

Über eine neue Methode der nephelometrischen Bestimmung kleiner Kadmiummengen mit Kaliumferrocyanid

VON ARMIN PETZOLD UND INGEBORG LANGE

Inhaltsübersicht

Es wird eine Methode beschrieben, nach der Kadmium mit Hilfe von Kaliumferrocyanid nephelometrisch bestimmt werden kann. Das Verfahren eignet sich ganz besonders für sehr geringe Kadmiummengen (50 bis 200 γ). Die Bestimmung ist in vereinfachter Form nur in Gegenwart der Alkalien, Erdalkalien und häufigsten Anionen möglich; bei Anwesenheit von Schwermetallen ist eine vorherige Abtrennung des Kadmiums, z. B. mit Dithizon erforderlich.

1. Vorbemerkung

Gelegentlich unserer Arbeiten über die Giftfreiheitsprüfung emaillierter Gebrauchsgegenstände wurden wir veranlaßt, nach einer Methode zu suchen, mit der man geringe Mengen Kadmium einfach und schnell analytisch bestimmen kann. Da es sich im vorliegenden Falle um Konzentrationen von etwa 1 mg/Liter Cd handelte, schieden von vornherein alle diejenigen Verfahren aus, bei deren Anwendung mehrere mg Cd nötig sind. Da weiterhin ein besonderer apparativer Aufwand aus Gründen der Durchführbarkeit der Methode auch in einfach ausgestatteten Betriebslaboratorien nicht gefordert werden sollte, kam auch die kolorimetrische Bestimmung des Kadmium-Dithizonates oder des Kadmiumsulfides (letztere unter Benutzung einer Quecksilberlampe) nicht in Betracht. Wir untersuchten daher die Möglichkeit, Kadmium mittels Kaliumferrocyanid nephelometrisch zu ermitteln. Über das Ergebnis dieser Versuche, die zunächst nur visuell und ohne Zuhilfenahme eines Nephelometers ausgewertet werden konnten, wird im folgenden berichtet.

2. Die nephelometrische Kaliumferrocyanid-Methode

2.1 Allgemeines

Alkaliferrocyanide als Reagens auf Kadmium sind schon lange bekannt. So kann nach LUFF¹⁾ Kadmium aus warmer, ammoniakalischer, ammoniumchloridhaltiger Lösung

¹⁾ S. LUFF, Chem.-Ztg. **49**, 513 (1925).

bei vierstündigem Digerieren quantitativ als $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ abgeschieden und als solches getrocknet und gewogen werden. Auch maßanalytische Verfahren sind beschrieben worden, wobei entweder Uransalze als Indikator dienen²⁾, oder gegen Essigsäure getüpfelt wird³⁾ oder die Endpunktsanzeige auf potentiometrischem Wege erfolgt⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾. Das Vorliegen größerer Kadmiummengen ist aber stets Bedingung.

Nun lassen sich bekanntlich nach dem Verfahren von MYLIUS⁸⁾ geringe Zinkgehalte im Trinkwasser mit Hilfe von Kaliumferrocyanid nephelometrisch ermitteln. Es lag daher nahe, diese Methode in entsprechend modifizierter Form auch auf die Bestimmung von Kadmium anzuwenden.

2.2 Methodik

Fügt man einer ammoniakalischen und ammoniumchloridhaltigen Kadmiumsalzlösung wenige ml einer wässrigen Kaliumferrocyanidlösung zu, so entsteht eine weiße, milchige Trübung. Diese Trübung entwickelt sich je nach der Kadmiumkonzentration mehr oder weniger schnell, ihre Stärke ist abhängig vom Gehalt an Kadmium und diesem proportional. Im Gegensatz zur Zinkbestimmung, die in schwach mineralisaurer Lösung durchgeführt wird, muß die Flüssigkeit hier ammoniakalisch sein (1 ml 10proz. Ammoniak auf 50 ml neutrale Lösung). Außerdem ist die Gegenwart von Ammoniumchlorid erforderlich, um eine ausreichende Trübung zu erzielen. Die Zugabe wird am besten immer konstant auf 10 ml 10proz. NH_4Cl -Lösung je 50 ml Analysenflüssigkeit gehalten. (Bei der Zinkbestimmung dagegen ist die Anwesenheit von Ammoniumsalzen zweckmäßigerweise zu vermeiden⁹⁾¹⁰⁾).

Als Reagenszusatz genügt in der Regel 1 ml 5proz. Kaliumferrocyanidlösung.

Ist die Analysenlösung schwach sauer, dann können die Reagenzien nach Neutralisation derselben zugegeben werden, ohne daß Störungen zu befürchten sind. Bei stark sauren Flüssigkeiten empfiehlt es sich jedoch, die Säure vorher abzdampfen.

Ganz allgemein erscheint es nützlich, darauf hinzuwirken, daß das Kadmium als Chlorid vorliegt und als solches auch zur Herstellung der Vergleichslösungen (s. u.) verwendet wird.

²⁾ A. KUNDERT, *Chemist-Analyst* **20**, 6 (1931); nach *Handbuch der analyt. Chemie* Bd. IIb, S. 313.

³⁾ H. WEIL, *Z. analyt. Chem.* **52**, 549 (1913).

⁴⁾ G. HEDRICH, *Diss.* Dresden 1919.

⁵⁾ W. D. TREADWELL u. D. CHERVET, *Helv. Chim. Acta* **5**, 633 (1922); **6**, 550 (1923).

⁶⁾ E. MÜLLER u. W. PRÉE, *Z. analyt. Chem.* **72**, 195 (1927).

⁷⁾ FR. MÜLLER, *Z. anorg. allg. Chem.* **128**, 125 (1923).

⁸⁾ E. MYLIUS, *Z. analyt. Chem.* **19**, 101 (1880).

⁹⁾ A. PETZOLD, *Wasserwirtschaft — Wassertechnik* **3**, 407 (1953).

¹⁰⁾ A. PETZOLD u. I. LANGE, *Silikattechn.* **5**, 102 (1954).

Die Bestimmung wird in Kolorimetergläsern oder NESSLER-Zylindern vorgenommen, wie sie allgemein im Handel sind. Das Analysenvolumen beträgt zweckmäßig 50 ml. Die Ermittlung des Kadmiums erfolgt durch Vergleich der entstandenen Trübung mit derjenigen von Standardlösungen bekannten Kadmiumgehaltes, die unter denselben Bedingungen behandelt wurden. Die Trübungen lassen sich am besten erkennen bei diffusem Tageslicht und Durchsicht durch die Kolorimetergläser schräg von oben gegen einen schwarzen Untergrund.

Da sich die Trübung — vor allem im Bereich sehr kleiner Kadmiummengen — nur langsam entwickelt, ist bis zum Vergleich eine gewisse Wartezeit erforderlich. Es hat sich gezeigt, daß bis zur Erreichung der maximalen Trübstärke 15 bis 20 Minuten notwendig sind. Ist das Maximum erreicht, dann halten sich die Trübungen noch mehrere Stunden, ohne ihre Intensität zu verändern.

Bei hinreichend abgestuften Vergleichslösungen (es sind noch Abstufungen von 0,01 mg Cd erkennbar!) können — selbstverständlich bei Abwesenheit störender Fremdionen — sehr gute Resultate erzielt werden.

2.3 Empfindlichkeit und Genauigkeit

Bei Anwendung der unten näher zu beschreibenden Methode lassen sich sehr geringe Mengen an Kadmium ermitteln. So konnten in einem Prüfvolumen von 50 ml noch 0,03 mg (= 30 γ) Cd nachgewiesen und analytisch bestimmt werden. Die Trübungen sind im Bereich derartig niedriger Konzentrationen sehr schwach, so daß bei visuellem Trübungsvergleich einige Übung erforderlich ist. Mit steigendem Kadmiumgehalt nimmt aber die Trübung kräftig zu und läßt Unterschiede in den Abstufungen sehr gut erkennen. Oberhalb 0,3 mg Cd in 50 ml Lösung ist die Trübstärke so intensiv, daß dann Abstufungen mit Sicherheit kaum noch wahrgenommen werden können. Als günstigster Konzentrationsbereich für die visuelle Nephelometrie kann ein Gehalt zwischen 0,05 und 0,20 mg Cd in 50 ml Lösung angesehen werden.

Es wurde oben bereits angedeutet, daß Änderungen der Trübungsintensität noch deutlich zu erkennen sind, wenn sich die Kadmiumkonzentration um 0,01 mg ändert. Dies gilt jedoch nur für den angegebenen optimalen Konzentrationsbereich; oberhalb 0,20 mg Cd bis maximal 0,30 mg Cd sind lediglich Abstufungen von etwa 0,03 mg noch wahrnehmbar.

3. Ergebnisse

Zur Prüfung der Leistungsfähigkeit der Methode wurden geringe Mengen Kadmium in Gegenwart verschiedener Anionen und Kationen

nephelometrisch bestimmt. Die Ergebnisse werden im folgenden besprochen.

3.1 Einfluß von Anionen

Nachdem sich bei der Zinkbestimmung ein nicht unwesentlicher Einfluß des Anions in Gegenwart von Ammoniumsalzen gezeigt hatte¹⁰⁾, mußte ein solcher auch hier untersucht werden, zumal bei der Kadmiumbestimmung die Anwesenheit von Ammoniumchlorid erforderlich ist. Die Beleganalysen sind in Tabelle 1 wiedergegeben; bei der Analyse wurde ganz allgemein so verfahren, wie in der Analysenvorschrift (s. u.) angegeben ist.

Die mitgeteilten Werte zeigen, daß ein Einfluß der häufigsten Anionen auf die Kadmiumbestimmung praktisch nicht besteht. Eine Ausnahme machen Sulfid und Cyanid, bei deren Gegenwart keine Trübungen auftreten, und Fluorid, das der Prüflösung einen anderen Farbton verleiht als die Vergleichslösungen zeigen, so daß der Vergleich erschwert wird.

3.2 Einfluß von Kationen

Bei Anwesenheit verschiedener Fremdkationen in der Prüflösung sind einige Störungen zu erwarten, vor allem bei den mit Ferrocyamid fällbaren Schwermetallionen. So wird die Reaktion — auch in seignettesalzhaltiger Lösung — schon durch 1 mg Fe⁺⁺⁺, Mn⁺⁺, Co⁺⁺, Ni⁺⁺, Cu⁺⁺ oder Zn⁺⁺ stark gestört, durch wenige mg Al⁺⁺⁺ wird sie verhindert. Die Gegenwart von 1 mg Pb⁺⁺ hat keinen Einfluß, größere Mengen wirken verstärkend auf die Trübung.

Soll Kadmium neben den genannten Metallen bestimmt werden, so ist vorher eine Abtrennung vorzunehmen. Als zweckmäßig hat sich die Extraktion mit Dithizon aus alkalischer Lösung¹¹⁾¹²⁾ erwiesen. Kadmium kann dann nach Zerstörung des Dithizonates nephelometrisch ermittelt werden¹³⁾.

Einige Beleganalysen mit Alkali- und Erdalkalisalzen als Lösungsgenossen sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Ergebnisse zeigen, daß die genannten Metallionen im großen und ganzen in niedrigen Konzentrationen nicht stören. Eine Ausnahme machen Kalzium und Magnesium, von denen nur sehr geringe Zugaben (in Form der wasserhaltigen Chloride) keinen Einfluß mehr ausüben. Diese Zusätze liegen unter 5 mg auf

¹¹⁾ H. FISCHER u. G. LEOPOLDI, Mikrochim. Acta 1, 30 (1937), Metall u. Erz 35, 119 (1938).

¹²⁾ A. PETZOLD u. I. LANGE, Z. analyt. Chem., demnächst.

¹³⁾ Eine genaue Beschreibung der Methode findet sich bei A. PETZOLD u. I. LANGE, Silikattechn. 6, 61 (1955).

Tabelle 1
Bestimmung von Kadmium in Gegenwart verschiedener Anionen

Cd gegeben mg	Fremdsalz	Zusatz mg	Cd gefunden mg	Cd gegeben mg	Fremdsalz	Zusatz mg	Cd gefunden mg
0,10	NH ₄ NO ₃	100	0,10	0,10	KBr	100	0,10
0,10		1000	0,09	0,10		500	0,10
0,10	(NH ₄) ₂ SO ₄	100	0,09	0,10	KJ	100	0,10
0,10		1000	0,09	0,10		500	0,10
0,10	CH ₃ COONH ₄	100	0,09	0,10	KCl	100	0,10
0,10		1000	0,10	0,10		500	0,10
0,10	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	100	0,10	0,10	Na ₂ HPO ₄	100	0,11
0,10		200	0,10	0,10		200	0,11
0,10		300	0,09	0,10		500	0,11
0,10		500	0,07	0,10		100	0,11
0,10	(NH ₄) ₂ CO ₃	100	0,11	0,10	Seignettesalz	1000	0,10
0,10		500	0,10	0,10		100	0,10
0,10	NH ₄ HF ₂	20	0,10	0,10		1000	0,09
0,10		60	0,11				
0,10		100	0,12				

Tabelle 2
Bestimmung von Kadmium in Gegenwart von Alkali- und Erdalkalisalzen

Cd gegeben mg	Fremdsalz	Zusatz mg	Cd gefunden mg	Cd gegeben mg	Fremdsalz	Zusatz mg	Cd gefunden mg	
0,05	NaCl	100	0,06	0,10	CaCl ₂ · 6H ₂ O	2	0,11	
0,05		500	0,05	0,10		5	0,11	
0,10		1000	0,09	0,10		10	0,13	
0,10	KCl	100	0,10	0,10		20	0,14	
0,10		500	0,10	0,10		50	0,15	
0,10	LiCl	100	0,10	0,10	SrCl ₂ · 6H ₂ O	80	0,11	
0,10		500	0,10	0,10		100	0,11	
						0,10	200	0,13
0,10	MgCl ₂ · 6H ₂ O	1	0,10	0,10		500	0,14	
0,10		2	0,10	0,10				
0,10		5	0,12	0,10		BaCl ₂ · 2H ₂ O	100	0,10
0,10		10	0,12	0,10		500	0,10	
0,10		20	0,12					

50 ml Flüssigkeit. Strontium stört erst bei Anwesenheit von über 100 mg SrCl₂ · 6 H₂O. Liegen also größere Mengen der zuletzt angeführten Metalle vor, so kann Kadmium nach der beschriebenen Methode nicht oder nur nach Abtrennung bestimmt werden.

4. Arbeitsvorschrift

Die neutrale Analysenflüssigkeit, die nicht mehr als 0,20 mg Cd⁺⁺ enthalten soll — bei größeren Konzentrationen ist die Lösung entsprechend zu teilen —, wird in einem etwa 50 ml fassenden Kolorimeterglas mit 1 ml 10proz. Ammoniak und 10 ml 10proz. Ammoniumchloridlösung versetzt, zur Marke aufgefüllt und kräftig geschüttelt. Darauf wird 1 ml 5proz. Kaliumferrocyanidlösung zugegeben und nochmals umgeschüttelt. Nach etwa 15 bis 20 Minuten wird die entstandene Trübung mit der Trübung von Vergleichslösungen verglichen. Diese Standardlösungen werden wie oben beschrieben hergestellt, sie enthalten jedoch bekannte Mengen Kadmium im Bereich der zu erwartenden Kadmiumkonzentrationen mit Abstufungen von 0,01 mg Cd.

Freiberg (Sachs.), Institut für Silikathüttenkunde der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1955.