalze. Je grösser die Menge des niedergeschlagenen Carbonats ist, je mehr Alkalisalze haften an demselben und lassen sich auch durch langes Decantiren und Auswaschen nicht extrahiren. Das Auswaschen so lange auszuführen, bis das ablaufende Wasser vollkommen rein ist, kann mithin durchaus nicht als genügendes Erkennungsmittel für die Reinheit des Niederschlags gelten; — um auf solche zu prüfen, muss ein Theil desselben in der entsprechenden Säure gelöst und die Lösung auf Schwefelsäure, beziehungsweise Chlor geprüft werden. Nur dadurch, dass man das Carbonat zu Oxyd glüht, dieses mit Wasser auswascht, abermals glüht und mit Wasser digerirt und diese Operationen so lange wiederholt, bis nach häufigem Glühen und Auswaschen mit

Wasser nichts mehr in Lösung geht, können die Alkalisalze entfernt werden.

Geschah die Fällung in Cadmiumnitratlösung, so lässt sich das so erhaltene kohlensaure Salz durch Auswaschen mit kochendem Wasser allein, nach einiger Zeit rein erhalten.

Als Fällungsmittel ist das kohlensaure Kali dem Natriumsalz vorzuziehen, da ein Ueberschuss von ersterem leichter als der von letzterem durch Auswaschen zu entfernen ist. Die Fällungen selbst nehme man in verdünnten Lösungen vor und setze das Fällungsmittel in dünnem Strahl unter fortwährendem Umrühren zu, da in jedem andern Fall das Carbonat sich in klumpigen Massen ausscheidet.

Kohlensaures Ammon fällt das Cadmium aus seinen Lösungen nicht vollkommen aus, da durch die Bildung von Ammonsalzen (mit den Säuren des betreffenden Cadmiumsalzes) Cadmium in Lösung bleibt. Der mit kohlensaurem Ammon erhaltene Niederschlag ist stets — einerlei aus welchen Salzen gefällt — durch Auswaschen mit heissem Wasser rein zu erhalten, und ist dies am leichtesten bei Fällungen aus Cadmiumnitratlösung der Fall. Aus diesem Grund ist letztgenannter Weg zur Darstellung von reinem Cadmiumoxyd, resp. Cadmiumverbindungen zu empfehlen.

Kohlensaures Cadmiumoxyd ist in allen Ammonsalzen — bald mehr, bald weniger — löslich, am leichtesten in Chlorammonium. Die Löslichkeit desselben beruht — wie auch beim Cadmiumoxyd — auf einer gegenseitigen Zersetzung; es bilden sich dabei Ammoniumcarbonat und das entsprechende Cadmiumsalz. Diese Umsetzung geht in kalter wie warmer Lösung von Statten.

In den Salzen der fixen Alkalien ist das kohlensaure Cadmiumoxyd spurenweise löslich. Nach dem Kochen dieser Verbindung mit einer concentrirten Lösung von Chlornatrium konnte Cadmium im Filtrat deutlich mit Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden.

Nicht flüchtige organische Substanzen, insbesondere Säuren, sind auf die Fällung des Carbonats von Einfluss. Weinsteinsäure, Aepfel-, Bernstein- und Benzoësäure nehmen in kalter wie warmer Lösung geringe Mengen des Niederschlages auf; Zuckerlösung verhindert die Fällung beträchtlich. *)

Durch Glühen entweicht aus dem bei 100⁰ C. getrockneten Carbo-

*) Siehe auch: Grothe, Journal f. prakt. Chem., 92 pag. 175.

nat Wasser und Kohlensäure und es resultirt rothbraun gefärbtes Cadmiumoxyd. Diese Zersetzung erfordert ziemlich hohe Temperatur und ist nach H. Rose*) ein Erhitzen auf wenigstens 300° C. erforderlich, um alles Wasser — noch lange nicht alle Kohlensäure — zu vertreiben. Ich fand dies bestätigt, wenn man das Glühen in einem Tiegel vornimmt. Ist in diesem Fall die Masse dick geschichtet, so werden nur die äusseren Theile leicht zersetzt und ist dann ein sehr heftiges Glühen — wo möglich über dem Gebläse — erforderlich, um auch den Kern der Masse in Oxyd überzuführen. Bei Weitem leichter und gefahrloser jedoch geht die Zersetzung vor sich, wenn man das Glühen in einem trocknen, kohlenstofffreien Luftstrom vornimmt. Hat man das kohlenstoffsaure Cadmiumoxyd durch Asbestfilter filtrirt, so gestatten diese — wie schon im vorigen Kapitel erwähnt wurde — erstens ein Glühen in dieser Art und zweitens einen Schutz des gebildeten Oxyds vor reducirend wirkenden Flammgasen. So oft ich kohlenstoffsaures Cadmiumoxyd in Tiegeln glühte, fand Gewichtsverlust durch Reduction und Verflüchtigen von Cadmium statt.

Glüht man Cadmiumcarbonat bei Gegenwart von Ammon- oder Alkalisalzen, so geht Wechselzersetzung vor sich, die wir schon in den vorigen Kapiteln kennen gelernt haben und ist dieselbe häufige Ursache unrichtiger Analysen.

In Folgendem habe ich, sowohl um die Detail's der Bestimmung selbst als auch ihre Genauigkeit zu erforschen, einige Cadmiumbestimmungen nach dieser Methode ausgeführt und hierbei die auf Seite 4 beschriebenen Lösungen von bekanntem Gehalt angewandt.

a. Schwefelsaure Lösung.

Versuch I. 50 CC. der bekannten Cadmiumsulfatlösung, enthaltend 0,2484 Grm. Cadmiumoxyd, wurden mit etwa 200 CC. Wasser verdünnt, gekocht und eine verdünnte Lösung von kohlenstoffsaurem Kali unter starkem Umrühren zugesetzt, bis ein kleiner Ueberschuss desselben vorhanden war. Nach kurzer Digestion in der Wärme liess ich den Niederschlag absitzen, süsste ihn durch Decantation, verbunden mit Filtration, so lange aus, bis alles Alkalicarbonat und der grösste Theil von Alkalisalzen entfernt waren. Nach der Filtration durch Asbestfilter gelang es durch Auswaschen mit kochendem Wasser bald, das Carbonat so rein zu erhalten, dass Wasser nichts mehr aus demselben auszog.

*) Journal f. prakt. Chem., 55 pag. 458.

Das Filtrat war trüb durch suspendirte Theilchen von kohlensaurem Cadmiumoxyd, die bei der Filtration durch's Filter gingen. Dasselbe wurde mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, möglichst weit eingedampft, das Cadmium mit Schwefelwasserstoff gefällt, die Flocken von Schwefelcadmium filtrirt, ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure verdampft und als Sulfat nach A Seite 8 bestimmt.

Das auf dem Filter befindliche Carbonat wurde zur Vertreibung der grössten Menge Wasser zunächst bei 100° C. getrocknet, sodann unter Durchleiten eines vollkommen gereinigten und getrockneten Luftstrom's sehr stark und lange geglüht. Das Gewicht des daraus entstandenen rothbraunen Oxyds betrug 0,2675 Grm., mithin 0,0190 Grm. zu viel. Beim Ausziehen mit heissem Wasser entstand im Filtrat noch eine starke Fällung mit Chlorbaryum, und hat das so ausgewaschene, abermals getrocknete und geglühte Oxyd 0,0178 Grm. abgenommen. Nach Wiederholung derselben Operationen hatte das Cadmiumoxyd das constante Gewicht: 0,2453 Grm. Es gab dasselbe an Wasser nur noch sehr geringe, unwägbare Spuren von schwefelsaurem Kali ab und in seiner salzsauren Lösung erzeugte Chlorbaryum nur eine sehr geringe Trübung.

Die als Sulfat bestimmten Theile des Cadmiums wogen 0,0065 Grm., welcher Menge 0,0040 Grm. Oxyd entsprechen. Im Ganzen wurden mithin

Gefunden 0,2493

Berechnet 0,2484 Grm. = 100,36 Proc. Cadmiumoxyd.

Differenz 0,0009.

Versuch II. In 50 CC. derselben Sulfatlösung wurden bei gleicher Behandlung nach der ersten Wägung 0,2473 Grm., nach der ersten Extraction mit Wasser 0,2451 Grm., nach der zweiten 0,2447 Grm. Cadmiumoxyd erhalten. Dieses gab nach der letzten Wägung nichts mehr an Wasser ab und war auch seine salzsaure Lösung frei von Schwefelsäure.

Die im Filtrat befindlichen Cadmiumtheile wurden wie im Versuch I als Sulfat bestimmt. Dasselbe wog 0,0057 Grm., dem 0,0035 Oxyd entsprechen. Im Ganzen wurden mithin

Gefunden 0,2482

Berechnet 0,2484 Grm. = 99,92 Proc. Cadmiumoxyd.

Differenz 0,0002.

b. Salzsäure Lösung.

Versuch III. 50 CC. der bekannten salzsäuren Cadmiumlösung, enthaltend 0,2455 Grm. Cadmiumoxyd, wurden mit kohlen-saurem Kali gefällt, filtrirt, ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet. Beim Glühen zeigten sich dieselben — schon beim Cadmiumoxydhydrat beschriebenen — Erscheinungen, nämlich weisser Beschlag von Chlorcadmium an der Filterröhre und nach dem Auswaschen geringer Gehalt an Cadmium im Filtrat. Nach dreimal wiederholtem Glühen und Extrahiren mit Wasser hatte das Cadmiumoxyd das Gewicht von 0,2407 Grm. und gab die salpetersäure Lösung desselben mit Silbersolution nicht die geringste Trübung.

Das Filtrat, in welchem anscheinend beträchtliche Mengen Cadmiumcarbonat enthalten waren, wurde wie das im Versuch I erhaltene behandelt und nach geschilderter Weise 0,0068 Grm. Cadmiumsulfat = 0,0042 Grm. Oxyd erhalten. Mithin wurden

Gefunden 0,2449

Berechnet 0,2455 Grm. = 99,76 Proc. Cadmiumoxyd.

Differenz 0,0006.

Versuch IV. In 50 CC. bekannter Lösung wurden durch Fällung 0,2413 Grm. Oxyd und 0,0073 Grm. Sulfat = 0,0045 Grm. Oxyd erhalten und mithin im Ganzen

Gefunden 0,2458

Berechnet 0,2455 Grm. = 100,12 Proc. Cadmiumoxyd.

Differenz 0,0003.

c. Salpetersäure Lösung.

Versuch V. 50 CC. der bekannten Cadmiumnitratlösung gaben nach der ersten Wägung 0,2275 Grm. vollkommen reines Cadmiumoxyd. Aus dem Filtrat und den in der Schale haftenden Theilen von kohlen-saurem Cadmiumoxyd wurden 0,0024 Grm. Sulfat = 0,0015 Grm. Oxyd erhalten und mithin

Gefunden 0,2290

Berechnet 0,2294 Grm. = 99,82 Proc. Cadmiumoxyd.

Differenz 0,0004.

Versuch VI. In 50 CC. derselben Lösung wurden durch Fällung 0,2261 Grm. Cadmiumoxyd — im Filtrat 0,0044 Grm. Sulfat = 0,0028 Grm. Oxyd — im Ganzen mithin

Gefunden 0,2289

Berechnet 0,2294 Grm. = 99,78 Proc. Cadmiumoxyd.

Differenz 0,0005.

C. Schwefelcadmium.

Cadmium und Schwefel vereinigen sich zu einer — bis jetzt einzig bekannten — chemischen Verbindungsstufe, dem Einfachschwefelcadmium, das aus den einfachen Aequivalentgewichten seiner beiden Elemente besteht:

| | |
|--------------------|---------|
| Cd = 56 | 77,7 |
| S = 16 | 22,3 |
| CdS = 72 | 100,00. |

In einer Abhandlung über die «Polysulfurete der schweren Metalle» spricht H. Schiff*) auch von einem Fünffach-Schwefelcadmium, welches er durch Fällung eines neutralen Cadmiumsalzes mit Kaliumpentasulfid erhalten hat, jedoch sind die Angaben, welche er über den chemischen Charakter dieses in Rede stehenden Körpers macht, viel zu ungenügend, um daraus eine chemische Verbindung zu erkennen. Ich habe, um diesen Gegenstand näher zu prüfen, ganz nach der in genannter Abhandlung angegebenen Vorschrift, ein solch vermeintliches Polysulfuret dargestellt und seine Eigenschaften studirt, jedoch stimmen meine hierbei erhaltenen Resultate mit den von Schiff über fraglichen Punkt gemachten Erfahrungen durchaus nicht überein. Nach Angaben des Verfassers soll sich der Niederschlag leicht und vollständig absetzen und die darüber befindliche Flüssigkeit sich vollkommen klären; die Farbe des Niederschlags soll sich weder beim Kochen noch bei tagelangem Stehen in der Flüssigkeit ändern. Da die in andern Metallsalzlösungen durch Schwefelleberlösung erhaltenen Metallpolysulfurete in Folge rascher Zersetzung Schwefel in Form von Wolken abscheiden und dies Schiff beim Cadmiumpentasulfid nicht bemerkte, so glaubt er es hier mit einer festen chemischen Verbindung zu thun zu haben, welcher auf Grund seiner Analyse (41,18 Proc. Cadmium und 58,82 Proc. Schwefel) die Formel CdS_5 zukomme. Von einer Prüfung, ob in dem fraglichen Pentasulfuret freier Schwefel enthalten sei, spricht der genannte Verfasser nichts und stützt nur auf Grund dieser beschriebenen Eigenschaften seine Ansicht über die chemische Verbindung von Cadmium und Schwefel in genannten Mengen.

Diesen Angaben Schiff's gegenüber fand ich, dass sich der mit Schwefelleber aus neutralen Cadmiumlösungen erhaltene, weisslich gelbe

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. CXV. pag. 73.

Niederschlag nach längerem Stehen in der Flüssigkeit und beim Erwärmen immer dunkler färbt und noch relativ grosse Mengen von freiem Schwefel enthält. Beim Behandeln einer gut ausgewaschenen Probe desselben mit farbloser Schwefelnatriumsolution wurde diese durch Lösen von Schwefel sofort gelb und der Niederschlag röthlich gefärbt, so dass er in diesem Fall ganz die Farbe des aus neutraler Lösung mit einfach Schwefelalkalien gefällten Cadmiumsulfids hat.

Ebenso gab eine trockne Probe desselben an Schwefelkohlenstoff viel Schwefel ab.

Nach einer Analyse der nach Vorschrift dargestellten Verbindung war die Zusammensetzung derselben:

$$\text{Cd} = 63,10$$

$$\text{S} = 36,90$$

$$100,00.$$

Habe ich mich auch auf eine weitere Untersuchung nicht eingelassen, so glaube ich mit diesen Versuchen doch hinlänglich bewiesen zu haben, dass der mit Schwefelleberlösung erhaltene Niederschlag ein Gemenge von Einfachschwefelcadmium mit Schwefel ist und mithin das Einfachschwefelcadmium als einzige, bis jetzt bekannte Schwefelverbindung des Cadmiums zu betrachten ist.

Vorkommen, Darstellung und Bildung des Schwefelcadmiums.

In der Natur kommt das Schwefelcadmium unter dem Namen Greenokit als ein sehr seltenes Mineral vor — in sechsseitigen Prismen mit pyramidalen Zuspitzung krystallisirt, von honiggelber Farbe, halbdurchsichtig und demantglänzend. — Sein spec. Gew. fanden Brooke 4,8, — Breithaupt 4,9*) — die Härte gleich der des Kalkspaths.**)

Die künstliche Bildung des Sulfids gelingt auf sehr mannigfaltige Arten und hat das nach verschiedenen Methoden erhaltene Schwefelcadmium sowohl verschiedene Form wie Farbe. Ich beabsichtige in Folgendem die Darstellungs- und Bildungsweise desselben zusammenzustellen und classificire diese am besten

- a) in diejenigen auf trockenem und
- b) die auf nassem Weg.

*) Pogg. Annal. d. Chem. u. Phys. LI. pag. 515.

**) Gmelin, anorg. Chem. 5. Aufl. Bd. III. pag. 54.

a) Bildung auf trockenem Weg.

1. Durch directe Einwirkung von Schwefel auf Cadmium oder Cadmiumoxyd bildet sich nur äusserst schwierig Schwefelcadmium. Versuche, welche ich hierüber derart anstellte, dass ich Cadmium- und Schwefeldämpfe in einer Glasröhre zusammen leitete, ferner Cadmiumoxyd mit Schwefel schmolz, ergaben nur eine sehr geringe Ausbeute von Schwefelcadmium, welches auf ersterem Weg in Form eines hellgelben, mikro-krySTALLINISCHEN Beschlags — nach letzterer Weise — als rothbraunes amorphes Pulver auftrat. *)

2. Erhitzt man metallisches Cadmium, Cadmiumoxydhydrat, oder braunes Cadmiumoxyd in Schwefelwasserstoff, so wird dieser zum Theil zersetzt und es bildet sich ausser Cadmiumsulfid — bei Anwesenheit von Metall — freier Wasserstoff; — sobald Oxydhydrat oder Oxyd vorliegt — Wasser.

Diese Zersetzung erfolgt durch das metallische Cadmium bei weitem schwieriger als durch sein Oxyd. Es bildet sich dabei eine dünne hellgelbe Schicht von Schwefelcadmium als ein Aggregat äusserst kleiner und feiner Nadeln, die erst bei einer 150fachen Vergrösserung deutlich wahrnehmbar sind. Es haben sich dieselben aus Cadmiumdampf und Schwefelwasserstoff gebildet. — Das bei diesem Versuch angewandte, feinpulvrige Cadmiummetall war zum grössten Theil mit einer dünnen Lage von Schwefelcadmium überschichtet, während auch nach mehrstündigem Glühen im Schwefelwasserstoffstrom der grösste Theil des sublimirten oder pulvrigen Metalls unverändert war.

Das Cadmiumoxyd — noch leichter das Cadmiumoxydhydrat — bildet schon bei der Berührung mit Schwefelwasserstoff in der Kälte sofort dunkelrothes Schwefelcadmium; in der Wärme ist die Umwandlung in kurzer Zeit eine vollständige, sobald das angewandte Oxyd oder Oxydhydrat in feinem Pulver vorliegt. Compacte Massen dagegen werden nur an der Oberfläche angegriffen, während sie im Kern noch unzersetztes Oxyd enthalten.

Während des Glühens ist das so gebildete Cadmiumsulfid von dunkelrother, beim Erkalten von hellgelber Farbe und in beiden Fällen vollkommen unkrystallinisch.

3. Ein reines, unkrystallinisches Schwefelcadmium erhält man durch Glühen von schwefelsaurem Cadmiumoxyd im Schwefelwasserstoffstrom.

*) Siehe auch: Gmelin, anorg. Chem. 5. Aufl. Bd. III. pag. 53.

Diese Reduction, welche von v. Hauer*) zur Aequivalentbestimmung des Cadmiums angewandt wurde, ist vollständig und rasch ausführbar und stellt das so erhaltene Sulfid eine während des Glühens dunkelrothe, beim Erkalten hellgelb gefärbte, zusammengebackene Masse dar.

4. Ein schön krystallisirtes Cadmiumsulfid erhielt Schüler**) durch Schmelzen von reinem Sulfid mit der fünffachen Menge von kohlen-saurem Kali und ebensoviel Schwefel. Der gen. Verfasser, welcher das so erhaltene Product «künstlichen Greenokit» benannte, fand dasselbe sowohl in seiner Zusammensetzung, wie in Krystallform, Farbe und Verhalten zu Reagentien mit dem natürlichen Greenokit vollkommen übereinstimme. (Siehe auch Sidot***) und Schneider†).)

5. Deville und Troost††) erhielten ein in hexagonalen Prismen — die Form des Greenokits — krystallisirtes Schwefelcadmium beim Glühen von amorphem Sulfid im Wasserstoffstrom. Genannte Verfasser erklären diese Krystallbildung unter scheinbarer Sublimation darauf beruhend, dass bei Rothglühhitze Schwefelcadmium und Wasserstoff Cadmiumdampf und Schwefelwasserstoff geben, welche sich bei niedrigerer Temperatur wieder in Schwefelcadmium und Wasserstoff umsetzen. (Vergleiche hiermit meine Versuche über «das Glühen des Schwefelcadmiums im Wasserstoffstrom» Seite 44.)

6. Durch Glühen von Chlorcadmium im Schwefelwasserstoffstrom erhielt Schüler†††) kleine Krystalle von Schwefelcadmium, in Form von Prismen mit pyramidaler Zuspitzung. Vollständig lässt sich jedoch das Chlorcadmium, wie mir Versuche zeigten, nicht in das Sulfid überführen, da dasselbe in Folge seiner grossen Flüchtigkeit sehr leicht verdampft.

7. Schüler§) erhielt ferner Cadmiumsulfid bei der Reduction von schwefelsaurem Cadmiumoxyd mit Wasserstoff neben metallischem Cadmium, welches sich regulinisch, mit glänzenden Facetten umgeben, ausschied.

*) Journ. f. prakt. Chem. 72. pag. 338.

**) Journ. f. prakt. Chem. 87. pag. 374.

***) Journ. f. prakt. Chem. 100. pag. 310.

†) Journ. f. prakt. Chem. 108. pag. 22.

††) Journ. f. prakt. Chem. 87. pag. 374.

†††) Annal. d. Chem. u. Pharm. CXX. pag. 186.

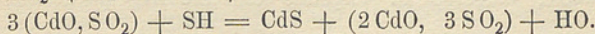
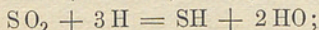
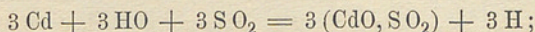
§) Journ. f. prakt. Chem. 87. pag. 374.

8. Ein krystallinisches Schwefelcadmium erhielt ich beim Glühen von amorphem Sulfid im Kohlensäurestrom. Dasselbe bildete in den Röhren, welche bei der Darstellung benutzt wurden, eine hellgelbe, dünne Schicht — ähnlich einer Sublimation — an der wohl eine krystallinische Structur, doch keine bestimmte Form zu erkennen war. Die Art seiner Bildung siehe Seite 44 «Glühen des Schwefelcadmiums im Kohlensäurestrom».

b) Bildung auf nassem Weg.

9. C. Geitner *) hat bei seinen Untersuchungen über das Verhalten von Metallen zu schwefliger Säure und Wasser gefunden, dass Cadmium mit jenen Agentien beim Erhitzen auf 200° C. in zugeschmolzenen Röhren, amorphes Schwefelcadmium und eine Menge nadelförmiger sechsseitiger Prismen bildet, welche letztere er jedoch nicht analysirte. Die Entstehung des Sulfids beruht auf der unter diesen Bedingungen stattfindenden Zersetzung der schwefligen Säure in Schwefel und Schwefelsäure und Vereinigung des ersteren mit dem Metall.

10. Fordos und Gélis**) untersuchten die Einwirkung wässriger schwefliger Säure auf Cadmiummetall. Abweichend von allen Metallen, die nach ihren Untersuchungen unter diesen Umständen schweflige Säure Salze bilden, zersetzt das Cadmium das Wasser, bildet Cadmiumoxyd, während der Wasserstoff in stat. nasc. einen Theil der schwefligen Säure reducirt, Schwefelwasserstoff und Wasser bildet. Das Cadmiumoxyd hat mit einer andern Menge schwefliger Säure schwefligsaures Cadmiumoxyd gebildet und durch die Einwirkung von je 1 Aeq. Schwefelwasserstoff auf 3 Aeq. des schwefligsauren Cadmiumoxyds entsteht Schwefelcadmium und saures schwefligsaures Cadmiumoxyd.



Schweitzer***) fand, dass sich auf diesem Weg ausser Cadmiumsulfid noch schwefligsaures, schwefelsaures, unterschwefligsaures und trithionsaures Cadmiumoxyd bildet.

*) Journ. f. prakt. Chem. 93. pag. 97.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 50. pag. 260.

***) Amer. Chem. No. 5 I. pag. 296.

11. Durch Fällung mit Schwefelwasserstoff, Schwefelalkalien oder unterschwefligsaurem Natron erhält man aus Cadmiumlösungen, welche — je nach dem Fällungsmittel — sauer, neutral oder alkalisch sein müssen, Schwefelcadmium, das je nach Art der Fällung in seinen physikalischen Eigenschaften Unterschiede zeigt. Dieses durch Fällung erhaltene Sulfid findet in nachstehenden Kapiteln nähere Beschreibung.

Ueber die Fällung des Cadmiums als Schwefelcadmium.

Das Cadmium wird aus seinen Lösungen im Allgemeinen mit Schwefelwasserstoffgas — aus seinen neutralen Lösungen mit unterschwefligsaurem Natron oder Schwefelalkalien — und aus seinen alkalischen Lösungen mit Schwefelalkalien vollständig ausgefällt.

Da die Fällungen nur unter ganz bestimmten Verhältnissen vor sich gehen, wenigstens so von statten gehen, dass die erhaltenen Niederschläge zu einer Bestimmung des Cadmiums als Sulfid brauchbar sind, so habe ich die Art und Weise studirt, unter der man Schwefelcadmium vollständig fällen und durch weitere Operationen diesen Niederschlag zu quantitativen Bestimmungen geeignet machen kann. Zugleich verband ich hiermit eine ausführliche Untersuchung aller, unter verschiedenen Umständen aus Cadmiumlösungen mit Schwefelwasserstoffgas entstehenden Niederschläge, mit besonderer Berücksichtigung der Qualität und Quantität der bei der Fällung anwesenden freien Säure, sowie der Farbe und Form des Sulfids, suchte das Verhalten desselben beim Glühen in verschiedenen Gasströmen kennen zu lernen und — da kein mit Schwefelwasserstoff gefälltes Sulfid rein ist — einen Weg zu finden, dieses in die reine Schwefelverbindung überzuführen.

Ich glaube, um dem nachstehenden Kapitel grössere Uebersichtlichkeit zu geben, dasselbe in folgende einzelne Abschnitte gliedern zu müssen:

- A. Allgemeine Eigenschaften des Schwefelcadmiums.
- B. Verhalten des Schwefelcadmiums beim Glühen in verschiedenen Gasströmen.
- C. Besondere Eigenschaften des Schwefelcadmiums durch Fällung seiner Lösungen mit Schwefelwasserstoff
 - a) in salzsaurer Lösung,
 - b) in schwefelsaurer Lösung.

D. Quantitative Bestimmung des Cadmiums als Sulfid durch Fällung mit Schwefelwasserstoff

- a) in salzsaurer Lösung,
- b) in schwefelsaurer Lösung.

E. Fällung des Cadmiums mit Schwefelalkalien.

F. Fällung des Cadmiums mit unterschwefligsaurem Natron.

A. Allgemeine Eigenschaften des Schwefelcadmiums.

Je nach seiner Fällungsweise zeigt das Schwefelcadmium eine sehr grosse Verschiedenheit in seiner Farbe, die von hellgelb bis zu dunkelroth in den mannigfaltigsten Stufen steigt. Diese Verschiedenheit ist jedoch, wie meine Untersuchungen ergaben, nur eine physikalische und hat auf den chemischen Charakter der genannten Verbindung nicht den geringsten Einfluss. Sowohl das dunkelrothe als das hellgelbe Sulfid besteht aus der gleichen Menge seiner Elemente, hat dasselbe Verhalten zu Säure, verändert sich in seiner Farbe wie äusseren Structur in höherer Temperatur gleichmässig etc. etc. Je heller der Niederschlag gefärbt ist, um so leichter ist sein spec. Gewicht; er ist in diesen Fällen viel mehr vertheilt und suspendirt in den Lösungen, aus denen er niedergeschlagen wird, als das dunkler gefärbte Sulfid, das compacter erscheint und sich in Folge dessen aus den Flüssigkeiten leichter absetzt. — Unter Umständen ist der Schwefelcadmiumniederschlag so fein, dass sich derselbe auf dem dichtesten Filter, auch bei wiederholter Filtration, nicht sammeln lässt und habe ich daher die Form des unter verschiedenen Bedingungen entstehenden Niederschlages besonders berücksichtigt.

Unter dem Mikroskop zeigen die Schwefelcadmiumniederschläge dieselbe Form. Sie stellen ein Aggregat kleiner, in dünner Schicht hellgelb, in dicker orange gefärbter Kügelchen vor, die bald gleichförmig, bald — wie krystallinisch verzweigte Nadeln aussehend — zusammengelagert sind. So erhielt ich aus einer stark sauren, heissen, stark nach Schwefelwasserstoff riechenden Cadmiumlösung, in der während des Einleitens von Schwefelwasserstoff kein Sulfid ausfiel, beim Erkalten der Lösung ein ganz krystallinisch aussehendes Schwefelcadmium, das jedoch, unter dem Mikroskop betrachtet, nur die beschriebenen kuglichen Formen zeigte.

Die Temperatur, — die Menge der freien Säure — die Quantität des Niederschlags selbst, sowie die der stets anhaftenden Cadmiumsalze sind wohl wesentlich die Ursache dieser auffallenden Farbenverschiedenheit des Schwefelcadmiums; doch lässt sich nicht sagen, dass Niederschläge, die bei gleicher Temperatur in gleich stark saurer Lösung gefällt sind — in ihrer Menge wie in der Verunreinigung durch beigemengte Cadmiumsalze identisch — dieselbe Nüance zeigen; häufig lehrte die Erfahrung, dass auch solche, unter denselben Bedingungen dargestellte Sulfidniederschläge wesentliche Farben-Differenzen zeigten.

Sobald die frisch gefällten Cadmiumniederschläge trocken werden, schwindet diese Farbdifferenz etwas, indem hellgefärbte Niederschläge dunkler werden. Selbst schon während des Filtrirens des hellgelb gefärbten Schwefelcadmiums wird dasselbe dunkler und ändert sich in diesem Sinn die Nüance desselben in dem Maassstabe, in dem dasselbe von der es umgebenden Flüssigkeit mehr und mehr getrennt wird.

Da sehr viele Schwefelmetalle chemisch gebundenes Wasser enthalten, so lag auch hier die Vermuthung nahe, dass das Schwefelcadmium verschiedene Mengen Hydratwasser enthalte und hierin vielleicht ein wichtiger Grund seiner Farbenverschiedenheit zu finden sei. Ich stellte deshalb zur Beantwortung dieser Frage eine Anzahl Versuche an, mit denen ich zugleich eine quantitative Bestimmung der beigemengten Cadmiumsalze verband um auch den Einfluss dieser auf die Farbe des Cadmiumsulfids näher zu studiren. — Zu diesem Zweck bereitete ich mir Niederschläge von Schwefelcadmium, die aus schwefelsaurer, salzsaurer und alkalischer, warmer wie kalter Lösung ausgefällt wurden. Dieselben wurden so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser nichts mehr aufgelöst enthielt; geschah die Fällung in der Wärme, so wurde auch das Auswaschen heiss vorgenommen und kalte Fällungen in der Kälte gereinigt. Alle Niederschläge wurden getheilt, der eine Theil bei 100° C. bis zu constantem Gewicht getrocknet und hierin die beigemengten Cadmiumsalze bestimmt, den anderen Theil trocknete ich zwei Monate lang über Schwefelsäure und bestimmte in der Lufttrocknen Masse den Gehalt an Wasser. Letzteres wurde durch Erhitzen der zu prüfenden Menge auf $110 - 115^{\circ}$ C. im Luftstrom bewerkstelligt und das Wasser entweder aus dem Gewichtsverlust oder durch Absorption desselben in Chlorcalciumröhren und Wägen bestimmt.

Ich gebe die Versuche in folgender Tabelle an:

| Qualität und Quantität der Säure. | Art der Fällung. | Farbe des Nieder- schlags. | Angewandtes Schwefel- cadmium Grm. | Wassergehalt in | | Angewandtes Schwefel- cadmium Grm. | Gehalt an Cadmium- salzen in | | |
|---|---------------------|-------------------------------------|---|--------------------|--------|---|------------------------------------|--------|-------|
| | | | | Grm. | Proc. | | Grm. | Proc. | |
| a) Saure Lösung. | | | | | | | | | |
| Schwefelsäure Salzsäure | 10 Proc.*) | Kälte | Orange | a) 0,5542 | 0,0020 | 0,360 | 0,2801 | 0,0120 | 4,284 |
| | | | | b) 0,7130 | 0,0018 | 0,252 | 0,2795 | 0,0103 | 3,685 |
| | 4 Proc. | Wärme (70° C) | Dunkel- roth | a) 0,5130 | 0,0016 | 0,311 | 0,2774 | 0,0081 | 2,920 |
| | | | | b) 0,5271 | 0,0020 | 0,389 | 0,2701 | 0,0089 | 3,200 |
| | 30 Proc.**) | Kälte | Orange | a) 1,3790 | 0,0036 | 0,261 | 0,2784 | 0,0039 | 1,400 |
| | | | | b) 0,8310 | 0,0028 | 0,337 | 0,2782 | 0,0052 | 1,900 |
| | 20 Proc. | Wärme (70° C) | Dunkel- roth | a) 0,1826 | 0,0022 | 0,270 | 0,2802 | 0,0035 | 1,300 |

b) Alkalische Lösung.

| | | | | | | | | |
|---------------------------------------|-------------------|-------------------|--------|--------|-------|---|---|---|
| Fällung mit Schwefel- ammonium. | Kälte | Röth- lichgelb | 0,4211 | 0,0030 | 0,713 | — | — | — |
| | Wärme (70° C.) | Dunkel- gelb | 0,6132 | 0,0039 | 0,642 | — | — | — |

Die hier aufgestellten Zahlen sind wohl hinlänglich Beweis dafür, den Wassergehalt des lufttrocknen Schwefelcadmiums als mechanisch beigemengten und nicht als chemisch gebundenen zu erkennen. Auch spricht die differirende Menge in gleichmässig behandelten und gefärbten Proben dafür, dass dieser anhaftende Wassergehalt von gar keinem Einfluss auf die Farbe ist und mithin bei der Charakteristik des Schwefelcadmiums unberücksichtigt bleiben kann. — Ueber den Einfluss, den die im Schwefelcadmium vorhandenen Cadmiumsalze auf dessen Farbe haben, lässt sich für die meisten, jedoch nicht für alle Fälle annehmen, dass durch einen Mehr- oder Mindergehalt derselben die Farbe des betreffenden Niederschlags heller oder dunkler wird. Die Tabelle zeigt, dass in den meisten Fällen die Quantität dieser Salze mit der Menge der freien Säure steigt.

*) 100 CC. der Cadmiumlösung enthielten 10 Proc. einer Salzsäure von dem spec. Gew. 1,11, entsprechend 22,4 % H Cl.

***) Die Schwefelsäure hatte das spec. Gew. 1,19, enthielt also 20,5 % SO₃.

An der Luft oxydirt sich das Schwefelcadmium, selbst bei sehr langer Berührung mit derselben absolut nicht und ist es auch nur in sehr geringem Maasse hygroskopisch.

In verdünnten Säuren ist das frisch gefällte Sulfid nur theilweise, am wenigsten in verdünnter Schwefelsäure löslich. Bei bestimmtem Verdünnungsgrad wirkt die Säure in der Kälte nicht auf dasselbe ein und habe ich weiter unten diese Concentrationspunkte sowohl von der Schwefelsäure wie Salzsäure näher angegeben. (Siehe C a und b). Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur zu und ist somit bei Siedehitze am bedeutendsten. Schwefelsäure und Salzsäure zersetzen das Sulfid dabei unter Ausscheidung von Schwefelwasserstoff und bilden die entsprechenden Cadmiumsalze;—Salpetersäure scheidet Schwefel aus, der zum Theil wieder oxydirt wird und gibt eine Lösung von Cadmiumnitrat + Cadmiumsulfat. Das geglühte Schwefelcadmium wird von verdünnten Säuren nur oberflächlich angegriffen, von concentrirter Salzsäure und Salpetersäure beim Kochen vollständig und leicht — von conc. Schwefelsäure nur äusserst schwierig und bei grossem Säureüberschuss gelöst.

In Wasser, Alkalien, Alkalisalzen, alkalischen Schwefelmetallen wie Cyanverbindungen bleibt das Schwefelcadmium sowohl in der Kälte wie Wärme vollkommen unlöslich. Wackenroder*) hat in seiner Arbeit über bleihaltige Zinkblumen darauf aufmerksam gemacht, dass die Schwefelverbindung des Cadmiums in Aetzammoniak nicht ganz unauflöslich sei, jedoch die im Hinblick auf diese Bemerkung von Fresenius**) angestellten Versuche beweisen die vollständige Unlöslichkeit des Sulfids in genannter Flüssigkeit.

Beim Zusammenkommen mit überschüssigem Alkali verändert das aus saurer Lösung gefällte Schwefelcadmium sowohl seine äussere Structur wie Farbe. Der ursprünglich fein vertheilte hellgelbe, wie der zusammengeballte dunkelrothe Niederschlag geht beim Digeriren mit Alkalien — besonders in der Wärme — in einen röthlich gelben, voluminösen Körper über.

In schmelzenden Alkalien wie Alkalicarbonaten löst sich das Schwefelcadmium auf und scheidet sich beim Erkalten in krystallinischer Form aus. (Siehe «Darstellungsweise des Schwefelcadmiums auf trockenem Weg» Seite 36.)

*) Buchner, Repertor. f. Pharm. Bd. 46, pag. 226.

**) Seine Anleit. zur quantit. Anal. 5. Aufl. 1866: Analyt. Belege No. 59.

B. Verhalten des Schwefelcadmiums beim Glühen in verschiedenen Gasströmen.

Bei dem Studium der Eigenschaften des Schwefelcadmiums war es nicht ohne Interesse, das Verhalten desselben beim Erhitzen in verschiedenen Gasströmen kennen zu lernen, um auch hier zugleich eine praktische Anwendung zur quantitativen Bestimmung des Cadmiums, als Schwefelcadmium, zu finden. Ich unternahm das Glühen des Sulfids im Luft-, Wasserstoff-, Schwefelwasserstoff- und Kohlensäurestrom und gelangte dabei zu folgenden Resultaten:

I. Glühen im Luftstrom.

Wird Schwefelcadmium über 100° C. erhitzt, so wird seine Farbe mit steigender Temperatur immer dunkler roth und die Masse sintert schliesslich zu einer fest zusammengebackenen strohgelben Masse zusammen. Bei keiner Temperatur wird dasselbe im Luftstrom zersetzt oder verflüchtigt, wohl aber oxydirt es sich oberflächlich, sobald das Erhitzen längere Zeit und über $135-140^{\circ}$ C. gesteigert wird. Die Oxydirbarkeit des Cadmiumsulfids ist jedoch bei Weitem geringer als die irgend eines Sulfids derselben Metallgruppe, — und lässt sich, sobald man das Erhitzen nicht länger als nöthig fortsetzt, durch direktes Erhitzen an der Luft, das Schwefelcadmium von aller Feuchtigkeit und dem beim Fällen ausgeschiedenen Schwefel befreien. — Ist das Cadmium aus salzsaurer Lösung als Sulfid gefällt, und somit durch Chlorcadmium verunreinigt, so geht beim Erhitzen letzteres in Form weisser Dämpfe weg, die sich an kälteren Stellen als krystallinischer Beschlag absetzen. Es lässt sich auf diesem Weg das Cadmiumsulfid vollständig von der beigemengten Chlorverbindung trennen und zwar um so leichter, je stärker der Luftstrom ist, dem man die erhitzte Schwefelverbindung aussetzt. Da die hierzu nöthige Temperatur nicht sehr hoch ist und die ganze Operation in verhältnissmässig kurzer Zeit von Statten geht, so oxydirt sich hierbei das Sulfid nur in sehr geringer Menge und lässt sich so auf diesem Wege fast rein erhalten. Diese Angaben beziehen sich jedoch nur auf kleinere Mengen von Schwefelcadmium, denn grössere verlangen sowohl höhere Temperatur wie längere Zeit und geben auch nicht alles Cadmiumchlorid in der Hitze ab; Theile von Letzterem werden von der fest zusammengebackenen Sulfidmasse eingeschlossen und lassen sich dann durch kein Mittel mehr daraus entfernen. — Schwefelcadmium mit Chloralkalien im Luftstrom erhitzt,

liefert Chlorcadmium, das sich an kälteren Stellen in sehr schönen glänzenden Prismen als Sublimation absetzt. —

II. Glühen im Wasserstoffstrom.

Beim Glühen von Schwefelcadmium im Wasserstoffstrom zersetzt sich dasselbe vollständig und leicht in Schwefel und metallisches Cadmium. Durch Anwesenheit des freien Schwefels, Wasserstoffs und verdampfenden Cadmiummetalls, bilden sich wieder vorübergehend an etwas kälteren Stellen geringe Sulfidschichten, die sich jedoch bei weiterem Glühen wieder in genannter Weise zersetzen. Auch bei Gegenwart von Schwefel findet die nämliche Zersetzung statt, indem erst aller Schwefel wegsublimirt und sodann das Sulfid sich vollständig verflüchtigt. — Ich wandte das Glühen des Schwefelcadmiums im Wasserstoffstrom häufig bei der Prüfung desselben auf seine Reinheit an.

III. Glühen im Schwefelwasserstoffstrom.

Wird Schwefelcadmium im Schwefelwasserstoffstrom erhitzt, so bleibt es mit Ausnahme der unter I. beschriebenen Farben- und Structurveränderung vollkommen unverändert. Während des Glühens scheidet sich Schwefel aus, der aber leicht und ohne Einfluss auf das Sulfid durch gelindes Erhitzen im Luftstrom weggetrieben werden kann. Abgewogene Proben von reinem Schwefelcadmium, welche ich sowohl bei niedriger als sehr hoher Temperatur im Schwefelwasserstoffstrom erhitzte, hatten nach Wegtreiben des Schwefels stets constantes Gewicht. — Enthält Schwefelcadmium Cadmiumchlorid, so gelingt es auch bei dem vorsichtigsten Erhitzen im schwachen Schwefelwasserstoffstrom nicht, das Chlorid vollständig in die Schwefelverbindung überzuführen; der grösste Theil desselben sublimirt stets weg, — der Rest zersetzt sich mit dem Schwefelwasserstoff unter Bildung eines krystallinischen Beschlags von Schwefelcadmium. — Das aus schwefelsaurer Lösung ausgefällte Sulfid, welches mehr oder weniger schwefelsaures Cadmiumoxyd enthält, wird beim Glühen im Schwefelwasserstoffstrom vollständig in Schwefelcadmium übergeführt, so dass hierdurch ein Mittel an die Hand gegeben ist, bei quantitativen Bestimmungen ein reines Sulfid zu erhalten. —

IV. Glühen im Kohlensäurestrom.

Chlorcadmiumhaltiges Schwefelcadmium wurde in einem Schiffchen in eine lange, an verschiedenen Stellen eng ausgezogene Glasröhre gebracht und in dieser über dem Verbrennungsofen unter Durchleiten von

Kohlensäure erhitzt. Es hatte letzteres den Zweck, die hierbei sublimirenden Theile von Stelle zu Stelle treiben und so die Sublimationsprodukte trennen zu können. —

Die Kohlensäure — aus Marmor und Salzsäure bereitet — wurde in Wasser gewaschen, mit Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet und zur Entfernung jeder Spur mitgerissener Säure über Kupferspäne geführt.

Bei mässigem Erhitzen ging das Chlorcadmium weg, welches sich theils als ein weisses Sublimat an die kälteren Glaswände ansetzte, theils sich in Form weisser Dämpfe verflüchtigte, die in vorgelegtem Wasser absorbirt wurden. —

Nachdem sich bei weiterem Erhitzen keine Dämpfe von Chlorcadmium mehr zeigten und dieses aus der Röhre vollständig weggetrieben war, wurde dieselbe an der Stelle sehr stark geglüht, an der sich das Sulfid befand und ein starker Kohlensäurestrom durchgeleitet. An den kälteren Stellen beschlug sich hierbei die Röhre mit einer langen Schicht von stark glänzendem Cadmiummetall. Mit blossen Auge betrachtet, hatte die Metallschicht ein äusserst krystallinisches Aussehen und sehr starken Glanz, — unter dem Mikroskop jedoch war es ein nur sehr unvollkommen krystallinisches Gebilde, in dem nicht eine einzige bestimmte Form zu erkennen war.

Hinter der metallischen Cadmiumschicht befand sich ein hellgelber, dünner Beschlag — ähnlich einer Sublimation — von undeutlich krystallinischem Schwefelcadmium. Derselbe wurde jedoch bei stärkerem Glühen wieder grösstentheils zersetzt.

Da ich aus dem oben beschriebenen Verhalten des Schwefelcadmiums beim Glühen in den dasselbe nicht reducirenden Gasströmen mit voller Sicherheit die fixe Beschaffenheit desselben kannte und dasselbe nochmals durch ein sehr heftiges Glühen von Cadmiumsulfid im Stickstoffstrom bestätigt fand, so war ich über dies eigenthümliche Auftreten von Cadmiummetall zu folgenden Schlüssen veranlasst:

- 1) Es konnte die Zersetzung von dem, beim Glühen noch zurückgebliebenen Chlorcadmium —
- 2) von der Einwirkung dieses Salzes auf Schwefelcadmium unter Bildung von Chlorschwefel und Cadmium, — und endlich
- 3) von einer Zersetzung der Kohlensäure durch Schwefelcadmium herühren.

Diesen Schluss musste ich als letzten annehmen, da ich mich eines ähnlichen Falls nicht entsinnen kann. — Zur Beantwortung dieser Fragen stellte ich nun folgende Versuche an:

1) Chemisch reines, durch Sublimation erhaltenes Chlorcadmium wurde in einer Glasröhre im Kohlensäurestrom geglüht, die sublimirenden Theile an verschiedenen Stellen über sehr stark glühende Theile der Röhre und die Dämpfe durch eine ganz verdünnte, chemisch reine Jodkaliumlösung geleitet, die mit einem Tropfen ganz verdünnten Stärkekleisters versetzt war. Es hatte dies den Zweck, allenfalls durch Zersetzung des Salzes freigewordenes Chlor durch die Entstehung von blauem Jodamylum zu erkennen. Jedoch weder Chlor noch metallisches Cadmium traten bei diesem Versuche auf. —

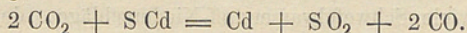
Ebenfalls chemisch reines Chlorcadmium wurde in einer Kohlensäureatmosphäre in einer an beiden Seiten zugeschmolzenen Glasröhre einer Temperatur von 250—260⁰ C. ausgesetzt. Die Röhre war während des Erhitzens mit dicken, weissen Dämpfen gefüllt, die sich beim Erkalten in Form durchsichtiger, sehr schön ausgebildeter Prismen an den Glaswänden ablagerten und in Wasser vollständig löslich waren. — Durch diese Versuche war nun hinlänglich bewiesen, dass die oben vermuthete Zersetzung und das Auftreten von Cadmiummetall nicht von Chlorcadmium herrühren konnte.

2) Reines Schwefelcadmium — durch Reduction von schwefelsaurem Cadmiumoxyd im Schwefelwasserstoffstrom erhalten — wurde im Kohlensäurestrom einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt. Es traten hierbei dieselben Zersetzungerscheinungen auf, wie in dem oben beschriebenen Versuch und war durch dieses Experiment vollständig der Beweis geliefert, dass eine Einwirkung von Chlorcadmium auf Schwefelcadmium nicht stattfindet.

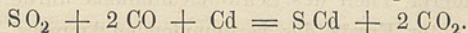
3) Es konnte mithin nur noch die Kohlensäure diese eigenthümliche Zersetzung des Schwefelcadmiums verursachen, welche Vermuthung auch folgende Versuche bestätigen:

Vollkommen chemisch reines Cadmiumsulfid wurde sehr heftig im Kohlensäurestrom geglüht und die Dämpfe durch eine hellblaue Lösung von Jodamylum geführt. Sobald sich metallisches Cadmium zu erkennen gab, wurde die hellblaue Lösung vollständig entfärbt. Ich wiederholte diese Versuche mit der blauen Jodamylum-Solution; die Entfärbung dauerte so lange, als ich das heftige Glühen des Schwefelcadmiums fortsetzte. Die entfärbten Amylumlösungen wurden filtrirt, das Filtrat mit

einem Tropfen Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryum versetzt, wodurch ein nicht unbedeutender Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entstand. — Es war mithin schweflige Säure, welche die Entfärbung der Jodamylumlösung hervorbrachte. Dieselbe konnte nur aus dem Schwefel des Schwefelcadmiums und — da die ganze Röhre mit Kohlensäure gefüllt war — durch den Sauerstoff der Kohlensäure gebildet worden sein. Die Kohlensäure musste demnach zu Kohlenoxyd, das Schwefelcadmium zu metallischem Cadmium reducirt werden. Die Zersetzung ist mithin nach folgendem Schema verlaufen:



Es bleibt nun schliesslich noch die Frage zu beantworten: worauf beruht die Bildung des bei beschriebenem Versuch entstandenen Cadmiumsulfids? Dass zur Entstehung desselben die Temperatur von wesentlichem Einfluss ist, beweist vor Allem die Lage desselben, denn es befand sich stets zwischen der Metallschicht, welche gelinde erwärmt — und dem zu dem Versuch angewandten Schwefelcadmium, welches stark ge- glüht wurde. Das Auftreten dieser krystallinischen Sulfidschicht kann mithin nur die Erklärung finden, dass die hier obwaltenden Körper — wie Cadmiumdämpfe, schweflige Säure und Kohlenoxydgas — entstanden bei sehr hoher Temperatur — bei gelinderem Erhitzen sich wieder in sehr geringen Mengen im umgekehrten Sinn zersetzen und wieder Schwefelcadmium und Kohlensäure nach folgender Formel bilden:



Es wirkt mithin hier das Kohlenoxyd wieder reducirend auf die schweflige Säure ein.

C. Besondere Eigenschaften des durch Fällung mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Schwefelcadmiums:

a) aus salzsaurer Lösung.

Fällt man Cadmium in salzsaurer Lösung — neutral oder sauer, warm oder kalt — mit Schwefelwasserstoff aus, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser so lange, bis Silberlösung keine Spur von Salzsäure im Waschwasser zu erkennen gibt, löst sodann den Niederschlag in heisser, verdünnter Schwefelsäure, die vollkommen chlorfrei ist, auf, so gibt in dieser Lösung salpetersaures Silberoxyd, nach dem Wegkochen des Schwefelwasserstoffs und Zusatz von etwas Salpetersäure einen Niederschlag von Chlorsilber. Derselbe entsteht — wie schon oben erwähnt — bei allen so behandelten Niederschlägen von Cadmiumsulfid und ist die

geringste Menge desselben, die ich bei meinen Versuchen fand, immerhin zu bedeutend, um sie bei quantitativen Bestimmungen vernachlässigen zu können.

Die Menge dieses beigemengten Chlorcadmiums ist bei verschiedener Quantität des Sulfidniederschlags, ferner bei wechselnden Säuremengen sehr different; für die meisten Fälle lässt sich das Gesetz aufstellen, dass mit zunehmender Säuremenge auch der Gehalt an Chlorcadmium steigt.

Es gibt viele Schwefelwasserstoff-Niederschläge, denen Metallsalze beigemischt sind — besonders das Schwefelblei — doch lassen sich diese entweder mit Wasser extrahiren, oder durch Digestion mit Schwefelammon etc. vollständig wieder in Sulfide überführen. Bei dem mit Chlorcadmium verunreinigten Schwefelcadmium haben aber alle solche Versuche nicht zu dem erwünschten Resultate geführt.

In Cadmiumchloridlösung wurde bei Gegenwart freier Salzsäure Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Niederschlag vollständig ausgewaschen, in Wasser vertheilt und folgende Versuche damit angestellt:

1) Ein Theil wurde mit Wasser mehrere Stunden lang gekocht, filtrirt, das Filtrat eingedampft und mit Salpetersäure und Silbersolution versetzt — die Flüssigkeit blieb vollkommen klar.

2) Ein anderer Theil des Schwefelcadmiums wurde mit Ammon in Wasserbade — unter Ersatz des verdampfenden Ammons — lange Zeit bei 80—90° C. digerirt, um das beigemengte Chlorcadmium auf diesem Weg in ammoniakalische Lösung zu bringen. Das vom Niederschlag befreite Filtrat enthielt jedoch weder eine Spur Chlor noch Cadmium.

3) Von demselben Sulfid wurde ein dritter Theil lange mit vollkommen chlorfreiem Schwefelammonium gekocht, filtrirt, und das Filtrat, jedoch vergeblich, auf Chlor geprüft. Somit war auch auf diesem Weg eine Ueberführung des Chlorcadmiums in die Schwefelverbindung unmöglich.

Es gelingt mithin auf keine Art, ein reines, aus salzsaurer Lösung ausgefälltes Schwefelcadmium auf nassem Weg zu erhalten, und würde es auch durch einen dieser beschriebenen Versuche möglich sein, so leidet das so behandelte Cadmiumsulfid an dem grossen Mangel, dass es durch diese Operationen zur quantitativen Bestimmung in eine vollkommen ungünstige Form übergeführt wird. Einmal ist dasselbe in der Flüssigkeit zum grössten Theil so fein suspendirt, dass es sich gar nicht oder

nur durch ein sehr häufig wiederholtes Filtriren auf dem Filter vollständig sammeln lässt, dann haftet es sehr fest an den Gefässwänden, von denen es kaum mechanisch zu befreien ist, und endlich lässt es sich in dieser Form sehr schwer auswaschen. Es bleibt mithin in diesem Fall nichts übrig, als das gewogene, chlorcadmiumhaltige Sulfid durch Glühen im Luftstrom von demselben zu befreien, den Rückstand wieder durch Glühen im Schwefelwasserstoffstrom zu reduciren (da sich bei dem ersten Glühen schwefelsaures Cadmiumoxyd gebildet hat), zu wägen und aus dem Gewichtsverlust das dem Chlorcadmium entsprechende Schwefelcadmium zu berechnen.

Mag nun auch jede andere Fällungsweise des Cadmiums als Schwefelcadmium — oder eine andere Bestimmungsart desselben — vor der in Rede stehenden den Vorzug verdienen, so bleibt es immerhin für die quantitative Bestimmung und besonders für die Trennung des Cadmiums von anderen Elementen von Wichtigkeit, das Verhalten desselben beim Fällen mit Schwefelwasserstoff zur freien Salzsäure kennen zu lernen. Bei dem Studium dieses Gegenstandes habe ich mir folgende zwei Fragen gestellt: Bei welcher Menge freier Säure ist die Fällung eine vollständige, und ferner: bei welcher Menge derselben wird kein Cadmium mehr gefällt. Ich beziehe diese Angaben sowohl auf warme wie kalte Lösungen und habe dabei Form und Farbe jedes einzelnen Niederschlages studirt. Im Folgenden versuche ich nun die bei dieser Untersuchung erlangten Resultate zusammenzustellen und sie mit den bisher über diese Punkte gemachten Erfahrungen zu vergleichen.

α) Fällung in kalter Lösung.

(Specifisches Gewicht der Salzsäure = 1,11 = 22,4 % HCl.)

Versuch I. In einem Kolben, in dem 100 CC. markirt waren, wurden 0,3 Grm. reines Cadmiumoxyd in 3 CC. Salzsäure gelöst und die Lösung bis zur Marke verdünnt. Beim Einleiten eines Stroms von reinem Schwefelwasserstoffgas entstand sofort ein hellgelber Niederschlag, der zum grössten Theil in der Flüssigkeit suspendirt blieb, an den Glaswänden leicht in die Höhe stieg und zum grössten Theil fest daran haftete. Nach kurzer Zeit setzte er sich — jedoch nicht vollständig — ab und war dann orange gefärbt. — Das Filtriren des Niederschlages gelang äusserst schwierig; es war ein wiederholtes Zurückgiessen des Filtrats erforderlich um allen Niederschlag auf dem Filter zu sammeln; — die Fällung war, wie die nähere Untersuchung des Filtrats ergab, eine vollständige.

Die schwefelsaure Lösung des so dargestellten Schwefelcadmiums gab mit Silbersolution einen nicht unbedeutenden Niederschlag von Chlorsilber. Ein unter denselben Bedingungen gefällter, ebenso gefärbter Niederschlag von Schwefelcadmium, der nach dem Trocknen bei 110° C. 0,2718 Grm. wog, gab nach dem Wegtreiben des Chlорcadmiums im Luftstrom und der darauf folgenden Reduction mit Schwefelwasserstoff einen Gewichtsverlust von 0,0081 Grm., welcher Menge 2,98 Proc. Chlорcadmium entsprachen. Der gewogene Rückstand wurde in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Silbersolution geprüft, wodurch noch eine geringe Trübung von Chlorsilber entstand.

Meine Versuche, das Cadmium nach diesen Fällungsbedingungen quantitativ zu bestimmen, scheiterten an der Schwierigkeit, diesen Niederschlag zu filtriren und auszuwaschen.

Versuch II. 0,3 Grm. Cadmiumoxyd, gelöst in 10 CC. Salzsäure und mit Wasser verdünnt zu 100 CC., gaben mit Schwefelwasserstoff nach 40—50 Secunden einen anfangs hellgelben, später orangefarbenen Niederschlag, der, bei Weitem mehr compact als der vorige, bald zu Boden sank, leicht filtrirt und ausgewaschen werden konnte. Der Niederschlag enthielt verhältnissmässig sehr viel Chlорcadmium und fand ich in

| Schwefelcadmium | Chlорcadmium | |
|-----------------|----------------|-------|
| Grm. | Grm. | Proc. |
| 0,2801 | 0,0120 | 4,284 |
| 0,2795 | 0,0103 | 3,685 |
| 0,2781 | 0,0089 | 3,200 |

Es sind diese Angaben nicht nur Belege für die Menge, sondern auch für den differirenden Gehalt an Chlорcadmium in dem nach einer Weise gefällten Cadmiumsulfid.

Versuch III. In 100 CC. einer 0,3 Grm. Cadmiumoxyd und 14 CC. Salzsäure enthaltenden Lösung wurde so lange Schwefelwasserstoff geleitet, bis die Flüssigkeit damit gesättigt war. Etwa nach $1\text{—}1\frac{1}{2}$ Minuten begann die Ausscheidung von anfangs hellgelbem, später röthlichem Cadmiumsulfid. Die Fällung war vollständig. —

14 Proc. Salzsäure von dem spec. Gewicht 1,12 bilden die Grenze für die vollständige Ausscheidung des Cadmiums als Schwefelcadmium in kalter Lösung.

Schon bei 14,5 Proc. Säure werden Spuren desselben gelöst. — In den folgenden Versuchen, die für die quantitativen Cadmiumbestim-

mungen keinen Werth haben, beschränke ich mich nur auf die kurze Beschreibung des Niederschlags.

Versuch IV. In Lösungen von 0,3 Grm. Cadmiumoxyd in 15 CC. — 18 CC. — und 20 CC. Salzsäure, verdünnt zu 100 CC., erzeugte Schwefelwasserstoff erst nach langem Einleiten röthlich-gelbe bis orange-rothe Niederschläge. Dieselben sind dicht zusammengeballt, in Folge dessen sie sich leicht zu Boden setzen; ihre Mengen nehmen im Verhältniss der steigenden Säuremenge ab.

Versuch V. In 22 Proc. Salzsäure von dem spec. Gew. 1,11 ist das Schwefelcadmium in der Kälte vollständig löslich.

β) Fällung in warmer Lösung. (70° C.)

Versuch I. 0,3 Grm. Cadmiumoxyd wurden in 3 CC. Salzsäure gelöst, die Lösung zu 100 CC. verdünnt, auf 70° C. erwärmt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 10—15 Secunden entstand ein hellgelber Niederschlag, der aber bald eine orange- und endlich dunkelrothe, mit dem Schwefelantimon ganz identische Farbe zeigte. Derselbe fällt leicht zu Boden und lässt sich sehr gut filtriren und auswaschen.

Die Fällung ist, wie die Untersuchung des Filtrats ergeben hat, eine vollständige.

Die salpetersaure Lösung des so gefällten Schwefelcadmiums gab mit Silbernitratlösung einen Niederschlag von Chlorsilber. Bei der Bestimmung des Gehalts an Chlorcadmium erhielt ich folgende Resultate:

| Schwefelcadmium | Chlorcadmium | |
|-----------------|----------------|-------|
| Grm. | Grm. | Proc. |
| 0,2783 | 0,0093 | 3,342 |
| 0,2774 | 0,0081 | 2,920 |
| 0,2701 | 0,0089 | 3,200 |

Versuch II. In einer 5 Proc. Salzsäure enthaltenden erwärmten Cadmiumlösung (enthaltend 0,3 Grm. Cadmiumoxyd auf 100 CC. Flüssigkeit) erzeugte Schwefelwasserstoff nach 1—1½ Minuten einen dunkelrothen Niederschlag von Schwefelcadmium.

5 Proc. Salzsäure von dem spec. Gew. 1,11 bilden die Grenze für die vollständige Ausscheidung des Cadmiums als Schwefelcadmium in warmer Lösung.

Bei Gegenwart von 5,8—6 Proc. Säure werden schon verhältnissmässig bedeutende Mengen Cadmiumsulfid gelöst.

Versuch III. In 0,3 Cadmiumoxyd, gelöst in 18 CC. Salzsäure, die Lösung erwärmt auf 70⁰ C. und verdünnt zu 100 CC., wurde sehr lange Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach etwa 3—4 Minuten fielen ganz geringe Mengen eines dunkelroth gefärbten Niederschlags aus. Beim Erkalten setzte sich Schwefelcadmium in Form eines ganz krystallinisch scheinenden, intensiv roth gefärbten Niederschlags ab, der jedoch unter dem Mikroskop betrachtet nichts als ein Aggregat kleiner Kügelchen war.

Versuch IV. In 19 Proc. Salzsäure von dem spec. Gew. 1,11 ist das Schwefelcadmium in der Wärme vollständig löslich.

Schon früher wurde in dem hiesigen Laboratorium eine Arbeit von R. Grundmann*) über die Löslichkeit des Schwefelcadmiums in Salzsäure ausgeführt, doch stimmen die von dem genannten Verfasser erhaltenen Resultate durchaus nicht mit den meinen überein. In folgender Tabelle gebe ich die von ihm angestellten Versuche im Vergleiche mit den meinen, an.

| | Salzsäure. | Cadmiumoxyd. | Flüssigkeitsmenge. | Art der Fällung. | Bemerkungen. |
|-----------|------------|--------------|--------------------|------------------|---|
| | CC. | Grm. | | | |
| Grundmann | 1,5 | 0,2—0,3 | 100 | kalt | Vollständige Fällung mit Schwefelwasserstoff. |
| Follenius | " | " | " | warm | |
| G . . . | 3 | " | " | kalt | desgl. |
| F . . . | " | " | " | warm | |
| G . . . | 7,5 | " | " | kalt | Keine Fällung. Vollständige Fällung. |
| F . . . | " | " | " | warm | |
| F . . . | 22 | " | " | kalt | 0,002—0,003 Cd S in Lösung. Keine Fällung. desgl. |
| | 18,5—19 | " | " | warm | |

Grundmann hat also schon keine Cadmiumfällung mehr bei 7,5 Proc. Salzsäure erhalten, bei welchem Gehalt nach meinen Ver-

*) Journal f. prakt. Chem. 72. Bd. pag. 241.

suchen in der Kälte noch alles Cadmium gefällt, — in der Wärme nur in sehr geringer Menge gelöst wird. Die Differenzen werden jedoch noch bei Weitem grösser, wenn man in Betracht zieht, dass Grundmann bei seinen Versuchen eine Salzsäure von dem spec. Gewicht 1,10 anwandte, während die meine ein solches von 1,11 hatte, zwischen welchen Zahlen eine Differenz von 4 Proc. H Cl liegt.

Die häufige Wiederholung der beschriebenen Versuche, sowie die Resultate, welche im hiesigen Laboratorium bei Berücksichtigung der von mir festgestellten Löslichkeit des Cadmiumsulfids in Salzsäure erhalten werden, lassen mich mit voller Sicherheit auf die Richtigkeit meiner Versuche schliessen.

b) Fällung in schwefelsaurer Lösung.

Schon in dem Kapitel A. über die allgemeinen Eigenschaften des Schwefelcadmiums erwähnte ich, dass dasselbe in verdünnter Schwefelsäure bei Weitem schwieriger löslich ist, als in jeder andern Mineralsäure. Es eignet sich mithin diese Säure bei Weitem besser zur Fällung des Cadmiums als Sulfid aus sauren Lösungen, da man mit der Menge derselben lange nicht so vorsichtig zu sein braucht, als mit der Salzsäurequantität. —

So wie nun das aus salzsaurer Lösung ausgeschiedene Sulfid durch Chlorcadmium verunreinigt ist, enthält die in schwefelsaurer Lösung ausgeschiedene Schwefelverbindung stets kleine Mengen von schwefelsaurem Cadmiumoxyd, die sich ebenso wenig wie das Chlorcadmium extrahiren oder auf nassem Weg in Sulfid überführen lassen. Die Quantität des Salzes ist geringer als — unter den entsprechenden Bedingungen — die des Chlorcadmiums, doch ist sie in allen Fällen viel zu gross, um sie bei quantitativen Versuchen unberücksichtigt lassen zu können. Es gelingt jedoch leicht beim Glühen der mit Sulfat verunreinigten, trocknen Verbindung im Schwefelwasserstoffstrom ein reines Sulfid zu erhalten. Da sich hierbei geringe Mengen Schwefel ausscheiden, so muss dieser entweder mit Schwefelkohlenstoff extrahirt oder durch gelindes Erhitzen im Luftstrom weggeglüht werden.

Wägt man die bei 100⁰ C. getrocknete Masse, so entspricht der durch die Reduction im Schwefelwasserstoff entstehende Gewichtsverlust dem Gehalt an schwefelsaurem Cadmiumoxyd, das sich aus der Gleichung $4 O$ (nämlich $Cd O, SO_3 - Cd S$): $Cd O, SO_3 =$ der Gewichtsverlust: x leicht berechnen lässt.

Die zu den Versuchen verwandte Schwefelsäure hatte das spec. Gewicht 1,19, dem 20—21 Proc. SO_3 entsprechen. Da die Versuche in gleicher Weise wie die unter a beschriebenen ausgeführt wurden, so gebe ich die Resultate nur mit kurzen Bemerkungen in folgender Tabelle an.

| Schwefel- säure. | Cadmium- oxyd. | Flüssigkeits- menge. | Gehalt des Niederschlags an schwefel- saurem Cadmiumoxyd. | Bemerkungen. |
|--|-------------------|-------------------------|---|---|
| CC. | Grm. | CC. | Proc. | |
| a) Fällung in kalter Lösung. | | | | |
| 5—40 | 0,3 | 100 | 1) 1,834 | Der Niederschlag entsteht sofort, ist anfangs hellgelb, später dunkler. Bei Gegenwart von weniger als 25 Proc. Säure ist er in der Flüssigkeit fein vertheilt und mithin schwierig zu filtriren. Die Fällung ist vollständig. |
| | " | " | 2) 2,107 | |
| | " | " | 3) 1,993 | |
| 40—70 | " | " | 1) 1,400 | Die hellrothe Fällung entsteht nach einigen Secunden und ist vollständig. Durch die dichtere Beschaffenheit lässt sich dieselbe leicht filtriren. |
| | " | " | 2) 1,900 | |
| | " | " | 3) 1,161 | |
| 70—100 | " | " | — | Vollständige, doch erst nach längerem Einleiten des Schwefelwasserstoffs entstehende Ausscheidung des Sulfids. Die Farbe ist der des Schwefelantimons sehr ähnlich. |
| | " | " | — | |
| | " | " | — | |
| β) Fällung in warmer Lösung (bei 70° C). | | | | |
| 10 | 0,3 | 100 | 1) 1,007 | Rother, zusammengeballter Niederschlag. Die Fällung entsteht sofort und ist vollständig. |
| | " | " | 2) 0,943 | |
| 20—30 | " | " | 1) 1,281 | Vollständige, dunkelrothe Fällung. Der Niederschlag eignet sich seiner äusseren Beschaffenheit wegen sehr gut zu quantitativen Bestimmungen. |
| | " | " | 2) 1,508 | |
| | " | " | 3) 1,300 | |
| 35 | " | " | — | Spuren von Schwefelcadmium in Lösung. |
| 70—100 | " | " | — | Sehr unvollkommene Ausscheidung von dunkelrothem Sulfid. |

Ueber das Filtriren, Auswaschen, Trocknen und Glühen des Schwefelcadmiums.

Bevor ich zur Anwendung der im Vorhergehenden ausführlich beschriebenen Versuche über die Eigenschaften des Schwefelcadmiums zu

dessen quantitativen Bestimmungen schreite, glaube ich noch einige Worte über die hierzu erforderlichen Operationen sagen zu müssen.

Das Filtriren ist in den auf Seite 17 beschriebenen Asbestfiltern vorzunehmen und in diesen nur allein möglich. Die Filtration selbst ist am zweckmässigsten mit der von Dahlen*) angegebenen Hebevorrichtung auszuführen, und da das Schwefelcadmium stets vor der Wägung geglüht werden muss, ist besondere Aufmerksamkeit dahin zu richten, jede Spur organischer Substanz entfernt zu halten. Die an den Gefässwänden haftenden Theile des Niederschlags sind meistens nur sehr schwierig davon zu befreien und wird man in derselben Zeit, die zu dieser mechanischen Operation erforderlich sein wird, weit genauer zum Ziel gelangen, wenn man diese geringen Mengen von Sulfid in Schwefelsäure löst und als schwefelsaures Cadmiumoxyd nach Seite 8 bestimmt.

Durch die Anwendung einer Hebevorrichtung ist das Auswaschen der Niederschläge bedeutend erleichtert. War der Niederschlag compact und mithin kein Durchgehen durch's Filter zu befürchten, so wasche man sofort mit kochendem Wasser aus. Feinere Niederschläge, die erst nach wiederholtem Zurückgiessen des Filtrats vollständig zu sammeln waren, müssen mit angesäuertem Wasser (1—2 Proc. Schwefelsäure enthaltend) ausgelaut werden, da dieselben von Neuem wieder theilweise durch die Filterporen gehen, sobald reines Wasser an die Stelle der am Niederschlag haftenden Säure oder Salzlösungen tritt. Sobald jedoch die Niederschläge fest auf dem Asbest anliegen, was durch wiederholt starkes Saugen mittelst der Saugpumpe möglich ist, muss das Auswaschen mit reinem, heißem Wasser vorgenommen werden.

Zum Trocknen des Schwefelcadmiumniederschlags verschliesse man den weiteren Theil der Asbeströhre mit einem durchbohrten Korkstopfen, führe in diesen eine Glasröhre und bringe das Ganze so in ein Luftbad, dass das Ende der Glasröhre sowie die enge Asbeströhre mit einem Gasometer resp. Aspirator und den nöthigen Reinigungsapparaten verbunden werden kann. Man erhitze nun langsam steigend auf 100 bis 110° C. unter Durchleiten eines ziemlich starken Luftstroms von dem weiten zum engen Theil des Filters. Die Feuchtigkeit wird auf diese Weise rasch und vollständig entfernt. Das noch warme Filter wird — von Stopfen und Glasröhre befreit — in dem auf Seite 17 beschriebenen Exsiccator vollständig erkalten lassen und sodann gewogen.

Zum Glühen bringe man wieder Stopfen und Glasröhre in das

*) Zeitschrift für analyt. Chemie 11. pag. 184.

Filter hinein und verbinde diese mit dem nöthigen Gas- resp. den erforderlichen Reinigungsapparaten. Das Glühen beginne man vorsichtig, um ein Springen des Filters zu vermeiden; der Gasstrom wird wieder — nicht zu stark — von dem weiten zum engen Theil der Röhre durchgeführt. —

Quantitative Bestimmung des Cadmiums als Schwefelcadmium durch Fällung mit Schwefelwasserstoff.

In dem folgenden Kapitel versuche ich nun die Analysen zu beschreiben, welche ich, gestützt auf die in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Erfahrungen über Eigenschaften und Verhalten des Schwefelcadmiums, zu dessen quantitativer Bestimmung anstellte. Da die hiermit verbundenen Operationen schon im vorletzten Kapitel beschrieben sind, so erwähne ich diese nur kurz, da es sich hier wesentlich um die Genauigkeit der Resultate handelt.

Es wurden hierzu die auf Seite 4 beschriebenen Lösungen verwandt und die Analysen sowohl auf Fällungen in der Wärme wie Kälte, in salzsaurer wie schwefelsaurer Lösung ausgedehnt.

a) Fällung in salzsaurer Lösung.

a) In der Kälte.

Versuch I. Zu 50 CC der auf Seite 4 beschriebenen salzsauren Cadmiumlösung, enthaltend 3 CC. Säure, wurden noch 7 CC. derselben Salzsäure zugesetzt und das Ganze auf 100 CC. verdünnt. Der durch Schwefelwasserstoff entstandene, orangefarbige Niederschlag wog nach dem Trocknen bei 110° C. 0,2783 Grm. Der Niederschlag wurde sodann im trocknen Luftstrom geglüht, bis keine Chlorcadmiumdämpfe mehr weggingen, hierauf im Schwefelwasserstoffstrom das gebildete Sulfat reducirt und die hierbei ausgeschiedene Menge von Schwefel durch gelindes Erhitzen im Luftstrom wieder weggetrieben. Die vollständig erkaltete Masse hatte das constante Gewicht 0,2681 Grm., mithin enthielt die erste Fällung 0,0102 Grm. Chlorcadmium, dem 0,0079 Grm. Schwefelcadmium entsprechen. Als Gesamtmenge des Sulfids wurden daher

| | |
|-----------|---|
| Gefunden | 0,2760 Grm. = 99,86 Proc. Schwefelcadmium |
| Berechnet | 0,2764 Grm. |
| Differenz | — 0,0004 Grm. |

Der Rückstand wurde auf einen Gehalt an Chlor und Schwefelsäure geprüft, jedoch von beiden keine Spur gefunden.

Versuch II. 50 CC. der Lösung, behandelt wie im Versuch I., gaben mit Schwefelwasserstoff gefällt 0,2774 Grm. bei 110⁰ C. getrocknetes Schwefelcadmium. Durch Glühen im Luft- und Schwefelwasserstoffstrom erhielt ich eine Gewichts-differenz von 0,020 Grm., entsprechend 0,016 Grm. Schwefelcadmium. Im Ganzen wurden mithin

Gefunden 0,2770 Grm. = 100,21 Proc. Schwefelcadmium.
Berechnet 0,2764 «

Differenz + 0,0006 Grm.

Das gewogene Sulfid enthielt noch eine Spur Chlor.

β) *In der Wärme.*

Versuch I. 50 CC. der bekannten Lösung 3 CC. Salzsäure enthaltend, wurden zu 100 CC. verdünnt, auf 70⁰ C. erwärmt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der hierdurch entstandene rothe Niederschlag wog nach dem Trocknen bei 110⁰ 0,2759 Grm. — nach dem Glühen im Luft- und Schwefelwasserstoffstrom 0,2692 Grm. Dem weggeglühten Chlorcadmium = 0,0103 Grm. entsprechen 0,0080 Grm. Schwefelcadmium. Demnach wurde

Gefunden 0,2772 Grm. = 100,29 Proc. Schwefelcadmium.
Berechnet 0,2764 «

Differenz + 0,0008 Grm.

Im gewogenen Rückstand wurden noch unwägbare Spuren von Schwefelsäure gefunden.

Versuch II. Auf die im Versuch I. beschriebene Weise erhielt ich aus 50 CC. der Lösung 0,2761 Grm. getrocknetes und 0,2734 Grm. geglühtes Schwefelcadmium. Aus der Gewichts-differenz 0,0027 Grm. berechnen sich 0,0021 Grm. Sulfid und waren mithin

Gefunden 0,2755 Grm. = 99,69 Proc. Schwefelcadmium.
Berechnet 0,2764 «

Differenz — 0,0009 Grm.

Der Rückstand war vollständig rein.

b) Schwefelsaure Lösung.

α) *Fällung in der Kälte.*

Versuch I. 50 CC. der bekannten schwefelsauren Cadmiumlösung wurden mit 50 CC. verdünnter Schwefelsäure versetzt (wodurch die Flüssigkeit 65 CC. dieser Säure enthielt) und mit Schwefelwasserstoff

gefällt. Da die an den Glaswänden haftenden Theile nicht auf das Filter gebracht werden konnten, so wurden sie in heisser verdünnter Schwefelsäure gelöst und zur Trockne verdampft. Auf diesem Weg fand ich 0,0026 Grm. schwefelsaures Cadmiumoxyd, dem 0,0018 Grm. Schwefelcadmium entsprechen.

Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wurde nach dem Trocknen bei 110° C. gewogen, das darin enthaltene schwefelsaure Cadmiumoxyd im Schwefelwasserstoffstrom reducirt und schliesslich als constantes Gewicht 0,2772 Grm. erhalten. Im Ganzen wurden mithin

Gefunden 0,2790 Grm. = 99,86 Proc. Schwefelcadmium.

Berechnet 0,2794 «

Differenz — 0,0004 Grm.

Versuch II. 50 CC. der Lösung, angesäuert mit noch 50 CC. der gleich starken Schwefelsäure und verdünnt zu 100 CC., gaben nach dem Fällen mit Schwefelwasserstoff 0,2782 Grm. Cadmiumsulfid. Die am Gefäss haftenden Theile wogen in Form von schwefelsaurem Cadmiumoxyd 0,0030 Grm., welcher Menge 0,00207 Grm. Schwefelcadmium entsprechen. Die 0,2782 Grm. wogen nach dem Glühen im Schwefelwasserstoffstrom 0,2766 Grm. Mithin wurden als Gesamtmenge

Gefunden 0,2787 Grm. = 99,71 Proc. Schwefelcadmium.

Berechnet 0,2794 «

Differenz — 0,0007 Grm.

Versuch III. Nach derselben Behandlung erhielt ich in 50 CC. der bekannten Cadmiumlösung 0,2800 Grm. bei 110° C. getrocknetes — 0,2790 Grm. im Schwefelwasserstoffstrom geglühtes Schwefelcadmium. Die an den Glaswänden klebenden Theile waren so gering, dass sie vernachlässigt werden konnten.

Gefunden 0,2790 Grm. = 99,86 Proc. Schwefelcadmium.

Berechnet 0,2794 «

Differenz — 0,0004 Grm.

β) Fällung in der Wärme.

Versuch I. Zu 50 CC. der bekannten Cadmiumlösung — enthaltend 15 CC. verdünnte Schwefelsäure — wurden noch 5 CC. derselben Säure zugesetzt und das Ganze auf 100 CC. verdünnt. Durch Schwefelwasserstoff entstand ein Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 110° C. 0,2802 Grm. wog; nach dem Glühen im Schwefelwasserstoffstrom wurden

Gefunden 0,2791 Grm. = 99,89 Proc. Schwefelcadmium.

Berechnet 0,2794 <

Differenz — 0,0003 Grm.

Versuch II. Durch gleiche Behandlung wie im Versuch I. wurden in 50 CC. der Lösung

Gefunden 0,2791 Grm. = 99,89 Proc. Schwefelcadmium.

Berechnet 0,2794 <

Differenz — 0,0003 Grm.

Versuch III. In 50 CC. der Cadmiumsolution wurden nach beschriebener Methode

Gefunden 0,2789 Grm. = 99,82 Proc. Schwefelcadmium.

Berechnet 0,2794 <

Differenz — 0,0005 Grm.

Aus den im Vorhergehenden angegebenen Resultaten über die Bestimmung des Cadmiums als Schwefelcadmium lässt sich hinlänglich die Genauigkeit dieser Bestimmungsart erkennen. Aus den dabei gemachten Erfahrungen ziehen wir die Schlüsse:

1) die Fällung so viel wie möglich in der Wärme und

2) in schwefelsaurer Lösung vorzunehmen, da durch beide Umstände das Operiren leichter und einfacher und die Bestimmung genauer wird.

Da durch die Schwerlöslichkeit des Schwefelcadmiums in Schwefelsäure eine verhältnissmässig grosse Menge dieser Säure bei der Fällung anwesend sein kann, so gelingt auch hierdurch eine Trennung des Cadmiums von den durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metallen durch eine einmalige Fällung leicht und vollständig.

Es ist bekannt, wie schwer Zink und Cadmium durch Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung zu scheiden sind — bei Anwesenheit von 25—30 Proc. Schwefelsäure jedoch ist der in der Wärme ausgefallte Niederschlag des Schwefelcadmiums vollkommen zinkfrei. Ich habe mich noch nicht eingehender mit den Trennungsmethoden des Cadmiums von anderen Metallen beschäftigt, behalte mir dies aber noch für die Zukunft vor.

E. Fällung des Cadmiums mit Schwefelalkalien.

Cadmium wird aus all seinen neutralen wie alkalischen Lösungen durch Schwefelalkalien vollständig — doch meistens mit Schwefel gemengt — ausgefällt als Cadmiumsulfid. Die Farbe des mit Einfach-Schwefel-

alkalien dargestellten Niederschlags ist dunkelgelb — in der Wärme röthlich — derselbe ist von voluminöser Beschaffenheit und in Folge dessen schwer zu filtriren und auszuwaschen. Je gelber die Lösung des Schwefelalkalimetalls ist, je heller ist die damit erzeugte Fällung gefärbt — bedingt durch den hierbei ausgeschiedenen Schwefel. Entzieht man einer solch' gelben Fällung mit einfach Schwefelalkalien den freien Schwefel, so färbt sich dieselbe wieder dunkler.

Durch die Schwierigkeit, mit diesem Niederschlag, seiner äusseren Beschaffenheit wegen, zu operiren, musste ich auf eine quantitative Bestimmung des Cadmiums mit genanntem Fällungsmittel verzichten.

Von dem aus saurer Lösung gefällten Cadmiumsulfid unterscheidet sich das in Rede stehende hauptsächlich dadurch, dass es — aus salzsauren oder schwefelsauren Lösungen gefällt — stets frei von anderen Cadmiumsalzen erhalten wird.

Ueber den Wassergehalt des aus alkalischen Lösungen gefällten Sulfids siehe Seite 41.

Die Fällung des Cadmiums mit Fünffach-Schwefelalkalien fand Seite 33 Erwähnung.

F. Fällung des Cadmiums mit unterschwefligsaurem Natron.

Das unterschwefligsaure Natron lässt sich weder zur Bestimmung noch Trennung des Cadmiums als Sulfid verwenden. — Aus sauren Lösungen scheidet es nur Schwefel — aus neutralen das Cadmium vollständig, jedoch mit einer grossen Menge von Schwefel gemengt, aus; alkalische Cadmiumlösungen werden durch das genannte Reagens in der Kälte fast gar nicht — in der Wärme durch spurenweise Ausscheidung von Schwefelcadmium verändert.

