

# Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Cadmiums mit Pyridin

Von

Siegfried Kragen

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1916)

## I. Untersuchungen über die Pyridin-Cadmiumfällung.

Die Eigenschaft des Pyridins, schwerlösliche Verbindungen mit Cadmium zu bilden, wurde schon in der analytischen Chemie zur Bestimmung des ersten<sup>1</sup> mit Vorteil verwendet. Umgekehrt läßt sich auf der Fällung des Cadmiums mit Pyridin auch eine quantitative Bestimmungsmethode dieses Elementes aufbauen.

Die dabei in Betracht kommende Verbindung ist das von Königs und Geigy<sup>2</sup> entdeckte und von J. Bing<sup>3</sup> und W. Lang<sup>4</sup> näher beschriebene Cadmiumpyridindoppelsalz  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , welches sich auf Zusatz von Pyridin aus einer neutralen Lösung von Cadmiumchlorid in weißen, seidenglänzenden Nadeln ausscheidet. Im kalten Wasser wenig löslich, löst es sich im siedenden Wasser unter teilweiser Zer-

<sup>1</sup> Untersuchungen von Pyridinbasen. Amtl. Verord. u. Erl. Fr. 28, Anh. 37; Fr. 59, Anh. 20. H. Köhler, Die Industrie des Steinkohlenteers in Lunge-Berl. IV. Aufl., Bd. III, 1911, 393, 450. G. Malatesta und A. Germain, C. 1914, II, 952.

<sup>2</sup> B. 1884, 17, 594.

<sup>3</sup> J. Bing, Über die Verbindungen des Pyridins mit Metallsalzen. Diss. Jena, 1884.

<sup>4</sup> B. 1888, 21, 1578.

setzung auf. In Alkohol ist es sehr schwer löslich und in Äther ist es praktisch als vollkommen unlöslich zu betrachten.

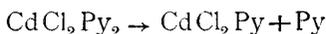
Die Löslichkeit dieses Salzes in Wasser, Alkohol, Äther und Pyridin und auch in einigen Gemischen dieser Lösungsmittel, nach der Methode von V. Meyer bestimmt,<sup>1</sup> führte zu folgenden Ergebnissen:

Tabelle 1.

Lösungsmittel	Temperatur	Gramm CdCl <sub>2</sub> ·2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N in 100 g Lösung	Lösungsmittel Gemisch von	Temperatur	Gramm CdCl <sub>2</sub> ·2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N in 100 g Lösung
Pyridin	22°	1·347	50 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> Wasser und	18°	0·2265
Wasser	20	0·2893	50 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> Alkohol		
Alkohol	18	0·0295	50 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> Wasser und	27	0·2343
Alkohol	25	0·0351	50 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> Alkohol		
Äther	27	0·0037	75 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> Alkohol und 25 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> Äther	28	0·0265
			50 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> Alkohol und 50 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> Äther	28	0·0171

Das angewandte Pyridin »Kahlbaum« war 99prozentig, vom Siedepunkt 114 bis 116°, der Alkohol war neutral, rein, vom spezifischen Gewicht 0·8134 bei 18° C. (95·5 bis 96<sup>0</sup>/<sub>10</sub>).

Das CdCl<sub>2</sub>·2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N ist in niedriger Temperatur beständig, beim Erwärmen aber zersetzt es sich; seine Zersetzlichkeit steigt mit der Temperatur, bei 115 bis 120° verläuft sie in 3 bis 4 Stunden. Dabei spaltet das Salz 1 Molekül Pyridin glatt ab und geht quantitativ in das Monopyridincadmiumchlorid CdCl<sub>2</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N im Sinne der Formel



über, was aus folgender Analyse zu ersehen ist.

<sup>1</sup> V. Rotmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. 1907, 21 ff.

Ein vollkommen reines Cadmiumchloriddipyridin, dessen Molekulargewicht durch Bestimmen des Cd als Sulfat zu  $341 \cdot 2$  (berechnet  $341 \cdot 42$ ) ermittelt wurde, verminderte beim Trocknen bis zur Gewichtskonstanz sein Molekulargewicht genau um  $78 \cdot 93$  (Molekulargewicht des Pyridins  $79 \cdot 05$ ) und ging in eine Verbindung mit dem Molekulargewicht  $262 \cdot 27$  über (Molekulargewicht des  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$   $262 \cdot 37$ ).

Das gebildete Monopyridincadmiumchlorid ist sehr beständig und ändert sogar bei längerem Trocknen bei  $130^\circ$  bis  $140^\circ$  seine Zusammensetzung nicht.

Die Fähigkeit, mit Pyridin schwerlösliche Salze zu bilden, ist nur dem Cadmiumchlorid, nicht aber dem Sulfat oder Nitrat eigen, will man daher aus Lösungen dieser letzten Salze Cadmium ausfällen, so muß man zunächst eine äquivalente Menge Alkalichlorid zusetzen. Die Anwesenheit der Chloride, hauptsächlich des Natriumchlorids, begünstigt zugleich die Genauigkeit der Fällung; auch das Lösungsmittel, die Temperatur, die Fällungszeit und die Menge des Fällungsmittels beeinflussen die Ausscheidung des Niederschlages.

In dieser Hinsicht wurde festgestellt, daß aus einer wässrigen Cadmiumchloridlösung bei Zusatz von Pyridin das Cadmium desto vollständiger ausfällt, je konzentrierter die Lösung ist. Bei der quantitativen Bestimmung ist es am besten, mit einer einprozentigen (auf Cd berechnet) = zirka  $\frac{1}{10}$  norm. Lösung zu arbeiten.

Aus stärker konzentrierten Lösungen scheidet sich — namentlich in der Kälte — das Dipyridincadmiumchlorid als ein feines, ziemlich schwer filtrierbares Pulver aus.

Aus verdünnteren Lösungen ist die Fällung mit Pyridin nicht vollständig und die Filtrate erhalten immer noch etwas Cadmium. Dies ist aus nachfolgender Tabelle 2 deutlich zu ersehen.

Durch Zusatz der Alkalisalze kann man aber bewirken, daß sogar aus verdünnten Lösungen das Cadmium mit Pyridin vollständig ausfällt. So zeigte es sich, daß, falls man die Lösung mit NaCl sättigt und in der Wärme das Cd-Pyridinsalz ausscheidet, das Filtrat vollkommen cadmiumfrei ist, wenn auch die Konzentration nur  $0 \cdot 2\%$  Cd beträgt (Tabelle 3).

Tabelle 2.

Fällung Nr.	Angewandte Menge Cd in Gramm	Konzentration der Lösung der Gramm Cd in 100 g Lösung	Ausgefällt als CdCl <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> berechnet in Gramm Cd	Cd blieb im Filtrate		Gefällt
				in Gramm	in Prozent	
1	0·1096	0·20 <sub>0</sub>	—	0·0030	2·74 <sub>0</sub>	in der Wärme
2	0·1096	0·2	—	0·0030	2·83	»
3	0·0966	0·2	0·0950	0·0028	2·90	»
4	0·0966	0·2	0·0922	0·0045	4·65	in der Kälte
5	0·0966	0·3	0·0946	0·0013	1·34	in der Wärme
6	0·0966	0·3	0·0962	0·0005	0·52	aus alkoh.Lösung
7	0·0966	0·4	0·0961	0·0000	0·00	in der Kälte
8	0·0966	0·4	0·0959	0·0000	0·00	in der Wärme
9	0·1933	0·4	0·1923	0·0014	0·72	in der Kälte
10	0·2416	0·4	0·2382	0·0033	1·36	»
11	0·2416	0·4	0·2399	0·0016	0·66	in der Wärme
12	0·1096	0·8	0·1092	0·0000	0·00	»
13	0·0966	0·8	0·0971	0·0000	0·00	»
14	0·1933	0·8	0·1934	0·0000	0·00	»
15	0·2416	0·8	0·2405	0·0000	0·00	»

Tabelle 3.

Fällung Nr.	Verwendet Gramm Cd	Konzentration Gramm Cd in 100 cm <sup>3</sup> Lösung	Gefunden Cd in Gramm (gefällt als CdCl <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> )	Filtrat	Bemerkung
16	0·0966	0·20 <sub>0</sub>	0·0961	Cd-frei	Mit NaCl gesättigt und in der Wärme gefällt
17	0·0966	0·2	0·0961		
18	0·0966	0·4	0·0967		
19	0·1933	0·4	0·1933		
20	0·1933	1·0	0·1930		

Der Einfluß der Temperatur ist bei den konzentrierteren (über 1% Cd) Lösungen nicht sichtbar, da die Fällung auch ohnedies vollständig ist; mit der Verdünnung aber zeigt sich die Wirkung der Wärme viel deutlicher. Die im Filtrat zurückbleibenden Cd-Mengen sind bei einer kalten Fällung größer als bei der Fällung in der Wärme. So blieben bei der Fällung Nr. 10, die in der Kälte ausgeführt wurde, 0·0033 g Cd un-gefällt, während bei der Fällung Nr. 11, die sich von jener nur durch die Fällungstemperatur unterschied, im Filtrat nicht mehr als 0·0016 g Cd nachgewiesen werden konnte. Derselbe Fall war auch bei der Analyse Nr. 3 und 4. Die Fällung Nr. 3 geschah in der Wärme, die Fällung Nr. 4 in der Kälte, im ersten Filtrat wurde 0·0028 g Cd, im zweiten 0·0045 g Cd gefunden.

Eine ganz ähnliche Wirkung zeigt auch der Alkohol, der das Cadmiumpyridinsalz viel schwerer als das Wasser auflöst, weswegen auch seine Anwesenheit eine vollständigere Fällung des Cadmiums verursacht. Unter anderem geht das aus den Analysen Nr. 5 und 6 hervor; das Filtrat der wässerigen Fällung Nr. 5 enthielt 0·0013 g Cd, das Filtrat der alkoholischen Nr. 6, unter sonst denselben Verhältnissen, nur 0·0005 g Cd. Auch in vielen anderen Proben wurde ein gleicher Einfluß des Alkohols festgestellt.

Was den Einfluß des Pyridins betrifft, worin der  $\text{CdCl}_2\text{Py}_2$  Niederschlag verhältnismäßig am leichtesten löslich ist, so hat es sich ergeben, daß sogar ein großer Überschuß nicht schadet, wenn das absolute Quantum Pyridin und daher auch seine Konzentration in der Lösung gering ist (Tabelle 4).

Der Zusatz von 10 bis 15% NaCl ist dabei eine notwendige Bedingung, da sonst das  $\text{CdCl}_2\text{Py}_2$  in beträchtlichen Mengen in Lösung geht. So wurde in der Analyse Nr. 28 bei Verwendung von 0·0966 g Cd und Zusatz von 0·32 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nach der Fällung mit Pyridin (seine Konzentration, auf 100  $\text{cm}^3$  der gefällten Lösung berechnet, war 50%) im Filtrat 0·0096 g Cd (zirka 10%) nachgewiesen. Dagegen blieben in der Analyse Nr. 29 beim Verwenden von 0·2152 g Cd in 20  $\text{cm}^3$  Lösung und bei Zusatz von 20  $\text{cm}^3$  einer gesättigten Kochsalzlösung nach dem Fällen mit 15  $\text{cm}^3$  Pyridin im Filtrat nur 0·0052 g Cd = 2·4%.

Tabelle 4.

Fällung Nr.	Angewendet Cd in Gramm	Konzentration des Pyridins in 100 g Lösung	Erhalten Cd in Gramm (gefällt als $\text{CdCl}_2 \cdot \text{Py}_2$ )	Im Filtrate Cd in Prozent	Konzentration der NaCl-Lösung	Gefällt
21	0·2152	5	0·2143	0·000%	100%	in der Wärme
22	0·2152	10	0·2153	0·00	15	
23	0·0966	15	0·0967	0·00	15	
24	0·2152	15	0·2143	0·00	15	
25	0·0966	20	0·0969	unbestimmbare Spuren	15	
26	0·2152	25	0·2150	0·320%	12·5	
27	0·0966	33	0·0957	1·47	10	

Die Geschwindigkeit, mit der sich das  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{Py}_2$  ausscheidet, hängt von der Konzentration und der Temperatur der Lösung ab. Aus einer kalten und konzentrierten Lösung fällt der Niederschlag momentan aus, aus einer warmen beginnt die Ausscheidung je nach der Verdünnung erst nach einigen Sekunden oder Minuten. Jedenfalls kann die Fällung erst nach längerer Zeit als beendet betrachtet werden, meistens werden dazu 16 bis 20 Stunden ausreichen.

## II. Gewichtsanalytische Methode.

Auf Grund dieser Versuche ergab sich schließlich folgende Arbeitsweise als am besten zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Cadmiums mit Pyridin geeignet:

Liegt eine saure oder alkalische Cadmiumsalzlösung vor, so wird sie zuerst mit Lauge, eventuell Salzsäure neutralisiert, auf eine Konzentration von 1 bis 5% Cd gebracht, mit 1 bis 5  $\text{cm}^3$  einer gesättigten Natrium- oder Ammoniumchloridlösung versetzt, mit zirka  $\frac{1}{2}$  Vol. Alkohol gemengt und nach Erwärmen mit 1 bis 2·5  $\text{cm}^3$  Pyridin gefällt. Man kann die Fällung auch mit 20 bis 25  $\text{cm}^3$  einer 10prozentigen alkoholischen Pyridinlösung ohne vorherigen Zusatz von Alkohol oder auch gar aus einer wässrigen Lösung mit reinem Pyridin ausführen,

doch begünstigt die Anwesenheit des Alkohols die Ausscheidung und die weitere Behandlung des Niederschlages. Der Niederschlag fällt je nach der Verdünnung und Temperatur rascher oder langsamer in schönen, feinen, seidenglänzenden Nadeln aus; nach 24 Stunden ist die Fällung immer vollständig.

Die ausgeschiedene Verbindung wird auf ein gewogenes Filter gebracht, wobei das Filtrat selbst als Waschflüssigkeit zu benützen ist, und nachdem der ganze Niederschlag sich auf dem Filter befindet, wird er zuerst mit einer 75prozentigen und dann mit einer 50prozentigen Alkohol-Äthermischung bis zum Schwinden der NaCl-, eventuell  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Reaktion gewaschen. Zum vollständigen Auswaschen werden meistens 100 bis 150  $\text{cm}^3$  des Alkoholgemisches genügen. Zum Schluß wird mit einigen Tropfen Äther nachgespült, der Äther mit der Pumpe abgesaugt, der Niederschlag durch 3 bis 5 Stunden bis zur Gewichtskonstanz bei 110 bis 120° getrocknet und als Monopyridincadmiumchlorid  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  gewogen. 1 g der gewogenen Substanz entspricht 0·4284 g Cd.

Laut dieser Methode wurden nachstehende Beleganalysen ausgeführt:

Tabelle 5.

Fällung Nr.	Verwendet Cd in Gramm	Erhalten Cd in Gramm (gewogen als $\text{CdCl}_2\text{Py}_2$ )	In der Waschflasche gefunden Cd in Gramm (gef. als Cd S)	Gefällt	Lösungsmittel
30	0·1326	0·1298	0·0009	in der Kälte	Wasser
31	0·1326	0·1326	0·0005	»	$\frac{1}{2}$ Alk. + $\frac{1}{2}$ $\text{H}_2\text{O}$
32	0·1326	0·1318	0·0014	in der Wärme	Wasser
33	0·1326	0·1330	0·0004	»	$\frac{1}{2}$ Alk. + $\frac{1}{2}$ $\text{H}_2\text{O}$
34	0·1096	0·1086	0·0011	in der Kälte	»
35	0·1096	0·1080	0·0018	»	Wasser
36	0·1096	0·1096	0·0005	in der Wärme	$\frac{1}{2}$ Alk. + $\frac{1}{2}$ $\text{H}_2\text{O}$
37	0·1096	0·1089	0·0009	»	Wasser
38	0·1096	0·1101	0·0002	»	$\frac{1}{2}$ Alk. + $\frac{1}{2}$ $\text{H}_2\text{O}$

Fällung Nr.	Verwendet Cd in Gramm	Erhalten Cd in Gramm (gewogen als CdCl <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> )	In der Waschflasche gefunden Cd in Gramm (gef. als CdS)	Gefällt	Lösungsmittel
39	0·1096	0·1097	0·0005 <sub>4</sub>	in der Kälte	Wasser
40	0·1096	0·1088	0·0003	»	»
41	0·1096	0·1091	nichts	»	1/2 Alk. + 1/2 H <sub>2</sub> O
42	0·1096	0·1094	0·0004	»	Wasser
43	0·1096	0·1092	0·0010	in der Wärme	»
44	0·1096	0·1090	0·0007	»	3/2 Alk. + 1/2 H <sub>2</sub> O
45	0·1096	0·1092	0·0003	»	Wasser
46	0·1096	0·1092	0·0006	»	1/2 Alk. + 1/2 H <sub>2</sub> O

Wie aus dieser Zusammenstellung zu ersehen ist, gibt diese Methode bei genauer Arbeitsweise ziemlich gute Resultate. Der einzige störende Umstand liegt darin, daß die Waschfiltrate immer etwas Cadmium enthalten. In den obigen Versuchen schwankten seine Mengen von 0·0002 (Nr. 38) bis 0·0018 (Nr. 35) und betragen durchschnittlich 0·0006<sub>4</sub> g Cd. Um aber obigen Einfluß gänzlich auszuschalten und auch die Bestimmung selbst rascher ausführen zu können, wurde versucht, eine maßanalytische Methode auszuarbeiten.

### III. Maßanalytische Methode.

Für die maßanalytische Bestimmungsmethode wurden die basischen Eigenschaften des Pyridins in Betracht genommen; das Pyridin ist aber eine schwache Base, die Titration mit gewöhnlichen Indikatoren erwies sich daher als unbrauchbar. Es wurden der Reihe nach Methyloorange, Kongorot,<sup>1</sup> Cochenille und Karminsäure, Jodeosin,<sup>2</sup> Lackmus<sup>3</sup> und Ferrirhodanid<sup>4</sup> ausprobiert, leider geben sie mehr oder weniger unrichtige

<sup>1</sup> G. Lambris, Z. a. Ch., 1913, 81, 31. Amtl. Verordn. u. Erl. Fr. 1910, 49, Anh. 22.

<sup>2</sup> Brück, Diss. Gießen, 1903. — F. Glaser, Indikatoren, 1901, 44.

<sup>3</sup> O. Baeßler, Journ. Gasbel., 1912, 55, 905.

<sup>4</sup> A. Bayer, Fr. 1913, 52, 782.

Resultate. Noch die besten Ergebnisse wurden mit dem Methylorange erzielt, welches Lang<sup>1</sup> zuerst zur Pyridintitration eingeführt und später J. D. Pennock und Morton,<sup>2</sup> G. Pinchbeck,<sup>3</sup> A. C. Houghton<sup>4</sup> in der technischen und J. Schroeder<sup>5</sup> und letztens Weinland und Beck<sup>6</sup> in der wissenschaftlichen Analyse angewandt haben. Alle stehen aber der Sicherheit und Genauigkeit nach weit hinter dem von J. Millbauer und V. Staněk<sup>7</sup> vorgeschlagenen Patentblau-Indikator (Patentblau V. N. Superfein), das eine vollkommen genügende Empfindlichkeit nicht nur gegen das freie, sondern auch gegen das in Salzen gebundene Pyridin aufweist.

Die Titration des Pyridins mit Patentblau gestaltet sich sehr einfach und wird auf diese Weise ausgeführt, daß eine gewogene Menge Pyridin in Wasser gelöst, mit NaCl kryst. gesättigt und mit 2 Tropfen einer einprozentigen wässerigen Patentblaulösung versetzt wird. Die Lösung wird mit  $\frac{1}{10}$  norm. Säure neutralisiert; es empfiehlt sich jedoch, noch einen kleinen Überschuß zuzusetzen und denselben mit  $\frac{1}{10}$  norm. Lauge zurückzutitrieren. Der Überschuß der Säure verursacht eine gelbgrüne Färbung der Flüssigkeit, die Farbe schwindet aber bei der Neutralisation und geht plötzlich in eine himmelblaue über. Eine Lösung von 2 Tropfen Patentblau in destilliertem Wasser kann als Vergleichsflüssigkeit dienen. Der Umschlag ist scharf, bei nicht zu verdünnten Lösungen genügt schon 1 Tropfen Überschuß, um den Farbenwechsel am deutlichsten zu bewirken.

Ein Zusatz von Äther, wie dies in den Versuchen Millbauer-Staněk's der Fall war, ist unnötig, die Sättigung mit NaCl dagegen notwendig und sie muß während der Titration beibehalten werden, da sonst der Übergangspunkt verschwommen wird.  $1 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$  norm. Säure entspricht  $0.007905 \text{ g}$  Pyridin.

<sup>1</sup> B. 1888, 21, 1578.

<sup>2</sup> C. 1902, I, 1180.

<sup>3</sup> C. 1909, I, 1108.

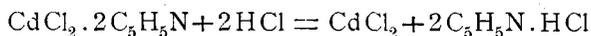
<sup>4</sup> Fr. 1911, 50, 390.

<sup>5</sup> Z. a. Ch., 1905, 44, 1.

<sup>6</sup> Z. a. Ch., 1913, 80, 428.

<sup>7</sup> Fr. 1904, 43, 215.

Aber nicht nur das Pyridin, sondern auch seine Salze können maßanalytisch bestimmt werden. Zu Probeanalysen wurde reines Dipyridincadmiumchlorid (Cd als  $\text{CdSO}_4$  bestimmt = 32·88%,  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{Py}_2$  berechnet 32·92% Cd) benutzt, das auf Grund der Gleichung



durch die Säure gelöst und das Pyridin unter Bildung eines salzsauren Salzes neutralisiert wird. Da 1 Mol des Cadmiumsalzes 2 Molen HCl äquivalent ist, so entspricht 1  $\text{cm}^3$   $\frac{1}{10}$  norm. HCl 0·00562 g Cd.

Die Bestimmung wird im allgemeinen so wie die des freien Pyridins ausgeführt, indem man das Pyridincadmiumsalz in  $\frac{1}{10}$  norm. HCl auflöst, die Lösung mit krystallinischem Natriumchlorid sättigt, einige Tropfen der Patentblaulösung zufügt und die Säure mit  $\frac{1}{10}$  norm. KOH zurücktitriert. Der Übergang ist auch in diesem Falle scharf und der Umschlag in die rein blaue Farbe wird durch einen Überschuß von 0·1  $\text{cm}^3$  der  $\frac{1}{10}$  norm. Lauge verursacht.

Die auf Grund dieses Verfahrens erhaltenen Analysenzahlen, die der Anschaulichkeit halber unten in Tabelle 7 zusammengestellt sind, liefern einen Beweis, daß mit Hilfe der maßanalytischen Methode vollkommen richtige Bestimmungsergebnisse zu erzielen sind. Weder das Titrieren mit Methylorange als Indikator noch andere Bestimmungsmethoden des Pyridins liefern so genaue Werte wie diese.

Tabelle 6.

## I. Maßanalytische Pyridinbestimmung.

Freies Pyridin Kahlbaum »gereinigt«		
Verwendet Pyridin	Gefunden Pyridin	Reines $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
in Gramm		in Prozent
0·3519	0·3483	98·97
0·3138	0·3111	99·12
0·3207	0·3175	98·99

## II. Maßanalytische Bestimmung des Cadmiums in $\text{CdCl}_2\text{Py}_2$ durch Titration des Pyridins.

Analyse Nr.	Verwendet $\text{CdCl}_2\text{Py}_2$ in Gramm	Gefunden	Berechnet	Differenz	Gefunden	Berechnet
		Cd in Gramm			Cd in Prozent	
1	0·4794	0·1581	0·1578	+0·0003	32·97	32·92
2	0·4948	0·1636	0·1629	+0·0007	33·05	32·92
3	0·2210	0·0731	0·0728	+0·0003	33·08	32·92
4	0·2775	0·0902	0·0913	-0·0011	32·49	32·92
5	0·4058	0·1332	0·1336	-0·0004	32·82	32·92

Will man auf gleiche Art das Cadmium aus seinen Lösungen bestimmen, so verfährt man folgendermaßen:

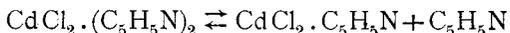
In einer neutralen Cadmiumsalzlösung wird 10 bis 20  $\text{cm}^3$  einer gesättigten Natriumchloridlösung zugesetzt, nicht mehr als  $\frac{1}{4}$  Vol. Alkohol zugefügt und nach Erwärmen das Cadmium mit 1 bis 2  $\text{cm}^3$  Pyridin gefällt. Das ausgeschiedene Doppelsalz wird nach 24 Stunden auf ein trockenes Filter gebracht und nach Absaugen des Filtrats mit reinem, neutralem und wasserfreiem Äther vom Pyridin befreit, wozu zirka 75 bis 100  $\text{cm}^3$  erforderlich sind. Es genügt, so lange zu waschen, bis 10  $\text{cm}^3$  Äther, mit Wasser ausgeschüttelt und bei Anwesenheit von Methylorange mit einem Tropfen  $\frac{1}{10}$  norm. Salzsäure versetzt, keine Gelbfärbung mehr verursachen.

Der Äther wird abgesaugt, der Niederschlag mit  $\frac{1}{10}$  norm. Salzsäure auf dem Filter gelöst, die Säure mit Wasser nachgespült und ihr Überschuß mit  $\frac{1}{10}$  norm. Lauge nach Sättigung der Lösung mit NaCl kryst. bei Anwesenheit von einigen Tropfen des Patentblau-Indikators zurücktitriert.

Auf diese Weise läßt sich die Cadmiumbestimmung in 20 bis 30 Minuten ausführen, denn die Behandlung des ausgeschiedenen Niederschlages, wie das Filtrieren, Waschen mit Äther und Titrieren geht sehr leicht und rasch vor sich.

Das ätherische Filtrat ist cadmiumfrei. Die Fällung aus einer alkoholischen Lösung muß vorsichtig ausgeführt werden: nach den neueren Untersuchungen von G. Malatesta und

A. Germain<sup>1</sup> bewirkt der Alkohol eine Zersetzung des Dipyridincadmiumchlorids in das Monopyridincadmiumchlorid und freies Pyridin. Mit der Konzentration des Alkohols verschiebt sich das Gleichgewicht in der Gleichung



in der Richtung nach rechts. Bis zu zirka 30 Volumprozent Alkohol fällt nur fast reines  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  aus, von diesem Punkt an bis zu 50% Alkohol bestehen beide Verbindungen nebeneinander; ihr prozentuelles Verhältnis hängt dabei nicht nur von der Konzentration, sondern auch wahrscheinlich von der Temperatur der Lösung in hohem Maße ab. Von zirka 70 Volumprozent Alkohol an ist in der Lösung nur wenig und bei 95 Volumprozent fast gar kein Dipyridincadmiumchlorid mehr vorhanden. Aus einer Lösung von Cadmiumchlorid in starkem (über 95%) Alkohol scheidet sich also mit Pyridin nur das Monopyridincadmiumchlorid aus.

Tabelle 7.

Fällung Nr.	Cadmium im Niederschlage in Gramm	Gefunden Cd in Gramm	Differenz Cd in Gramm	Verwendet Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ norm. HCl
1	0·0938	0·0950	+0·0012	16·90
2	0·0921	0·0922	+0·00017	16·40
3	0·0966	0·0956	-0·0010	16·99
4	0·1931	0·1930	-0·0001	34·34
5	0·1933	0·1941	+0·0008	34·53
6	0·0966	0·0961	-0·0005	17·10
7	0·2152	0·2150	-0·0002	38·25
8	0·0966	0·0964	-0·0002	17·16
9	0·2416	0·2407	-0·0009	42·85
10	0·2152	0·2151	-0·0001	38·27

Während bei der gewichtsanalytischen Fällung die Fällungsform der Cd-Pyridinverbindung ohne Belang ist, da beim Trocknen immer das  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  entsteht, so muß bei dem

<sup>1</sup> Boll. chim. farm., 1914, 53, 225.

maßanalytischen Verfahren darauf geachtet werden, daß das Dipyridinsalz erhalten wird, was am besten nach der oben mitgeteilten Arbeitsweise zu erreichen ist. Sollte jedoch die Fällung aus einer absolut-alkoholischen Lösung ausgeführt werden, so müßte man nach der soeben besprochenen Arbeit berücksichtigen, daß der entstandene Niederschlag nur die Hälfte des Pyridins enthält, daß also  $1\text{ cm}^3$  der verbrauchten  $\frac{1}{10}$  norm. Säure  $0.00124\text{ g}$  Cd entspricht.

Nach der maßanalytischen Methode wurde das Cadmium bei vorstehenden Analysen bestimmt (Tabelle 8). Ihre Ergebnisse beweisen die Brauchbarkeit der Methode.

#### IV. Trennung des Cadmiums von Kupfer mit Pyridin.

Die Möglichkeit einer Trennung des Cadmiums von Kupfer mit Pyridin liegt in der Eigenschaft des Kupferchloridpyridins, sich in einem Überschuß des Fällungsmittels vollständig aufzulösen, während sich gleichzeitig das Cadmium als krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Dabei ist aber folgendes zu beachten:

Aus einer wässerigen Kupfersulfatlösung wird durch geringe Mengen Pyridin ein flockiger, blaßgrüner Niederschlag ausgefällt, der sich bei Zusatz von mehr Wasser nicht auflöst. Dagegen bewirkt ein Überschuß des Pyridins seine momentane Auflösung mit tiefblauer Farbe unter Bildung von komplexen Salzen, analog wie dies bei der Kupfer-Ammoniakfällung geschieht.

Aus einer Kupferchloridlösung scheidet sich zuerst das Dipyridinkupferchlorid  $\text{CuCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$  aus, das sich auch im Überschuß von Pyridin auflöst. Dieses Salz ist jedoch schwerer löslich als das entsprechende Sulfat, denn setzt man zu einer dunkelblau gefärbten komplexen  $\text{CuSO}_4$ -Pyridinlösung Kochsalz zu, so scheidet sich das  $\text{CuCl}_2\text{Py}_2$  aus, während in diesen Verhältnissen das Sulfat durch Pyridin gelöst wird. Es muß erst ein größerer Überschuß von Pyridin angewendet werden, um das Chlorid in Lösung zu bringen; ein weiterer Zusatz von NaCl zu einer solchen, mit genügend Pyridin versetzten Lösung bewirkt anfangs keine Fällung mehr. Wird die Lösung aber sehr konzentriert und mit NaCl gesättigt, so fällt wieder

der flockige Cu-Niederschlag aus, der nur durch gleichzeitiges Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Pyridin nochmals aufgelöst werden kann.

Beim längeren Stehen oder rascher durch Erwärmen auf 80 bis 100° werden die Kupferpyridinsalzlösungen unter Pyridinverlust zersetzt. Es entsteht ein grünlichblauer, pulveriger Niederschlag eines basischen Cu-Salzes, dessen Zusammensetzung nach Lang<sup>1</sup>  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} + n\text{H}_2\text{O}$  sein soll. Auch dieses basische Salz löst sich in Pyridin mit tiefblauer Farbe auf, denn die Reaktion ist nach der Gleichung



umkehrbar; wird also im vorhinein eine genügende Menge Pyridin zugegeben, so bleibt das Kupfer vollständig in Lösung. Der Zersetzungsgrad der Kupferpyridindoppelsalze ist vom Pyridingehalt der Lösung abhängig und bleibt zu ihm in umgekehrtem Verhältnis.

Will man das Cu-Salz in Lösung lassen und die Möglichkeit jeglicher Abscheidung gänzlich ausschließen, so ist es nötig, ziemlich viel Pyridin, wenigstens fünf- bis sechsmal mehr als es der Äquivalentformel entspricht, zuzusetzen. In diesem Falle kann auch der Natriumgehalt bis zu 15 bis 20% vergrößert werden, ohne eine Fällung des Kupfers zu verursachen. Auch Alkohol kann zugefügt werden, obwohl er sonst die Löslichkeit des Doppelsalzes vermindert und die Zersetzbarkeit der Lösung, hauptsächlich in der Siedehitze, begünstigt.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer und Cadmium scheiden sich zunächst Salze beider Metalle mit Pyridin aus, in dessen Überschuß löst sich aber das Kupfer auf. Falls Kupfer- und Cadmiumsulfate vorliegen, kann man auch zuerst das Pyridin im Überschuß und erst dann eine gesättigte NaCl-Lösung zusetzen; dabei tritt nur eine Fällung des Cadmiums, nicht aber des Kupfers ein.

Dieses Verhalten der beiden Elemente zu Pyridin kann in erster Reihe mit Vorteil in der qualitativen Analyse ange-

<sup>1</sup> B. 1888, 21, 1578.

wendet werden. Hat man bei dem gewöhnlichen Analysengang die Sulfide von Kupfer und Cadmium beisammen, so löst man sie in HCl auf, neutralisiert mit Lauge, versetzt in der Kälte mit gleichem Volumen einer gesättigten Kochsalzlösung und fügt einige Tropfen Pyridin zu. Es bildet sich sofort ein feiner, weißer Niederschlag von  $\text{CdCl}_2\text{Py}_2$ , während das Kupfer durch die tiefblaue Farbe der Lösung charakterisiert ist. Hat sich das Kupfer als flockiger, amorpher, grünlicher Niederschlag ausgeschieden und bleibt die Flüssigkeit blaß gefärbt, so fügt man noch etwas Pyridin zu, wodurch die vollständige Auflösung des Kupfers mit tiefblauer Farbe bewirkt und nur das Cadmiumsalz im Niederschlag gelassen wird.

Diese Methode verdient gegenüber dem Cyankaliverfahren den Vorzug, nicht nur wegen der Einfachheit und Ungiftigkeit, sondern auch wegen der viel größeren Empfindlichkeit und Genauigkeit. Dies zeigten folgende Versuche:

Zu je  $5 \text{ cm}^3$  einer  $\text{CuCl}_2$ -Lösung, die mit konzentrierter NaCl-Lösung und mit einem Überschuß von Pyridin versetzt wurde, wurden in der Kälte der Reihe nach 10, 5·0, 3·0 und  $1.0 \text{ cm}^3$  einer Cd-Lösung zugesetzt, die im Liter  $0.2152 \text{ g}$  Cd enthielt. Es wurden sodann zehnmal kleinere Mengen angewandt und 1·0, 0·8, 0·5, 0·3 und  $0.1 \text{ cm}^3$  derselben Lösung zugegeben. Die Lösungen enthielten somit:

Tabelle 8.

Probe Nr.	Volumen der Lösung Kubikzentimeter	Cd-Gehalt in Gramm	Konzentration	
			in $1 \text{ cm}^3$ Lösung waren enthalten Gramm Cd	$1 \text{ g}$ Cd war gelöst in Kubikzentimeter
1	15	0·00215	$1.43 \cdot 10^{-4}$	zirka, 7000
2	10	0·00107	$1.07 \cdot 10^{-4}$	» 9300
3	8	0·00064	$0.81 \cdot 10^{-4}$	» 12400
4	6	0·00021	$0.36 \cdot 10^{-4}$	» 28000
5	5·8	0·00017	$2.97 \cdot 10^{-5}$	» 33700
6	5·5	0·00010	$1.96 \cdot 10^{-5}$	» 51000
7	5·3	0·00006	$1.22 \cdot 10^{-5}$	» 82100
8	5·1	0·00002	$0.42 \cdot 10^{-5}$	» 237000

Momentan schieden sich krystallinische Niederschläge von großem Volumen aus, die sich leicht dekantieren und filtrieren ließen. Auch bei den verdünnten Lösungen trat die Fällung eines weißen, seidenglänzenden Niederschlages ein, der bei  $0.06 \text{ mg}$  sofort und selbst bei  $0.02 \text{ g}$  Cd schon in einigen Minuten nach dem Absitzen deutlich wahrnehmbar war.

Dasselbe war natürlich zu beobachten, als man das Cadmium allein ohne Kupfer aus einer gesättigten NaCl-Lösung fällte. Es war interessant, die Empfindlichkeit dieser Pyridinmethode mit der üblichen Schwefelwasserstofffällung zu vergleichen. Es ergab sich, daß, falls man in einer konzentrierten Kochsalzlösung arbeitet, die Fällung mit Pyridin vorteilhafter ist. Sättigte man  $5 \text{ cm}^3$  der konzentrierten NaCl-Lösung, die der Reihe nach  $1.0$ ,  $0.8$ ,  $0.5$ ,  $0.3$  und  $0.1 \text{ cm}^3$  der Cadmiumlösung enthielten, mit Schwefelwasserstoffgas, so schied sich ein deutlicher Niederschlag nur bei Anwesenheit von  $1.0$  und  $0.8 \text{ cm}^3 = 0.21$ , beziehungsweise  $0.17 \text{ mg}$  Cd aus, während bei  $0.5$  und  $0.3 \text{ cm}^3$  Cd-Lösung nur eine Gelbfärbung und bei  $0.1 \text{ cm}^3$  eine ganz schwache Gelbschimmerung eintrat. Dabei bleibt die Fällung aus einer sauren Lösung, wie es schon Cushman<sup>1</sup> beobachtet hat, völlig aus; fügt man auch zu einer neutralen NaCl-Lösung, aus der das Cd gefällt wurde, 1 Tropfen Säure zu, so löst sich das Cadmiumsulfid wieder auf. Es ist daher ratsamer, das Cadmium aus Lösungen, die große Mengen der Alkalichloride enthalten, immer als Pyridindoppelsalz auszuscheiden, anstatt mit  $\text{H}_2\text{S}$  zu fällen.

Auf Grund dieser Vorversuche kann man schließen, daß bei Einhalten der entsprechenden Bedingungen eine quantitative Trennung von Kupfer und Cadmium möglich wäre. In Hinsicht darauf wurde auch folgendermaßen verfahren.

Ein Gemisch der Kupfer- und Cadmiumsalze wurde mit einigen Kubikzentimetern einer  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - oder NaCl-Lösung versetzt und in der Wärme mit 3 bis  $4 \text{ cm}^3$  Pyridin gefällt. Nach 24 Stunden wurde das gebildete Cd-Salz abfiltriert, der Niederschlag konnte aber von der anhaftenden Kupferlösung

---

<sup>1</sup> Fr. 1895, 34, 368.

nicht befreit werden. Das Waschen des Cadmiumpyridinsalzes mit reinem Wasser ist wegen seiner Löslichkeit ausgeschlossen und auch Alkohol kann in größeren Mengen eine Auflösung des  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{Py}_2$  bewirken. Äther löst zwar das Cd-Salz nicht auf, aber auch das Cu-Salz ist darin unlöslich; es kann im Gegenteil eine Alkohol-Äthermischung unter Umständen eine Ausscheidung des Kupfersalzes auf dem Filter verursachen. Da auch andere Lösungsmittel sich nicht verwenden ließen, so mußte der kupferhaltige Niederschlag in etwas  $\text{HCl}$  aufgelöst und nach Neutralisieren und Zusatz von Alkalichlorid noch einmal gefällt werden. Nach 24 Stunden abfiltriert, enthält der Niederschlag jetzt nur Spuren von Cu, welche man mit möglichst wenig absolutem Alkohol (2 bis 4  $\text{cm}^3$ ) nachwäscht, das Pyridin mit Äther entfernt und das  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{Py}_2$  maßanalytisch bestimmt. Die beiden Kupferfiltrate werden gesammelt und nach Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als  $\text{Cu}_2\text{S}$  bestimmt. Der Cd-Niederschlag zeigte sich bei dieser Trennung fast kupferfrei, doch ließ ein bläulicher Stich vermuten, daß noch etwas Cu zurückgeblieben war. Die Kupferfiltrate enthielten meistens kein Cadmium, in den Alkoholfiltraten konnte jedoch Cadmium nachgewiesen werden.

Wiewohl diese Arbeitsweise in den Probeanalysen umgestaltet wurde, um möglichst genaue Resultate zu erzielen, so lassen sich die 11 angeführten Trennungen nicht als einwandfrei beurteilen. Noch die besten Ergebnisse wurden bei den letzten Analysen erhalten, bei welchen in einer Temperatur von zirka  $40^\circ$  gefällt, ein größerer Überschuß von Pyridin angewandt und durch Absaugen des Cu-Filtrates das Waschen vereinfacht wurde. Aber auch in diesen Fällen war der Cadmiumniederschlag noch kupferhaltig.

Die Methode, die sonst eine vollständige Fällung des Cadmiums erlaubte, ohne dabei die geringsten Spuren von Kupfer mitzufällen, scheiterte jedoch an dem Umstand, daß keine brauchbare Waschflüssigkeit vorhanden war, um die begleitenden Cuprisalze zu entfernen. In dieser Richtung müssen also noch weitere Versuche ausgeführt werden, welche die quantitative Trennung von Cadmium und Kupfer mit Pyridin ermöglichen sollen.

Tabelle 9.

Trennung Nr.	Verwendet Gramm		Erhalten Gramm		Differenz Gramm	
	Cd	Cu	Cd (als CdCl <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> )	Cu (als Cu <sub>2</sub> S)	Cd	Cu
1	0·1098	0·0762	0·1107	0·0771	+0·0011	+0·0009
2	0·1096	0·0762	0·1114	0·0758	+0·0018	-0·0004
3	0·0966	0·0762	0·0953	0·0780	-0·0013	+0·0018
4	0·0966	0·1524	0·0927	0·1471	-0·0039	+0·0053
5	0·1932	0·0762	0·1895	0·0772	-0·0037	+0·0010
6	0·0966	0·0762	0·0931	0·0797	-0·0035	+0·0035
7	0·0966	0·0751	0·1026	0·0709	+0·0060	-0·0042
8	0·0966	0·0751	0·0955	0·0759	-0·0011	+0·0008
9	0·0966	0·0751	0·0945	0·0766	-0·0021	+0·0015
10	0·2152	0·0376	0·2145	0·0378	-0·0007	+0·0002
11	0·2152	0·0376	0·2136	0·0379	-0·0016	+0·0003

Eine genaue quantitative Methode wurde somit noch nicht ausgearbeitet. Die letzten Analysen jedoch beweisen schon, daß man verhältnismäßig gute Resultate erzielt, wenn kleine Mengen Kupfer neben großen Mengen Cadmium vorliegen. Dagegen wird man zur qualitativen Analyse die Pyridintrennung an Stelle des KCN-Verfahrens mit Vorteil anwenden können.

Diese Arbeit wurde im Laboratorium für analytische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien auf Anregung des Herrn Hofrates Prof. Dr. G. Vortmann, dem ich meinen innigsten Dank dafür auszusprechen die Gelegenheit ergreife, ausgeführt.