

von Caesium bei Anwesenheit von Rubidium, wie die obigen Versuche zeigen, auch ein teilweises Ausfallen von Rubidium.

Zusammenfassung.

Auf Grund meiner Untersuchungen komme ich zu dem Schluß, daß die von Tananaeff und Harmasch vorgeschlagene Methode der quantitativen Caesiumbestimmung sowohl in reinen Lösungen dieses Elementes als auch im Gemenge mit Rubidium keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben kann.

Schließlich spreche ich Herrn Prof. A. S. Komarowsky meinen tiefempfundenen Dank aus für die Förderung dieser Arbeit durch eine Reihe von Ratschlägen und Hinweisen.

Die Anwendung eines neuen Reagenses zur gravimetrischen Bestimmung einiger Metalle.

II. Mitteilung:

Die Makro- und Mikrobestimmung des Cadmiums.

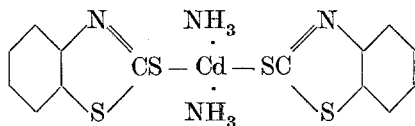
Von

G. Spacu und M. Kuraš.

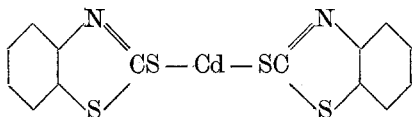
Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie
der Universität zu Cluj (Rumänien).

[Eingegangen am 27. April 1935.]

Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, daß die ammoniakalische Mercaptobenzthiazollösung das Cadmium aus ammoniakalischen Cadmiumsalzlösungen in Form eines Ammoniakates quantitativ ausfällt.



Dieses Ammoniakat, welches feine weiße, seidenglänzende Nadeln bildet, ist unbeständig und verliert allmählich Ammoniak. Trocknet man es aber bei 110–120°, so verliert das Salz rasch das ganze Ammoniak, wobei das einfache Cd-Salz



zurückbleibt und als solches gewogen werden kann.

Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Resultate:

	Cadmium	Gefunden	Berechnet
Einwage: 0,1206 g	CdSO ₄ : 0,0554 g	25,35%	25,32%
0,1235 g	0,0579 g	25,28%	

Stickstoff (D u b s k ý)

Einwage: 24,507 mg	N: 1,3916 ccm (730 mm, 20°)	6,36%	6,30%
23,474 mg	1,2936 ccm (730 mm, 22°)	6,12%	

Ausführung der Cadmiumbestimmung.

Die wäßrige Cadmiumsalzlösung wird mit überschüssigem Ammoniak versetzt, bis eine klare Lösung entsteht; dann wird eine ammoniakalische Mercaptobenzthiazollösung hinzugefügt. Es entsteht sofort eine dichte, milchartige Trübung, die beim Umrühren oder schwachen Erwärmen in einen reichlichen, weißen krystallinischen Niederschlag übergeht. Man filtriert durch einen Filtertiegel, wäscht mit ammoniakalischem Wasser, trocknet bei 110–120° bis zum konstanten Gewicht, was meistens nach $\frac{1}{2}$ –1 Stunde erzielt wird. Aus dem Gewicht des Niederschlages berechnet man das Cadmium nach der Formel $\%Cd = \frac{F \cdot a}{e}$; hierin ist *a* die Auswage, *e* die Einwage und $F = 25,30$, $\log F = 1,40283$.

Der Niederschlag läßt sich bei mäßigem Absaugen schnell filtrieren, man achte aber dabei darauf, daß im Tiegel immer etwas Flüssigkeit zurückbleibt, um ein Verstopfen des Tiegels, das das Filtrieren erschwert, zu verhindern.

Die Ergebnisse der in Tabelle I mitgeteilten Beleganalysen beweisen die Genauigkeit dieser Methode.

Tabelle I.

Nr.	Angewendet	Gewogen	Gefunden	Berechnet
	CdSO ₄ · 8/3H ₂ O <i>g</i>	[CdMept ₂] <i>g</i>	Cd %	Cd %
1	0,1260	0,2180	43,75	43,82
2	0,1386	0,2399	43,76	
3	0,1184	0,2051	43,79	
4	0,1222	0,2116	43,78	
5	0,0582	0,1007	43,75	
6	0,0625	0,1083	43,81	
7	0,1386	0,2398	43,75	
8	0,1250	0,2164	43,77	
9	0,1442	0,2500	43,83	

Ein Vorteil dieser Methode ist, daß sie auch für Mikrobestimmungen sich eignet und zu sehr guten Resultaten führt, wie aus der folgenden Zusammenstellung der Mikrobestimmungen (Tabelle II, S. 110) zu ersehen ist.

Tabelle II.
Mikrobestimmungen.

Nr.	Angewendet		Gewogen		Gefunden		Berechnet	
	$\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$		$[\text{CdMept}_2]$		Cd		Cd	
	<i>mg</i>		<i>mg</i>		%		%	
1	15,530		26,930		43,84		43,82	
2	11,052		19,107		43,72			
3	18,585		32,141		43,73			
4	8,913		15,442		43,81			
5	7,410		12,862		43,88			

Ein weiterer Vorteil dieser Methode liegt darin, daß man das Cadmium vom Kupfer nicht nur trennen, sondern mit Hilfe dieses Reagenses auch beide Elemente nebeneinander bestimmen kann.

Liegt eine neutrale Kupfer- und Cadmiumsalzlösung vor, so fällt man zuerst das Kupfer mit überschüssiger alkoholischer Mercaptobenzthiazol-lösung als gelbes inneres Mercaptobenzthiazolkupfer aus¹⁾, filtriert und wäscht gut mit heißem Wasser aus. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag verascht und zu Kupferoxyd geglüht. Im heißen Filtrat befindet sich nun neben dem Cadmium auch das überschüssige Reagens, welches beim Erkalten auch auskrystallisieren könnte. Man fügt jetzt zu dem Filtrat reichlich Ammoniak hinzu und rührt gut um. Falls nicht ein Überschuß an Mercaptobenzthiazol im Filtrat sein sollte, fügt man noch einige *ccm* der ammoniakalischen Reagenslösung hinzu.

Die Ergebnisse der Bestimmung des Kupfers und Cadmiums nebeneinander zeigt die Tabelle III.

Tabelle III.

Nr.	Angewendet		Gewogen		Gefunden		Berechnet	
	$\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$[\text{CdMept}_2]$	CuO	Cd	Cu	Cd	Cu
	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	%	%	%	%
1	0,1242	0,1148	0,2147	0,0373	43,71	25,37	43,82	25,45
2	0,1229	0,1210	0,2128	0,0387	43,78	25,55	—	—
3	0,1194	0,1192	0,2065	0,0380	43,73	25,47	—	—

Andere Metalle, die ebenfalls mit Mercaptobenzthiazol ausfallen¹⁾, müssen zuerst entfernt werden wie auch diejenigen, die mit Ammoniak selbst unlösliche Niederschläge von Hydroxyden bilden. Auch Nickel und Zink wirken störend.

¹⁾ Siehe 1. Mitteilung, diese Ztschrft. **102**, 24 (1935); vergl. auch Bull. de la Soc. des Sciences de Cluj **8**, 243 (1935).