

wegen der nicht konstanten Zusammensetzung des Niederschlags bekanntlich entweder mit peinlicher Genauigkeit nach den meist sehr ausführlichen Vorschriften zu verfahren, um die von den einzelnen Autoren angegebenen empirischen Faktoren benutzen zu können, oder es sind gleichzeitig Kaliumbestimmungen mit bekannten Einwagen durchzuführen, um den empirischen Faktor für die eigene Arbeitsweise zu ermitteln. (C. M.)

P. S. Ssergienko<sup>1)</sup> fällt das Kalium mit einer aus Bleinitrat, Kobaltnitrat und Natriumnitrit bereiteten Natrium-Blei-hexanitritkobaltlösung und titriert den Niederschlag mit Kaliumpermanganatlösung. Die gleiche Verbindung hat schon V. Cuttica<sup>2)</sup> als qualitatives Reagens auf Kalium benutzt. (Die Formel dieses Salzes,  $K_2Pb [Co(NO_2)_6]$ , zeigt, daß dieses Salz zu den Tripelnitriten mit ein- und zweiwertigen Metallatomen gehört, ähnlich wie etwa das von E. Ludwig und Hélène Spirescu<sup>3)</sup> beschriebene  $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ . Es ist also nicht mit den Hexanitrokobaltiaten zu verwechseln! C. M.)

Von Joh. Kunz<sup>4)</sup> wird die Scheidung des Kaliums und Natriums mittels Anilinbitartrats vorgeschlagen. Das zur Fällung des Kaliums verwendete Reagens wird durch Auflösen von 9,3 g Anilin (pur.) und 15 g Weinsäure in 1 l 48%igem Alkohol hergestellt. Man versetzt die 48%ig alkoholische Lösung der Alkalichloride mit dem 2—4fachen Volumen dieser Lösung und filtriert den entstehenden Niederschlag nach halbstündigem Stehen ab. Das Filtrat dampft man zur Trockne, glüht und zieht das Natriumchlorid mit Wasser aus dem kohligen Rückstand aus. Zur quantitativen Bestimmung des Kaliums fällt Kunz in 77%ig-alkoholischer Lösung mit Anilinbitartrat, das ebenfalls in 77%igem Alkohol gelöst ist. Der nach längerem Stehen abfiltrierte und mit 77%igem Alkohol gewaschene Weinstein wird verascht, mit Salzsäure versetzt, nötigenfalls mit Ammoniumnitrat abgeraucht, eingedampft und zu KCl geglüht. Ein allzu großer Überschuß der Reagenzlösung ist zu vermeiden, um ein Mitausfallen von Natrium zu verhindern.

Die früher bereits von G. F. Smith und A. C. Shead<sup>5)</sup> beschriebene Arbeitsweise zur Kaliumbestimmung in Gegenwart von Natrium wird in einer weiteren Veröffentlichung von G. F. Smith und J. L. Gring<sup>6)</sup> auch auf die Bestimmung sehr kleiner Kaliummengen neben viel Natrium ausgedehnt. Das Verfahren ist dabei ganz ähnlich wie das zuerst beschriebene, nur werden die Perchlorate anstatt in wäßrigem Alkohol in 95%igem Alkohol unter Erwärmen gelöst. In dieser alkoholischen Lösung wird dann das Kalium mit Platinchlorwasserstoffsäure gefällt. Im übrigen sei auf den früheren Bericht verwiesen. C. Mahr.

**Cadmium.** Richard Berg und O. Wurm<sup>7)</sup> teilen ein neues Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung des Cadmiums mit.

<sup>1)</sup> Ukrain. chem. Journ. 7, Wissenschaftl. Teil 86 (1932); durch Chem. Zentrbl. 104, I, 3983 (1933). — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 53, 185 (1923); vergl. diese Ztschrft 64, 284 (1924). — <sup>3)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 63, 167 (1923). — <sup>4)</sup> Helv. Chimica Acta 16, 259 (1933). — <sup>5)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 94, 353 (1933). — <sup>6)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 55, 3957 (1933). — <sup>7)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. 60, 1664 (1927).

Es ist bekannt, daß die organischen Basen wie Äthylendiamin, Pyridin und Chinolin mit Metallhalogeniden und -rhodaniden den Metallammoniakaten ähnlich zusammengesetzte, zum Teil schwer lösliche Einlagerungsverbindungen geben<sup>1)</sup>. Diese Komplexe werden durch Säuren zersetzt. Dagegen liefert  $\alpha$ -, bzw.  $\beta$ -Naphthochinolin in stark mineralaurer Lösung mit den Halogeniden und Rhodaniden einiger Metalle schwer lösliche Verbindungen, welche die metall-halogenwasserstoffsäuren Salze des  $\alpha$ -, bzw.  $\beta$ -Naphthochinolins darstellen<sup>2)</sup>. Sowohl die Beständigkeit als auch die Schwerlöslichkeit dieser Salze nimmt in der Reihenfolge Chlor, Brom, Jod und Rhodan zu. In Gegenwart von Jod-Ionen bilden Quecksilber, Wismut und Cadmium mit Naphthochinolin schwer lösliche Niederschläge. Die Cadmiumverbindung, cadmiumjodwasserstoffsäures Naphthochinolin ( $C_{13}H_9N)_2H_2[CdJ_4]$  ist weiß, krystallinisch, in Salzsäure leicht, in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure jedoch schwer löslich. Infolge dieser Schwerlöslichkeit kann sie zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Cadmiums, sowie zu seiner Trennung von einer ganzen Anzahl von Metallen dienen. Konzentrationsgrenze für den Nachweis = 1:560000. Durch Basen wird die Verbindung leicht zersetzt; das gebildete Jodid kann maßanalytisch bestimmt werden, am zweckmäßigsten nach der Jodeyan-Methode von R. Lang<sup>3)</sup> oder nach der Jod-Aceton-Methode mit Jodatlösung von R. Berg<sup>4)</sup>. Aus dem Jodgehalt wird der Cadmiumgehalt berechnet.

Zu den Versuchen diente eine Lösung, welche 0,831 g Cadmium im l, in 0,3 n-Schwefelsäure gelöst, enthält. Gemessene Mengen dieser Lösung wurden mit 50 *ccm* 2 n-Schwefelsäure und 50 *ccm* einer 10%igen Natriumtartratlösung versetzt. (Durch die Gegenwart von Natriumtartrat wird die Hydrolyse von leicht hydrolysierbaren Metallsalzen verhütet, die Cadmiumfällung indessen nicht behindert.) Alsdann wurde mit einer ausreichenden Menge<sup>5)</sup> einer 2,5%igen Lösung von  $\beta$ -Naphthochinolin in 0,5 n-Schwefelsäure und mit einigen Tropfen schwefliger Säure versetzt und das Cadmium durch Zusatz einer genügenden Menge<sup>5)</sup> 0,2 n-KJ-Lösung gefällt. Das Gesamtvolumen betrug etwa 150 *ccm*. Nach 15–20 Minuten wurde der Niederschlag abfiltriert, möglichst trocken gesaugt und mit der Waschflüssigkeit A<sup>6)</sup> gewaschen. Der wieder trocken gesaugte Niederschlag wurde durch 20 *ccm* 2 n-Natron-

<sup>1)</sup> Siehe z. B. G. Malatesta und A. Germain, vergl. diese Ztschrft. 54, 373 (1915); S. Kragen, Monatsh. f. Chem. 37, 391 (1916); vergl. diese Ztschrft. 64, 103 (1924); G. Spacu, vergl. diese Ztschrft. 64, 103 (1924) und die Originalarbeiten von Spacu und Mitarbeitern in dieser Ztschrft.; G. Rotter, diese Ztschrft. 64, 102 (1924). — <sup>2)</sup> Ähnliche Verbindungen wie die Naphthochinoline liefern die Oxychinoline; der Wismutkomplex zeichnet sich durch Schwerlöslichkeit aus. — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. 122, 332 (1922); 142, 229 (1925); 142, 280 (1925); 144, 75 (1925); vergl. diese Ztschrft. 67, 42 (1925/26). — <sup>4)</sup> Diese Ztschrft. 69, 342 (1926). — <sup>5)</sup> A. Pass und A. M. Ward [Analyst 58, 667 (1933); siehe diesen Bericht (auf folgender Seite)] empfehlen einen Überschuß von 5 *ccm* Naphthochinolinlösung und mindestens 40 *ccm* Kaliumjodidlösung zu verwenden. — <sup>6)</sup> Eine Mischung von 10 *ccm* Naphthochinolinlösung, 80 *ccm* Wasser und 10 *ccm* 0,2 n-Kaliumjodidlösung.

lauge oder  $\text{NH}_4\text{OH}$  zersetzt, die Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure oder Salzsäure auf einen Gehalt von etwa 5% Säure gebracht und titriert. — Berg und Wurm haben die für die Untersuchung des Handelszinks und der Zinkerze wichtige Trennung des Cadmiums von großen Mengen Zink nach der eben angegebenen Arbeitsweise mit Erfolg durchgeführt. — Will man Cadmium von Zinn und Antimon trennen, so gibt man zur Verhinderung der Hydrolyse doppelt so viel Natriumtartrat, bezw. Natriumoxalat zu als in dem oben angeführten Beispiel angegeben ist. Man fällt mit einer 10%igen KJ-Lösung. Nach dem Filtrieren wird der Niederschlag 3—4mal mit der Waschflüssigkeit B<sup>1)</sup> und schließlich mit der Waschflüssigkeit A gewaschen. In derselben Weise wie vom Zink läßt sich das Cadmium auch von den andern Metallen der Ammoniumsulfidgruppe trennen. Die Trennung dieser Metalle vom Cadmium mit Naphthochinolin hat jedoch keine praktische Bedeutung, da dieselbe einfacher und billiger nach andern Verfahren, z. B. durch die Schwefelwasserstoff-Fällung aus saurer Lösung zu erreichen ist. Wichtiger ist die Trennung des Cadmiums von den andern Metallen der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe.

A. Pass und A. M. Ward<sup>2)</sup> behandeln die Trennung des Cadmiums von Blei, Kupfer und Wismut. Es war zu erwarten, daß beim Verfahren von Berg und Wurm durch Kaliumjodid Cuprojodid und Bleijodid und — nach der Ansicht von Pass und Ward — möglicherweise auch Wismutjodid oder Wismutoxyjodid gefällt werden<sup>3)</sup>. Versuche ergaben, daß die Trennung des Cadmiums von Kupfer und Blei zufriedenstellend ist. Bei Gegenwart von Wismut wird die Lösung auf Zusatz von Kaliumjodid orangerot und das Wismut kann auch durch Abänderung des Säuregrades der Lösung nicht gefällt werden<sup>3)</sup>; mit Naphthochinolin erhält man einen braunen Niederschlag und die Cadmiumresultate werden zu hoch.

Eine praktisch vollständige Trennung des Pb, Cu und Bi von Cd läßt sich mittels Eisen erreichen. Die Lösung der Metalle in 50 *ccm* 2 n-Schwefelsäure und einigen Tropfen schwefliger Säure wird mit blanken Eisennägeln versetzt und unter Ersatz des verdampfenden Wassers beinahe 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Im Filtrat wird das Cadmium in der angegebenen Weise gefällt. Manchmal ist der Niederschlag etwas braun gefärbt infolge eines unerheblichen Gehaltes an Bi, das durch das Eisen nicht ausgefällt worden ist. Beträgt die Cadmiummenge mehr als 0,03 g, so muß der Naphthochinolin-Niederschlag ein zweites Mal mit Ammoniak behandelt werden (s. oben). Zur Bestimmung des Cadmiums in Handelszink wird das Material in Schwefelsäure gelöst; in die auf ungefähr 3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingestellte Lösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Man löst die Sulfide in heißer Salzsäure (D 1,1) oder in Bromsalzsäure; die Lösung wird bis eben zur Trockne eingedampft

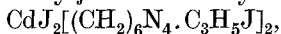
<sup>1)</sup> Eine Mischung von 10 *ccm* 2,5%iger schwefels.  $\beta$ -Naphthochinolinlösung, 50 *ccm* 2 n-Schwefelsäure, 50 *ccm* 10%iger Natriumtartratlösung und 20 *ccm* 0,2 n-Kaliumjodidlösung. — <sup>2)</sup> Analyst 58, 667 (1933). — <sup>3)</sup> Wismutjodid gibt mit Alkalijodiden leichtlösliche Doppel-, bezw. Komplexverbindungen; eine Fällung des Wismuts kann deshalb nicht erfolgen. M. F.

und der Rückstand mit 50 *ccm* 2 n-Schwefelsäure aufgenommen. Die Ausfällung der störenden Metalle mit Eisen und die weitere Verarbeitung geschieht in der oben angegebenen Weise. Zur Bestimmung des Cd in Erzen löst man in Salpetersäure und raucht mit Schwefelsäure ab. Die Naphthochinolin-Methode beansprucht nicht so viel Zeit wie die bisher übliche Sulfid-Methode.

Pass und Ward untersuchten auch die Fällung des Cadmiums mit Phenyltrimethylammoniumjodid. Dieser Stoff ist leicht herstellbar — aus Dimethylanilin mit Methyljodid — und gibt einen gut kristallisierenden Cadmiumkomplex. Die Trennungen werden wie die mit  $\beta$ -Naphthochinolin ausgeführt. Das Auswaschen muß auch hier mit einer verdünnten Kaliumjodid enthaltenden Lösung des Reagenses geschehen.

Pass und Ward untersuchten ferner die Fällung des Cadmiums als Molybdat. Diese ist bereits von R. C. Wiley<sup>1)</sup> beschrieben worden. Pass und Ward fanden, daß Cadmiummolybdat in Ammoniumsalze enthaltenden Lösungen etwas löslich ist und infolgedessen für die in Betracht stehenden Trennungen nicht benutzt werden kann.

Nach den Angaben von M. Evrard<sup>2)</sup> soll die Additionsverbindung von Cadmiumjodid und Allyljodoexamethylentetramin,



als Wägungsform zur genauen Bestimmung des Cadmiums geeignet sein. L. C. Hurd und R. W. Evans<sup>3)</sup> konnten die Angaben von Evrard nicht bestätigen. Die Additionsverbindung hat eine erhebliche Löslichkeit und ein ziemlich großes Absorptionsvermögen sowohl für einen Überschuß des Reagenses als auch für andere Verbindungen; bei Gegenwart von viel Zink fällt ein Teil desselben mit dem Cadmium aus. Auch zum Nachweis des Cadmiums ist Allyljodoexamethylentetramin nicht geeignet, da es mit verschiedenen Kationen Niederschläge gibt. M. Delépine<sup>4)</sup> hat bereits festgestellt, daß die Base durch  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{HgJ}_2$ <sup>5)</sup>, Alkaliwismutjodide und andere Salze gefällt wird.

C. E. Barrs<sup>6)</sup> veröffentlichte vor Jahren ein Verfahren zur Bestimmung des Cadmiums und der andern Verunreinigungen in Zinkmetall und Zinkerzen, das im wesentlichen auf den Arbeiten von F. Mylius und O. Fromm<sup>7)</sup> beruht. Die Trennung des Cadmiums vom Zink mit Schwefelwasserstoff geschieht in 5 Vol.-% Schwefelsäure enthaltender Lösung.

Zur Bestimmung des Arsens, bezw. des Quecksilbers in organischen Substanzen glüht H. Ter Meulen<sup>8)</sup> im Wasserstoffstrom und fängt die

<sup>1)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 14 (1931); vergl. diese Ztschrft. **89**, 448 (1932). — <sup>2)</sup> Ann. Chim. anal. appl. [3] **11**, 322 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 320 (1930). — <sup>3)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 16 (1933). — <sup>4)</sup> Bull. soc. chim. de Paris [3] **17**, 290 (1897). — <sup>5)</sup> Delépine meint wohl nicht das in Wasser fast unlösliche Quecksilberjodid selbst, sondern die Doppel-, bezw. Komplexverbindungen des Quecksilberjodids mit Alkalijodiden. M. F. — <sup>6)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. **43**, 77 T (1924). — <sup>7)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **9**, 148 (1895); vergl. diese Ztschrft. **36**, 37 (1897). — <sup>8)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 364 (1926); vergl. diese Ztschrft. **73**, 236 (1928) und **80**, 154 (1930).

Metalldämpfe in einer gewogenen Vorlage auf. H. Ter Meulen und Fräulein H. J. Ravenswaay<sup>1)</sup> empfehlen ein Verfahren zur Bestimmung des Cadmiums in organischen Verbindungen, das auf derselben Grundlage beruht. In einer Röhre aus durchscheinendem Quarz (Länge 45 cm,  $\varnothing$  1 cm) wird die Probe (0,05—0,1 g) im gereinigten Wasserstoffstrom auf Rotglut erhitzt. (Siedepunkt des Cadmiums 788°). Zur vollständigen Vergasung leitet man die Destillationsprodukte der organischen Substanz durch eine glühende Asbestschicht. Das Cadmium wird in einer durch Schliff mit der Glühröhre verbundenen Kugelhöhre, ebenfalls aus Quarz, aufgefangen und gewogen. Nötigenfalls wäscht man das überdestillierte Cadmium vor dem Wägen mit Wasser und Alkohol und trocknet es in einem Luftstrom. Enthält die Substanz Schwefel oder ein Halogen, so muß sie mit Calciumcarbonat vermischt geglüht werden. Ammoniak erleichtert die Zersetzung der organischen Substanz durch Wasserstoff. Die Bestimmung des Cadmiums in organischen Verbindungen soll nach den Angaben der Verfasser weniger als 1 Stunde dauern. Nach dem bisher üblichen Verfahren — Oxydation mit einem Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch, Abrauchen der Schwefelsäure und schwaches Glühen des Cadmiumsulfats — dauert die Bestimmung länger. Nach den Angaben der Verfasser eignet sich das Verfahren auch zur Cadmiumbestimmung in anorganischen Cadmiumsalzen und selbst in Cadmiumlegierungen, vorausgesetzt, daß diese kein anderes flüchtiges Metall (Arsen, Quecksilber, Zink) enthalten.

L. Bey<sup>2)</sup> empfiehlt die Resorcin-Reaktion zum Nachweis des Cadmiums und des Zinns. Außer diesen Elementen geben noch Kupfer<sup>3)</sup>, Zink<sup>4)</sup> und Blei<sup>5)</sup> in ammoniakalischer Lösung mit Resorcin eine blaue Färbung. (Da die Reaktion von mehreren, ganz verschiedenen Elementen hervorgerufen werden kann, dürfte sie für die analytische Praxis kaum von Bedeutung sein. M. F.) M. Frommes.

**Zink.** Nach den Angaben von A. J. Quick<sup>6)</sup> kann Borneolglucuronsäure als Reagens zum Nachweis des Zinks und zu seiner quantitativen Trennung von andern Kationen, mit Ausnahme des Cadmiums, dienen. Eine 5%ige wäßrige Lösung des Präparates gibt mit neutralen oder sauren Zinklösungen, nach den Angaben des Verfassers, selbst wenn die Zinkkonzentration nur 0,03% beträgt<sup>7)</sup>, einen weißen Niederschlag von der Zusammensetzung  $(C_{10}H_{25}O_7)_2Zn \cdot 2 H_2O$ . Man kann diese Verbindung als Wägungsform benutzen; auch kann man sie durch 15minütiges Kochen mit n-Salzsäure spalten und die entstandene Glucu-

<sup>1)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 198 (1929). — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. de France [4] 47, 1192 (1930). — <sup>3)</sup> A. Jaworowski, Pharm. Ztschrft. f. Rußland 35, 83 (1896); durch Chem. Zentrbl. 67, I, 770 (1896). — <sup>4)</sup> A. del Campo Cerdan, Ann. Chim. anal. appl. 14, 205 (1909); vergl. diese Ztschrft. 49, 597 (1910). — <sup>5)</sup> L. Bey und M. Faillebin, vergl. diese Ztschrft. 83, 214 (1931). — <sup>6)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 5, 26 (1933). — <sup>7)</sup> Bei einer Konzentrationsgrenze 1:3000 kann von Empfindlichkeit der Reaktion kaum die Rede sein; die üblichen Zinkreaktionen sind jedenfalls ganz bedeutend empfindlicher. Die Borneolglucuronsäure ist auch deshalb als Fällungsmittel für Zink praktisch ohne Bedeutung, weil ihre Herstellung viel zu unbequem und kostspielig ist. M. F.