

Cadmium als Überzugsmetall für Gebrauchsgegenstände.

Von

A. Gronover und E. Wohnlich.

Mitteilung aus der Staatl. Lebensmitteluntersuchungsanstalt
der Technischen Hochschule Karlsruhe.

[Eingegangen am 29. April 1927.]

Das metallische Cadmium hat bislang eine größere technische Verwendung nicht gefunden. Erst seit den letzten Jahren scheint nach den Angaben der Literatur und nach dem, was uns von industrieller Seite mitgeteilt wurde, hierin ein Wandel eingetreten zu sein bzw. bevorzustehen.

Das Cadmium hat ein glänzend weißes Aussehen und, da es an der Luft sich nur langsam oxydiert, bleibt sein Glanz lange Zeit erhalten. Bekannt ist, daß es leicht schmelzbare Legierungen bildet, so ist es z. B. ein Bestandteil des Wood'schen Metalles, und zufolge dieser Eigenschaft wurde es gelegentlich auch schon zu Zahnplomben verwendet.

In neuester Zeit ist man nun auch an die technische Verwendung des Cadmiums mehr und mehr herangetreten. Wie uns eine große hiesige Metallwarenfabrik mitteilt, und wie auch aus den Berichten in der Literatur hervorgeht, wird es jetzt, insbesondere in Amerika, an Stelle von Nickel als Überzug über andere Metalle zum Schutze vor dem Rosten verwendet.

Technische Anwendung des Cadmiums.

Untersuchungen von Henry S. Rawdon¹⁾ über die Schutzwirkung des Cadmiums auf Eisen haben gezeigt, daß Cadmium in bezug auf seine schützende Wirkung Eisen gegenüber sich verhält wie Zink, daß also beide gleich stark den Korrosionsangriff auf Eisen verhindern, während ja bekanntlich eine Verzinnung infolge elektrolytischer Vorgänge das Eisen weit weniger gut vor dem Rosten schützt, als es bei unverzinnem oder bei verzinktem Eisen der Fall ist.

Nach den amerikanischen Patenten 1 564 413 und 1 564 414 vom Jahre 1925 der Grasselli Chemical Co.²⁾ werden die Cadmiumüberzüge auf elektrolytischem Wege hergestellt aus Lösungen in Cyankalium und überschüssigem Alkali, welche neben Cadmium auch andere Metalle enthalten, die alkalilösliche Oxyde bzw. Salze bilden, bei einer Spannung von 4 Volt und 1 Ampère auf je 100 qcm Elektrodenfläche.

Nach einem englischen Patent Nr. 256 626 vom Jahre 1926³⁾ werden die Metalle, Cadmium und andere, in Staub- oder Dampfform auf das Metall, namentlich auf die innere Oberfläche von Gußformen, aufgebracht und das Festhaften des Überzuges durch hohen Druck oder durch Erwärmen der Form in einem Bade bewirkt.

Auch in Frankreich scheint man das Cadmium zum Rostschutz für Eisen anzuwenden. Nach dem französischen Patent Nr. 607 754 vom Jahre 1926 wird das Eisen zunächst elektrolytisch aus cyankaliumhaltiger Lösung mit Cadmium oder Zink überzogen, und auf diesen Belag dann ein säurefester, z. B. von Zinn ebenfalls

¹⁾ Trans. Americ. Electr. Soc. **49**; Chem. Zentralbl. 1926, I, 2964.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1926, I, 2240.

³⁾ Dasselbst 1926, II, 2751.

elektrolytisch aufgebracht, wodurch die geringe Haltbarkeit der Verzinnung allein vermieden werden soll. Ebenso liegt auch ein Patent vor, welches Cadmium allein als Überzug auf Eisen und andere Metalle vorsieht.

Nicht nur als Überzugsmetall, sondern auch zu Legierungen und zu Loten wird das metallische Cadmium verwendet. Legierungen mit Zink, die 36 bis 85 % Cadmium enthalten, werden nach P. A. J. H. Demeyer¹⁾ zum Lötten von Aluminium mit Aluminium selbst, sowie mit Eisen, Kupfer, Blei, Messing usw. benutzt.

Neuerdings scheint man auch in Deutschland der Frage der Verwendung von Cadmium als Überzugsmetall näherzutreten.

Eine hiesige Metallwarenfabrik, welche Gebrauchsgegenstände verschiedenster Art herstellt, hat sich an uns mit der Anfrage gewandt, ob etwa gesetzliche Bestimmungen dem entgegenständen, daß Cadmium als Überzugsmetall für Löffel u. dergl. verwendet wird.

Damit ist die Anwendung des metallischen Cadmiums in ein Stadium eingetreten, das für uns Nahrungsmittelchemiker Interesse hat, wenn es zur Herstellung von Eß-, Trink- und Kochgeschirren industriell benutzt werden soll.

Rechtlich liegt die Sache so, daß weder in dem jetzt noch geltenden Gesetz, betr. den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen, vom 25. Juni 1887, noch in dem Entwurf zum neuen Blei-Zinkgesetz Bestimmungen über die Verwendung von Cadmiummetall zur Herstellung der in Frage kommenden Eßbestecke, -geschirre usw. enthalten sind, sodaß also derartige Gegenstände nach den allgemeinen Bestimmungen des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. Mai 1879, und zwar nach § 12 Abs. 2 zu beurteilen sind. Danach ist strafbar, wer vorsätzlich Bekleidungsstücke, Spielwaren, Tapeten, Eß-, Trink- und Kochgeschirre derart herstellt, daß der bestimmungsgemäße oder vorauszusehende Gebrauch dieser Gegenstände die menschliche Gesundheit zu schädigen geeignet ist usw.

Die Entscheidung, ob ein Vergehen vorliegt, steht also der Auslegung durch die Gerichte zu; diese aber werden sich danach richten, ob bei dem bestimmungsgemäßen Gebrauch Cadmium in die Nahrungsmittel übergehen kann, und in welchen Mengen Cadmiumsalze als schädlich für den Organismus anzusehen sind.

Physiologische Wirkung des Cadmiums und seiner Salze.

Über die Gesundheitsschädlichkeit des Cadmiums und seiner Salze liegen aus früherer Zeit nur spärliche Mitteilungen vor. In seinen toxikologischen Wirkungen ähnelt es dem Zink, doch soll es dieses bei weitem übertreffen.

Gadamer gibt in seinem Lehrbuch der chemischen Toxikologie an, daß Hunde und Kaninchen nach innerlicher Darreichung von etwa 0,5 g Cadmiumsalz sterben; intravenöse Zufuhr bewirke den Tod von Hunden bereits bei Gaben von 0,03 g. Für Menschen ist eine letale minimale Dosis in der Literatur nicht angegeben.

Nach Lewin rufen bei Menschen 0,03 g Cadmiumsulfat Würgen und anhaltendes Erbrechen, Schmerzen in der Nabel- und Magengegend hervor. Als chronisch wirkendes Gift ist es an den Stoffwechselerkrankungen der Hüttenarbeiter beteiligt.

Nach L. Schwarz und A. Otto²⁾ können Cadmiumverbindungen auch bei chronischer Aufnahme in verhältnismäßig geringen Mengen giftig wirken. In dieser

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1926, I, 1284.

²⁾ Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten **104**, 364–369.

Arbeit wird das Cadmium als ein, wenn auch selten in Frage kommendes gewerbliches Gift bezeichnet. Mit der Zunahme der technischen Verarbeitung von Cadmium dürfte wohl diese Seltenheit beträchtlich geringer werden.

Über die chronische Vergiftung durch kleine Mengen Cadmiumchlorid in der Nahrung berichten C. O. Johns, A. J. Finks und C. L. Alsberg¹⁾; bei Ratten erfolgt auf Beigabe von 2,5 mg Cadmiumchlorid zu 10 g Kost Wachstumsstillstand und Tod. 1,25 g werden ertragen, doch sterben die Männchen nach etwa 50 Tagen. 0,625 g auf 10 kg Kost sind unschädlich.

E. W. Schwartze und K. L. Alsberg¹⁾ haben ähnliche Studien angestellt; eingenommen seien Zinksalze 5- bis 7-mal giftiger als Cadmiumsalze — hierin kommt also eine gegensätzliche Ansicht zu der sonstigen zum Ausdruck — dagegen seien Cadmiumsalze als Brechmittel 8- bis 9-mal wirksamer als Zink und in verdünnten Lösungen giftiger als in konzentrierten. Eine Kummulation wurde nicht gefunden.

Sonst finden Cadmiumsalze in neuerer Zeit vielfach Anwendung zu pharmakologischen und therapeutischen Versuchen. Nach M. Kochmann und K. Grouven²⁾ ist die bakterientötende Kraft im Vergleich zum Quecksilber nicht sehr groß, dagegen ist der desinfizierende Einfluß gegenüber Protozoen sehr erheblich. In Verbindung mit Neosalvarsan waren die Resultate bei der Syphilisbehandlung befriedigend. Zu demselben Ergebnis bei der Behandlung von Syphilis mit Cadmiumsalzen in Verbindung mit Neosalvarsan kommt auch Lucke³⁾. Von anderer Seite wird eine derartige Wirkung bestritten.

Auch für die Behandlung der Malaria wurden Cadmiumpräparate herangezogen, ebenso zu Versuchen über die Behandlung tuberkulöser Meerschweinchen.

Über die baktericide Wirkung von Cadmiumverbindungen berichten E. A. Cooper und L. J. Robinson⁴⁾; sie fanden bei *Bacterium coli* eine Wachstumshemmung bei 37° in Lösungen, die 1:75 000 Cadmiumsalze enthalten; nur Silber- und Quecksilbersalze sind dem Cadmium überlegen; organische Cadmiumverbindungen mit Glycin, Alanin, Leucin u. a. erwiesen sich als in geringerem Grade keimtötend als die anorganischen Salze.

Löslichkeit des Cadmiums in Säuren.

Für unsere Versuche über die Löslichkeit des Cadmiums wurden uns von der betreffenden Fabrik dünn ausgewalzte Cadmiumbleche, sowie Eisenstreifen, die mit Cadmium überzogen waren, zur Verfügung gestellt. Der Überzug hat eine sehr gleichmäßige Beschaffenheit; in der Farbe ist er mattglänzend und dem Aluminium oder Mattsilberüberzug ähnlich. Wenn er poliert wird, dann hat er das Aussehen vernickelter Gegenstände. Er haftet sehr fest auf der Unterlage und folgt deren Biegungen ohne aufzuspringen. Wenn seine Oberfläche zerrissen wird, etwa durch Auseinanderbrechen der Unterlage, dann kann man unter Umständen den Cadmiumbelag in größeren Partien von der Unterlage abziehen, wie dies übrigens auch bei vernickelten Gegenständen der Fall ist.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1923, III, 93.

²⁾ Deutsche Medizin. Wochenschrift **51**, 427.

³⁾ Dasselbst **51**, 1873.

⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1926, II, 2187.

Qualitative Vorversuche mit Essig und mit dünner Weinsäurelösung zeigten, daß der Cadmiumbelag angegriffen wurde; die Lösungen ergaben mit Schwefelwasserstoff deutliche Cadmiumfällungen.

Für die quantitativen Versuche wurde so verfahren, daß Stücke von gleich großer bekannter Oberfläche (5×5 qcm) zuvor blank geschleut und entfettet, mit 0,5-, 1,5- und 2,5 %-iger Essigsäure nacheinander 2 Stunden, 6 und 18 Stunden lang stehen gelassen wurden. Um zu prüfen, ob etwa die Lösung schneller von statten geht, nachdem die Oberfläche bereits angegriffen ist, ließ man die Säure in denselben Konzentrationen noch einmal 2 Stunden lang einwirken.

Da reine Lösungen von Cadmiumacetat vorlagen, die höchstens geringe Mengen Eisen (von der Bruchstelle) enthalten konnten, so gestaltete sich die Bestimmung des Cadmiums sehr einfach als Cadmiumsulfat in der Art, daß die abgegossenen Flüssigkeiten in einem Porzellantiegel abgedampft und das Acetat mit Schwefelsäure in Cadmiumsulfat übergeführt wurde. Die Mengen in Lösung gegangenen Eisens waren sehr gering und betrugen, colorimetrisch bestimmt, im Höchstfalle 0,3 mg, konnten also praktisch vernachlässigt werden. Oder aber die in Lösung gegangenen Mengen Metall wurden einfach durch Bestimmung der Gewichtsabnahme des Metallstückes nach der Säureeinwirkung ermittelt.

Zum Vergleich wurden auch in ganz derselben Weise — dieselbe Säurekonzentration und Einwirkungsdauer — Versuche mit Zinkblech angestellt. Die quantitative Bestimmung des Zinks geschah durch Überführung des Acetats in das Oxyd durch Erhitzen, oder durch Wägen des Stückes vor und nach der Säureeinwirkung.

Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Es gingen von einer Fläche von 50 qcm (2×25 qcm obere und untere Seite) in Lösung:

Einwirkungs- dauer in Stunden	C a d m i u m			Z i n k		
	a) bei der Einwirkung von Essigsäure in Stärke von					
	0,5 %	1,5 %	2,5 %	0,5 %	1,5 %	2,5 %
	mg	mg	mg	mg	mg	mg
2	5,3	5,2	5,1	3,8	4,0	4,4
6	8,0	8,1	7,9	4,8	6,0	6,2
18	10,8	10,7	10,4	7,0	7,1	13,2
2	4,6	5,1	5,0	4,1	3,9	4,2
b) Beim einmaligen Aufkochen und Erkaltenlassen gingen in Lösung:						
—	6,4	6,3	6,3	4,9	6,0	8,6

Die Versuche zeigen, daß der Angriff auf den Cadmiumüberzug durch verdünnte Essigsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismäßig leicht und in kurzer Zeit von statten geht. Die Säurekonzentration (0,5—2,5 %) hatte kaum einen Einfluß auf die Metalllöslichkeit des Cadmiums; im Vergleich zu Zink war die Säurelöslichkeit des Cadmiums unter denselben Versuchsbedingungen im allgemeinen aber etwas größer.

In einem weiteren Versuch wurde auch die Angreifbarkeit der Metalle durch heiße Säure geprüft, und zwar indem man die Säuren mit den Metallstücken bis zum

Kochen erhitzte und dann erkalten ließ. Das Erhitzen bis zum Kochen erforderte 5 Minuten, das Erkaltenlassen 50 Minuten Zeit. Hierbei gingen etwa 10—20% Metall mehr in Lösung (siehe Tabelle); auch hier zeigte das Cadmium wieder eine etwas größere Löslichkeit als das Zink, dagegen machte sich die Säurekonzentration beim Zink etwas deutlicher bemerkbar als beim Cadmium, bei dem sie kaum zur Geltung kam.

Um auch die Metalllöslichkeit durch Nahrungsmittel selbst zu prüfen, wurde ein mit Cadmium überzogenes Metallstück in der Größe von 10×2 qcm 3 Tage lang in Zwetschenmarmelade eingetaucht. Nach dem Vergären der Zuckerstoffe und Zerstören der organischen Substanz mit Schwefelsäure und Salpetersäure wurde das Cadmium zunächst als Sulfid gefällt und dann in üblicher Weise nach dem Lösen in Salzsäure in Sulfat übergeführt. Es waren 15 mg Cadmium für 50 qcm in der Marmelade in Lösung gegangen.

Nach alledem steht fest, daß bei dem bestimmungsgemäßen Gebrauch von mit Cadmium überzogenen Gebrauchsgegenständen nicht unbeträchtliche Mengen Cadmium in Lösung gehen, die natürlich verschieden groß sein können, je nach der Art der benutzten Nahrungsmittel und der Art der Gebrauchsanwendung der betreffenden Gefäße.

Es erhebt sich nun die Frage, welcher Standpunkt zu einer etwaigen zukünftigen allgemeinen Verwendung des metallischen Cadmiums als Überzugsstoff für Eß-, Trink- und Kochgeschirre in bezug auf die Bestimmungen des Blei-Zinkgesetzes einzunehmen ist. Man wird in Anbetracht der Angreifbarkeit des Cadmiums, selbst durch verdünnte schwach dissoziierte Säuren, und der Giftigkeit der Cadmiumsalze das Cadmium als Überzugsmetall für alle Gegenstände, die bestimmungsgemäß mit Lebensmitteln in Berührung kommen, ablehnen müssen, aus denselben Gründen, die auch für das Verbot eines Überzugs mit Zink nach dem Entwurf für das neue Blei-Zinkgesetz maßgebend sind, welchem das Cadmium in bezug auf seine toxische Wirkung nicht nur nicht nachsteht, sondern es nach den Angaben in der Literatur sogar in gewisser Beziehung um ein Vielfaches übertrifft.

Es erscheint uns auch nicht angängig, Ausnahmen zu machen, derart, daß etwa ein Cadmiumüberzug für Löffel und Gabeln zugelassen wird, wie es seitens der Industrie mit dem Hinweis gewünscht wird, daß bei diesen Gebrauchsgegenständen nur verhältnismäßig kleine Oberflächen in Betracht kämen; würde man solche Ausnahmen zulassen, dann würde ein Verbot für den Überzug von Gegenständen anderer Art und Form auf Schwierigkeiten stoßen.

Solange direkte gesetzliche Handhaben nicht bestehen, muß die Frage der Zulässigkeit des Cadmiums als Überzugsmetall für Eß-, Trink- und Kochgeschirre durch die Gerichte in Anlehnung an den § 12 des Nahrungsmittelgesetzes entschieden werden. Es dürfte deshalb in Erwägung zu ziehen sein, und wir möchten dies hiermit befürworten, daß noch Bestimmungen über Cadmium in das neue Blei-Zinkgesetz mit aufgenommen werden. Daß Bestrebungen seitens der Industrie im Gange sind, welche Cadmium als Überzugsmetall auch für Gegenstände, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen, einführen wollen, geht daraus hervor, daß die betreffende hiesige Fabrik sich um Auskunft über die diesbezüglichen gesetzlichen Bestimmungen an uns gewandt hat, wenn sie zunächst auch nur die Herstellung von Überzügen über Löffel und Gabeln beabsichtigt.