

Über das Gleichgewicht Metallchlorid + Schwefelwasserstoff
+ Metallsulfid + Salzsäure und darauf beruhende Trennungen.
Versuche mit Cadmium, Wismut und Blei.

Von

W. Manchot mit G. Grassl und A. Schneeberger.

Bekanntlich verhalten sich die Sulfide der Schwermetalle, welche im Gang der Analyse durch H_2S gefällt werden, gegen die auflösende Wirkung von Salzsäure sehr verschieden. Gleichwohl sind genauere Angaben über die Löslichkeit der einzelnen Metallsulfide in Salzsäure, wie es scheint, in der Literatur kaum zu finden. Von vornherein ist auch kaum zu erwarten, dass die Metallsulfide, wenn sie rein und trocken präparativ dargestellt sind, sich ganz genau so verhalten werden, wie die frisch entstandenen Fällungen in den Lösungen. Praktisch hat in der Tat die Salzsäurelöslichkeit der Metallsulfide zunächst nur geringes Interesse. Viel wichtiger ist die Frage, welche Löslichkeit die Metallsulfide bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff haben, d. h. wie das Gleichgewicht zwischen Metallsalz, Schwefelwasserstoff, Sulfid und Salzsäure beschaffen ist. Versuche, die verschiedene Löslichkeit der Metallsulfide in Salzsäure für quantitative Trennungen zu benutzen, sind wiederholt ausgeführt worden, z. B. von G. Panajotow¹⁾, sowie von G. Luff²⁾ für Antimon und Zinn, von W. D. Treadwell und K. S. Guiterman³⁾ für Cadmium und Zink, Literaturbeispiele, denen sich noch einige andere hinzufügen liessen.

Eine eigentliche Gleichgewichtsstudie dagegen scheint bisher nur für das Antimon⁴⁾ ausgeführt zu sein, welche aber schon weit zurückliegt und noch ziemlich unvollständig ist, insofern sie im wesentlichen den Zweck hatte, die damals noch nicht so allgemein bekannten

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 1296 (1909); vergl. diese Ztschrft. **49**, 118 (1910).

²⁾ Chem. Ztg. **45**, 229 (1921); vergl. diese Ztschrft. **65**, 151 (1924/25); diese Ztschrft. **65**, 97 (1924/25).

³⁾ Diese Ztschrft. **52**, 459 (1913).

⁴⁾ J. Lang, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **18**, 2714 (1885).

Sätze vom Gleichgewicht und der Umkehrbarkeit chemischer Reaktionen an diesem Beispiel zu studieren.

Wir haben deshalb eine Untersuchung über Gleichgewichte zwischen Metallchloriden, Schwefelwasserstoff und Salzsäure in Angriff genommen, zugleich mit der Absicht, zu prüfen, ob sich auf Grund des Befundes Trennungen verwirklichen lassen. Einen unmittelbaren Anstoß zu dieser Untersuchung lieferte die in Gemeinschaft mit F. Oberhauser von mir gefundene Möglichkeit, den Schwefelwasserstoff¹⁾ schnell und bequem auf bromometrischem Wege zu bestimmen.

Versuchsordnung.

Eine Lösung des Metalles von bekanntem Gehalt wurde durch Zugabe von Salzsäure bekannter Konzentration auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in einer geschlossenen Flasche mit Schwefelwasserstoff gesättigt, bei bestimmter Temperatur, welche durch Einstellen in einen Thermostaten konstant gehalten wurde.

Der Schwefelwasserstoff passierte eine mit Wasser beschickte dreihalsige Woulfesche Flasche. Durch den einen Tubus dieser Flasche war ein Glasrohr in die Flüssigkeit eingeführt, welches dazu diente, durch Ansteigen des Wassers bis zu einer bestimmten Marke einen bestimmten H_2S -Druck dauernd festzuhalten. Die Versuche über das Gleichgewicht wurden durchweg mit einem Überdruck von 35 *cm* Wassersäule über dem atmosphärischen Druck ausgeführt, welcher in München durchschnittlich 715 *mm* beträgt. Die Zuleitung zu dem Reaktionsgefäß geschah mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Gummistopfens. Vor dem Zuleiten von Schwefelwasserstoff wurde in dem ganzen System die Luft durch Kohlensäure verdrängt. Nachdem Sättigung mit Schwefelwasserstoff eingetreten war, wurden Proben aus dem Reaktionsgefäß entnommen. Zu diesem Zweck wurde zunächst der Stopfen für einen kurzen Moment entfernt und ein etwa 1 *cm* weites, kurzes Rohr in die Flüssigkeit eingetaucht, welches unten mit einer Siebplatte und Filtrierpapier verschlossen war. Nachdem die etwa eingedrungene Luft wieder durch Schwefelwasserstoff ersetzt und die Sättigung nochmals kontrolliert war, wurde durch eine Bohrung des Stopfens eine Pipette so eingeführt, dass sie in das Innere des eben beschriebenen Rohres eintauchte und sich unter dem Druck des Schwefelwasserstoffes bis zur Marke mit der zu entnehmenden Flüssigkeitsprobe

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 57, 29 (1924); vergl. diese Ztschrft. 64, 473 (1924).

füllte, wobei das Rohr, in welches die Pipette eintauchte, zur Zurückhaltung des Niederschlages diente. Die so entnommenen Proben wurden auf Schwefelwasserstoff und Metallgehalt quantitativ untersucht. Der Salzsäuregehalt war in der Mehrzahl der Fälle aus der Quantität der zum Auffüllen auf das Reaktionsvolumen verwandten Salzsäure genau bekannt, wobei die aus dem Metallchlorid bei der Umsetzung mit Schwefelwasserstoff gebildete Salzsäure vernachlässigt werden konnte. Kontrollversuche zeigten, dass eine etwaige Volumänderung der Lösung durch den Schwefelwasserstoff für den Zweck dieser Versuche als belanglos angesehen werden kann. Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffes geschah nach den Angaben von Manchot und Oberhauser.

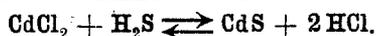
Bei mehreren der hier in Betracht kommenden Metalle kann man drei vom Salzsäuregehalt der Lösung abhängende Gebiete unterscheiden:

1. Das Gebiet der vollständigen Fällung des Metallsulfides bei schwachen Salzsäurekonzentrationen.
2. Das Gebiet der völligen Nichtfällbarkeit des Metallsulfides bei starken Salzsäurekonzentrationen.
3. Das Gebiet der teilweisen Fällung, welches zwischen den beiden erstgenannten Gebieten liegt.

Der Natur der Sache nach sind in dem dritten Gebiet, d. h. in dem Gebiet der teilweisen Fällung, sehr viel schwieriger genaue Werte zu bekommen, weil die Einstellung des Gleichgewichtes sich hier besonders stark von der Zeit abhängig zeigte, sodass Nachfällungen auftraten. In jedem Fall musste also nach Einstellung des Gleichgewichtes, d. h. nach vollkommener Sättigung mit Schwefelwasserstoff noch längere Zeit — eventuell eine Reihe von Tagen — gewartet werden, um die dem Gleichgewichte entsprechende Ausfällung zu erreichen.

Die Versuche mit Cadmium sind von G. Grassl, die Versuche mit Wismut von A. Schneeberger ausgeführt, welcher letztere auch eine Anzahl von Ergänzungen und Nachprüfungen zu den Trennungsmethoden ausführte. Ferner danke ich Herrn Dr. J. König für eine Reihe von solchen Ergänzungen und Kontrollversuchen.

Versuche mit Cadmium über das Gleichgewicht



Bei den Versuchen mit Cadmium kam meist ein Volumen von 110 ccm Versuchsflüssigkeit zur Anwendung. Die darin enthaltene

Menge Cadmium betrug 0,2226 g. Verändert wurde also nur die Salzsäurekonzentration. Die Farbe des hierbei ausfallenden Cadmiumsulfides war in den sehr verdünnten Salzsäuren citronengelb und wurde in den stärkeren Salzsäuren mehr orange. Das Cadmium wurde teils elektrolytisch, teils als Sulfat bestimmt. Die Resultate der Versuche sind in den Tabellen I—III niedergelegt, wobei sie der besseren Übersicht wegen auf 1000 *ccm* Lösung umgerechnet sind. Aus der Tabelle II, bzw. III sind die Koeffizienten für die Gleichgewichte unmittelbar zu entnehmen. Wie man sieht, ist der Schwefelgehalt der Lösung bei allen Versuchen praktisch gleich, wenn man den in Form von Cadmiumsulfid ausgefallenen Schwefel und den in Form von H_2S gelöst gebliebenen Schwefel addiert.

Tabelle I.
1000 *ccm* enthalten bei 20° in Grammen:

Nr.	Angew. HCl	Angew. Cd	H_2S	S im Niederschlag	Gesamt-S	Cd im Niederschlag	Cd in Lösung
1	3,464	2,0236	2,945	0,5775	3,3498	2,0236	—
2	35,012	2,0236	3,199	0,5775	3,5888	2,0236	—
3	45,640	2,0236	3,043	0,5775	3,4420	2,0236	—
4	50,272	2,0236	3,079	0,5775	3,4745	2,0236	—
5	54,136	2,0236	3,018	0,5674	3,4084	1,9886	0,0440
6	63,460	2,0236	3,128	0,5500	3,4915	1,9276	0,0960
7	72,310	2,0236	3,324	0,5146	3,6436	1,8036	0,2200
8	82,050	2,0236	3,344	0,4513	3,5993	1,5816	0,4420
9	86,700	2,0236	3,366	0,3782	3,545	1,3255	0,6981
10	88,036	2,0236	3,147	0,3443	3,305	1,2066	0,8170
11	92,546	2,0236	3,174	0,0447	3,031	0,1566	0,8670
12	99,818	2,0236	3,312	—	3,116	—	2,0236
13	113,463	2,0236	3,415	—	3,213	—	2,0236
14	163,636	2,0236	3,436	—	3,232	—	2,0236
15	217,909	2,0236	3,449	—	3,245	—	2,0236

Die Grenze, bei welcher unter den angewandten Versuchsbedingungen (20°, H_2S -Überdruck = 35 *cm* Wassersäule) das Cadmium gerade noch vollständig ausfällt, liegt bei etwa 5 Volumprozent Salzsäure (5 g HCl in 100 *ccm*). Dagegen kann aus einer Lösung, welche 10 g HCl in

100 *ccm* Flüssigkeit enthält, das Cadmium nicht mehr ausgefällt werden. Hierbei beziehen sich genau genommen alle Angaben zugleich auf eine Cd-Konzentration bis zu 0,2 *g* Cd in 100 *ccm*, was den für analytische Zwecke meist in Betracht kommenden Verhältnissen entspricht.

Zwischen diesen beiden Grenzen liegt ein Zwischengebiet der Salzsäurekonzentration, in welchem das Cadmiumsulfid nur teilweise ausfällt. Es liegt in der Natur der Sache, dass die Grenzen der drei Gebiete nicht ganz scharf zu ermitteln sind, und es ist von vornherein wahrscheinlich, dass die beiden äusseren Gebiete allmählich in das mittlere Gebiet übergehen. Für den praktischen Zweck, für die Verwendung der Resultate zu Trennungen, kommt es darauf auch weniger an, sondern mehr darauf, die Konzentrationen festzulegen, in welchen sicher vollständige Fällung einerseits oder gar keine Fällung andererseits eintritt. Gerade beim Cadmium ist das Zwischengebiet der teilweisen Fällung besonders schwierig genauer zu definieren, weil in diesem Gebiet der teilweisen Fällung sich das Sulfid nur sehr langsam abscheidet.

Tabelle II.

1000 *ccm* enthalten Mole, bezw. Grammatome:

Nr.	Angew. HCl	Angew. Cd	H ₂ S	S im Niederschlag	Gesamt-S	Cd im Niederschlag	Cd in Lösung
1	0,0949	0,0180	0,0863	0,0180	0,1043	0,0180	—
2	0,9600	0,0180	0,0938	0,0180	0,1118	0,0180	—
3	1,251	0,0180	0,0892	0,0180	0,1072	0,0180	—
4	1,378	0,0180	0,0903	0,0180	0,1084	0,0180	—
5	1,484	0,0180	0,0885	0,0177	0,1062	0,0177	0,0004
6	1,740	0,0180	0,0918	0,0172	0,1090	0,0172	0,0009
7	1,983	0,0180	0,0975	0,0161	0,1136	0,0161	0,0019
8	2,250	0,0180	0,0981	0,0141	0,1122	0,0141	0,0039
9	2,377	0,0180	0,0987	0,0118	0,1105	0,0118	0,0062
10	2,414	0,0180	0,0923	0,0107	0,1031	0,0107	0,0073
11	2,538	0,0180	0,0931	0,0014	0,0945	0,0014	0,0166
12	2,737	0,0180	0,0972	—	0,0972	—	0,0180
13	3,111	0,0180	0,1002	—	0,1002	—	0,0180
14	4,487	0,0180	0,1008	—	0,1008	—	0,0180
15	5,975	0,0180	0,1012	—	0,1012	—	0,0180

Tabelle III.

1000 *ccm* enthalten auf 1 Atom Cadmium:

Nr.	Moleküle HCl	Moleküle H ₂ S	Atome S im Nieder- schlag	Atome Gesamt-S	Atome Cd im Nieder- schlag	Atome Cd in Lösung
1	5,272	4,794	1	5,794	1	—
2	53,332	5,211	1	6,211	1	—
3	69,500	4,955	1	5,955	1	—
4	76,560	5,017	1	6,022	1	—
5	82,444	4,917	0,983	5,900	0,983	0,0217
6	96,668	5,100	0,956	6,056	0,956	0,0462
7	110,170	5,417	0,895	6,311	0,895	0,1089
8	125,000	5,450	0,783	6,233	0,783	0,2183
9	132,06	5,483	0,656	6,139	0,656	0,3450
10	134,11	5,127	0,594	5,728	0,594	0,4039
11	141,00	5,172	0,077	5,250	0,077	0,9222
12	152,05	5,400	—	5,400	—	1
13	173,39	5,567	—	5,567	—	1
14	249,28	5,600	—	5,600	—	1
15	331,94	5,622	—	5,622	—	1

In Tabelle IV sind einige Beobachtungen über den zeitlichen Verlauf der Abscheidung in diesem Gebiet angegeben. In manchen Fällen dauerte es mehrere Tage, bis überhaupt der erste Niederschlag sichtbar wurde, und wieder Tage, bis sich der Niederschlag nicht mehr zu vermehren schien.

Tabelle IV.

Nr.	Zeit bis zum Beginn der Fällung	Dauer des ganzen Versuches	In Lösung gebliebenes Cadmium % ₀
4	ca. 10—12 Minuten	10 Stunden	0,00
5	ca. 30 Minuten	16 "	2,15
6	ca. 2 Stunden	24 "	4,71
7	" 6 "	48 "	10,78
8	ca. 2 Tage	5 Tage	21,83
9	" 3 "	7 "	34,50
10	" 4 "	9 "	40,34
11	" 5 "	10 "	92,18
12	—	16 "	100,00

Indessen dürfte bei den von uns mitgeteilten Versuchen der Gleichgewichtszustand wirklich erreicht worden sein, denn bei graphischer Auftragung des nichtgefällten Cadmiums und des Salzsäuregehaltes ergibt sich eine regelmäßig verlaufende Kurve (Fig. 10), in der bei ca. 9,26% HCl der Punkt auftritt, wo 92,18% des Cadmiums in Lösung geblieben sind, während nach den Tastversuchen von Tabelle I bei 9,98% Salzsäuregehalt überhaupt keine Fällung mehr eintrat. Die Grenze für den Beginn der Fällung liegt also zwischen 9,98% und 9,26% und zwar noch näher an letzterer als an ersterer Zahl. Nach Extrapolation aus der Kurve liegt sie bei etwas über 9,3% HCl.

Handelt es sich um Trennungsversuche, so wird man der Sicherheit wegen jedenfalls sich noch ein Stück von den hier aufgefundenen Grenzen entfernt halten, was ja im allgemeinen keine Schwierigkeiten verursachen dürfte.

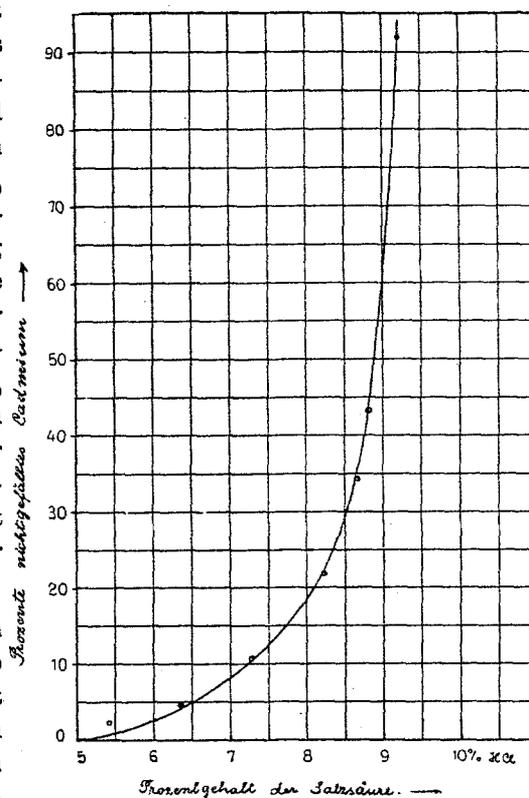


Fig. 10.

Für die praktische Verwendung kommt noch in Betracht, dass bei quantitativen Trennungen gewöhnlich nicht in einem geschlossenen Gefäß mit Überdruck gearbeitet wird, sondern in offenen Gefäßen. Folglich ist für gewöhnlich die Schwefelwasserstoffkonzentration etwas niedriger und dementsprechend die Salzsäurewirkung stärker, was eine Vergrößerung des Gebietes der Nichtfällbarkeit und eine Verkleinerung des Gebietes der vollständigen Fällbarkeit zur Folge haben muss.

Ausserdem kommt für quantitative Bestimmungen natürlich die Temperatur ihrer Ausführung sehr in Betracht. Wir haben deshalb im Zusammenhang mit einem bestimmten Trennungszweck (Cadmium und Antimon) noch einige Versuche über die Veränderungen der vorstehenden Gleichgewichtsverhältnisse durch eine Erhöhung der Versuchstemperatur auf 50° angestellt. Hierbei wird das Gebiet der vollständigen Fällbarkeit verkleinert. Es hat dies zweierlei Ursachen: einerseits wird das Gleichgewicht zwischen CdS und HCl durch die Temperaturerhöhung im Sinne vermehrter Auflösung des Cadmiumsulfides verschoben, andererseits ist bei höherer Temperatur die H_2S -Konzentration im Reaktionsgemisch niedriger. (Näheres vergleiche bei der Trennung von Antimon und Cadmium.)

Trennung von Cadmium und Quecksilber.

Auf Grund der im vorstehenden ermittelten Gleichgewichte erscheint die Trennung des Cadmiums von einigen anderen Metallen, z. B. Quecksilber, zwar möglich, indessen sagt die Erfahrung, dass bei quantitativen Trennungen häufig Störungen, namentlich durch Mitfällung eines anderen Stoffes eintreten, welche aus dem Verhalten der beiden zu trennenden Metalle für sich allein nicht vorauszusehen sind.

Trennung mit 12—14%iger Salzsäure. Das Sulfid wurde mit heisser ca. 13%iger Salzsäure so lange gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit keinen Schwefelwasserstoff mehr enthielt, und zur Gewichtskonstanz gebracht. Im Filtrat wurde Cadmium durch Eindampfen und Glühen als Sulfat gewogen. Die Resultate sind in Tabelle V, 1—9 zusammengestellt.

Die auffallende Tatsache, dass bei diesen Trennungsversuchen fast alle Quecksilberwerte ein wenig zu hoch gefunden wurden, legte die Vermutung nahe, dass bei der angewendeten Salzsäurekonzentration doch, wenn auch geringe Mengen Cadmium mitgefällt werden. Nach F. Feigl¹⁾ tritt zwischen Quecksilber und Cadmium eine «Mischsulfidbildung» ein. Er erwähnt einen Versuch, bei welchem aus einer stark mit Salzsäure angesäuerten Cadmiumchloridlösung, der einige *ccm* einer $m/_{12,5}$ - $HgCl_2$ -Lösung beigelegt waren, durch Schwefelwasserstoff ein Quecksilbersulfid gefällt wurde, welches ca. 60% des verwendeten Cadmiums enthielt, trotz Auswaschens mit starker Salzsäure. Da die Konzentrationsbedingungen nicht näher angegeben sind, war es nicht

¹⁾ Diese Ztschrift. 65, 25 (1924/25).

möglich, diese Versuche genau zu wiederholen. Wir haben indessen einige Tastversuche mit verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. Zur Verwendung kam z. B. eine Lösung, welche in 100 *ccm* 0,1054 *g* Cd und 6,14 *g* HCl enthielt. Die HCl-Konzentration entsprach also dem Gebiet der teilweisen Fällung des Cadmiums. Wie zu erwarten, fiel beim Einleiten von H₂S neben Quecksilbersulfid auch Cadmiumsulfid aus. Der Niederschlag wurde mit der gleichen 6,14%igen Salzsäure, dann mit heissem Wasser ausgewaschen. Gleichwohl wurden

Tabelle V.

Hg- und Cd-Trennungen, Versuch 1–9 in 11,8–14%iger HCl;
Versuch 10–16 in 19,3%iger HCl.

Nr.	Angewandt		Erhalten		Differenz	
	<i>g</i> Hg	<i>g</i> Cd	<i>g</i> Hg	<i>g</i> Cd	<i>g</i> Hg	<i>g</i> Cd
1	0,1178	0,1953	0,1185	0,1944	+ 0,0007	– 0,0011
2	0,0942	0,1953	0,0962	0,1955	+ 0,0020	+ 0,0002
3	0,1256	0,2226	0,1247	0,2247	– 0,0009	+ 0,0021
4	0,1178	0,2226	0,1184	0,2242	+ 0,0006	+ 0,0016
5	0,1217	0,2226	0,1202	0,2205	– 0,0015	– 0,0021
6	0,1232	0,1665	0,1251	0,1656	+ 0,0019	– 0,0009
7	0,1052	0,1850	0,1061	0,1861	+ 0,0009	+ 0,0011
8	0,2339	0,2238	0,2346	0,2221	+ 0,0007	– 0,0017
9	0,3128	0,1369	0,3137	0,1388	+ 0,0009	+ 0,0019
10	0,0942	0,1144	0,0928	0,1159	– 0,0014	+ 0,0014
11	0,0942	0,1144	0,0936	0,1156	– 0,0006	+ 0,0012
12	0,1130	0,1144	0,1129	0,1149	– 0,0001	+ 0,0005
13	0,1413	0,1144	0,1416	0,1154	+ 0,0003	+ 0,0010
14	0,1520	0,1530	0,1523	0,1532	+ 0,0003	+ 0,0002
15	0,1520	0,1530	0,1527	0,1521	+ 0,0007	– 0,0009
16	0,1520	0,1530	0,1509	0,1520	– 0,0011	– 0,0010

im Filtrat nur 0,0408 *g* Cadmium gefunden anstatt der angewandten 0,1054 *g*. Es waren also 61% des angewandten Cadmiums in dem Quecksilberniederschlag geblieben. Als dieser Niederschlag jedoch mit 15%iger heisser Salzsäure ausgewaschen wurde, trat lebhaftere Schwefelwasserstoffentwicklung ein, und die dunkelbraune Farbe des Niederschlages wurde schwarz, ein Zeichen, dass sich eine grosse Menge Cadmiumsulfid löste. Nach Auswaschen mit heissem Wasser wurden im Filtrat weitere 0,0576 *g* Cadmium gefunden. Augenscheinlich war also von der 15%igen Salzsäure weitaus der grösste Teil des mit-

gefällten Cadmiums herausgelöst worden. Im ganzen konnten bei diesem Versuch aus dem Quecksilberniederschlag 0,007 g Cd, entsprechend 6,6%, nicht mehr herausgelöst werden. Um den gleichen Betrag (0,0068) wurde das Gewicht des zurückgebliebenen Quecksilbersulfides zu gross gefunden. Wiederholungsversuche zeigten ganz ähnliche Ergebnisse. Diese Versuche zeigen, dass aus der gemeinsamen Fällung von Quecksilber- und Cadmiumsulfid, wie man sie ohne nähere Kenntnis der Fällungsgrenzen für das Cadmium sehr leicht bekommt, dennoch durch warme starke Salzsäure das Cadmium zum grössten Teil wieder herausgelöst werden kann. Dass bis zu 60% des verwandten Cadmiums nicht mehr herausgelöst werden können, wie Feigl angibt, konnte nicht bestätigt werden, wohl weil seine Angaben zu allgemein gehalten sind, wenn auch dieser Forscher darin gewiss recht hat, dass es nicht möglich oder doch sehr schwierig ist, aus einem Quecksilberniederschlag das einmal mitgefällte Cadmium durch starke Salzsäure ganz vollständig herauszubringen.

In Wirklichkeit lässt sich das Konzentrationsgebiet, in dem Cadmium ganz oder teilweise ausfällt, bei der Fällung selbst vollständig vermeiden, und es erscheint von vornherein viel rationeller, eine solche Salzsäurekonzentration zu wählen, dass überhaupt kein Cadmium ausfällt, als es zuerst mit ausfallen zu lassen und nachher aus dem Niederschlag herauszulösen. Gleichwohl entsteht die Frage, ob Cadmiumsulfid auch dann mitfallen kann, wenn man die Salzsäurekonzentration so hoch wählt, dass es sicher für sich allein nicht ausfällt.

Wir haben deshalb zunächst Quecksilberniederschläge, welche aus 12—14%iger Salzsäure, also unter Bedingungen gefällt waren, wo Cadmium allein nicht gefällt wird, eine halbe Stunde lang mit Salpetersäure (spez. Gew. ca. 1,3) in der Wärme digeriert. Hierbei war jedoch kein herausgelöstes Cadmium nachzuweisen. Zur weiteren Prüfung wurde das Quecksilbersulfid in Königswasser gelöst, vom ausgeschiedenen Schwefel filtriert, mit heissem Wasser gewaschen und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockenheit eingedampft. Die auf 19% HCl (vergl. unten) gebrachte Lösung des Rückstandes wurde durch H₂S gefällt und der Niederschlag zunächst mit ca. 19%iger Salzsäure, dann mit heissem Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrat wurde durch Eindampfen mit Schwefelsäure Cadmiumsulfat erhalten und gewogen. Aus vier vereinigten Niederschlägen vom Gesamtgewichte von 0,9043 g

wurden insgesamt 0,0106 g CdSO_4 , entsprechend 0,0057 g Cd, erhalten, oder 0,63 % des angewandten Cadmiums. Weitere fünf Quecksilberniederschläge im Gesamtgewichte von 0,4482 g von ebenfalls scheinbar richtig gelungenen Trennungen lieferten 0,0086 g CdSO_4 , entsprechend 0,0046 g Cd, oder 1,03 % des angewandten Cadmiums.

Trennung in 19%iger Salzsäure (Tabelle V, 10—13). Um das Mitfallen des Cadmiumsulfides noch mehr zurückzudrängen, fällten wir darauf das Quecksilber bei einer Salzsäurekonzentration von 19% aus. Die Umwandlung des Quecksilbersulfochlorids in schwarzes Sulfid dauerte bei dieser hohen Salzsäurekonzentration einige Minuten. Auch war das Quecksilbersulfid feinkörniger als bei niedrigerer Salzsäurekonzentration. Zur Prüfung, ob immer noch Cadmium mitfällt, wurden fünf in 19,3%iger Salzsäure gefällte Niederschläge miteinander auf einem Goochtiegel gesammelt, mit 19%iger Salzsäure und heissem Wasser ausgewaschen und wie oben auf Cadmium untersucht. Dabei wurden in den gesamten Quecksilberniederschlägen (0,4710 g) nur analytisch nicht bestimmbare Mengen Cadmium, schätzungsweise ca. 1 mg gefunden, entsprechend 0,2% des angewandten Cadmiums. Die in 19%iger Salzsäure durchgeführten Trennungen Tabelle II, 10—13 bestätigten in den Ergebnissen dieses Resultat. In den vereinigten Hg S-Fällungen waren wiederum minimale Spuren von Cd erkennbar, jedoch in so geringer Menge, dass sie nicht mehr genau zu bestimmen waren, schätzungsweise ca. 1 mg, was auf 0,4576 g Cd ca. 0,2% des Cd entspricht.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Cadmiumgehalt des Quecksilbersulfids mit zunehmender Stärke der Salzsäure in der Lösung und mit zunehmender Intensität der Salzsäurebehandlung des Niederschlags allmählich abklingend verschwindet.

Man muss also das Quecksilber bei einer HCl-Konzentration fällen, bei der Cadmium für sich allein nicht ausfällt (oberhalb 16%). Auch in diesem Gebiet ist es vorteilhaft, die HCl-Konzentration in der zu fällenden Lösung möglichst hoch zu halten und den Niederschlag mit der gleichen oder noch stärkerer Salzsäure zu behandeln. Beim Hinauf-treiben der HCl-Konzentration ändert sich allerdings auch das Verhalten des Quecksilbers. Während in der 18—19%igen Salzsäure die zuerst helle Fällung noch in kurzer Zeit schwarz wird und das ausgewaschene Sulfid nur ganz minimale Spuren von Chlor enthält, wird mit noch

höherer HCl-Konzentration die Umwandlung des Sulfochlorids immer langsamer, und in ca. 25% iger Salzsäure behält es auch bei stundenlanger Einwirkung des H_2S seine helle Farbe bei. Filtriert man es ab, so ist das Filtrat quecksilberfrei. Hierbei wurde mit der gleichen 25% igen Salzsäure ausgewaschen. Man kann dann den Niederschlag vom Filter spülen und durch Behandlung mit H_2S und sehr verdünnter Salzsäure in Sulfid verwandeln. Indessen erwies sich die Filtration des Quecksilbersulfochlorides als sehr langwierig.

Wir finden es also vorteilhaft, die Fällung in 19% iger Salzsäure vorzunehmen und den Niederschlag mit der gleichen Salzsäure auszuwaschen. Dies dürfte wohl die zweckmäßigste Arbeitsweise sein. Selbstverständlich muss das Nachspülen aus dem Fällungsgefäß mit der gleichen Salzsäure ausgeführt werden. Hierbei könnte man auch mit 24% iger kalter Salzsäure nachwaschen, wie es bei den Versuchen V, 14—16 geschehen ist. In den Gewichten macht dies freilich kaum noch etwas aus. Jedoch liess sich dadurch der Cadmiumgehalt des HgS auf kaum noch erkennbare Spuren zurückdrängen. In den Niederschlägen der einzelnen Bestimmungen war Cadmium überhaupt nicht mehr nachweisbar. Erst als die HgS-Niederschläge von 6 Bestimmungen im Gesamtgewicht von 1,1300 g, welche von insgesamt 0,9180 g Cd abgetrennt waren, mit einander vereinigt geprüft wurden, war noch eine Spur zu finden, die durch Vergleich mit bekannten Lösungen auf ca. 0,08 mg geschätzt wurde, so dass auf den einzelnen HgS-Niederschlag im Durchschnitt ca. 0,01 mg Cd kommen. Immerhin dürfte man bei dieser Behandlung mit 24% iger Salzsäure der Grenze des Zulässigen schon nahe kommen, denn als man die gleiche Säure 70° heiss zum Auswaschen benutzte, fing das Quecksilber an, in das Filtrat hineinzugehen.

Die Resultate sind von Assistenten und Studierenden des hiesigen Institutes bestätigt worden.

Cadmium-Antimon-Trennung.

Die Frage liegt nahe, ob das auf Quecksilber und Cadmium angewandte Prinzip sich auf die Trennung anderer Metallpaare übertragen lässt und ob auch bei anderen Metallen das Mitfallen von Cadmiumsulfid auftritt wie beim Quecksilber. Wir haben zunächst die Trennung von Cadmium und Antimon untersucht. Aus der Vorschrift von G. Vortmann und A. Metzl¹⁾ ist ersichtlich, dass

¹⁾ Diese Ztschrft. 44, 555 (1905).

Antimon bei «24 *ccm* konzentrierter Salzsäure» auf 100 *ccm* Lösung bei Siedetemperatur nicht mehr quantitativ gefällt wird. Um die Fällung vollständig zu machen, wird deshalb mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt, wodurch die Salzsäurekonzentration auf etwa 4,16 % heruntergeht. Es entsteht also die Frage, ob bei Siedetemperatur aus einer 4,16 % igen Salzsäure noch Cadmium ausfällt. Da Gleichgewichtstudien in der oben beschriebenen Art mit siedenden Lösungen unbequem durchzuführen sind, haben wir statt ihrer einige Versuche bei der Temperatur von 50° in der oben beschriebenen Anordnung ausgeführt. Aus 110 *ccm* einer 7,72 % Salzsäure enthaltenden Lösung mit 0,2226 *g* Cd fiel auch nach zwei Stunden noch kein Cadmiumsulfid aus. Auch beim Erkalten trat keine Fällung ein. Weitere Versuche mit 7,03 % HCl, sowie 6,25 % HCl und 5,45 % HCl hatten das gleiche Resultat. Der H₂S-Gehalt der Lösung war hierbei bedeutend geringer als bei 20° nämlich nur 2 *g* in 1000 *ccm* Lösung. Als mit der Salzsäure auf 4,53 % heruntergegangen wurde, war zwar bei 50° nach einigen Stunden auch noch keine Fällung sichtbar. Jedoch fing beim Abkühlen das Cadmiumsulfid an, langsam auszufallen. Die lösende Wirkung der Salzsäure auf CdS ist also bei 50° sehr viel stärker als bei gewöhnlicher Temperatur. Da nun bei 50° bereits eine zirka 4,5 % ige Salzsäure genügt, um das Cadmium in Lösung zu halten, ist um so mehr zu folgern, dass bei Siedetemperatur erst recht kein Cadmium mit dieser oder der um ein geringeres schwächeren 4,16 % igen Salzsäure gefällt werden kann. Der direkte Versuch hat dies bestätigt.

Nach der Vorschrift von Vortmann wird das Antimonsulfid erst nach dem Erkalten abfiltriert. Dies wäre für die Antimon-Cadmium-Trennung nicht durchführbar, weil dann Cadmium ausfallen würde. Es wurde deshalb geprüft, ob das Antimontrisulfid in der Hitze abfiltriert werden darf. Hierbei wurde z. B. gefunden 0,2046 *g* 0,2055 *g* statt 0,2049 *g* Sb. Hiernach ist das heisse Abfiltrieren des Antimons zulässig.

Zur Ausführung der Trennung wurde die Lösung der beiden Metalle mit soviel konz. Salzsäure versetzt, dass das Gesamtvolumen 100 *ccm* und der HCl-Gehalt ca. 8 % betrug. Aus der im kochenden Wasserbad befindlichen Lösung wurde das Antimon durch H₂S nach Vortmann und Metzl ausgefällt, wobei das Sulfid als schwerer, schwarzer, krystallinischer Niederschlag sich absetzte. Hierauf wurde das Volumen durch Zugabe von heissem Wasser verdoppelt und noch

10 Minuten Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der ganze Prozess dauerte ca. 40 Minuten. Hierauf wurde das Trisulfid heiss in einen Gooch-tiegel abfiltriert, mit heisser ca. 4,5 %iger Salzsäure ausgewaschen, bis diese frei von Schwefelwasserstoff ablief, dann mit heissem Wasser zur Verdrängung der Salzsäure gewaschen und in bekannter Weise zur Gewichtskonstanz gebracht.

Aus dem Filtrat vom Antimon wurde das Cadmium als Sulfat bestimmt. Die hierbei erhaltenen Werte sind in Tabelle VI zusammengefasst. Bei Anwendung von 0,4 g Antimon konnte das Antimon nicht mehr quantitativ gefällt werden, so dass man unter Einhaltung der in der Vorschrift angegebenen Konzentrationen wohl nicht über 0,3—0,35 g Antimon hinausgehen darf. Man müsste eben dann ein entsprechend grösseres Flüssigkeitsvolumen wählen, um die gleichen Konzentrationsverhältnisse zu bekommen, wie bei der oben beschriebenen Arbeitsweise. Da letzteres leicht ausführbar scheint, andererseits aber die Anwendung von grösseren Antimonmengen für gewöhnlich nicht nötig sein dürfte, so haben wir besondere Versuche nach dieser Richtung nicht angestellt.

Tabelle VI.
Trennung von Antimon und Cadmium:

Nr.	Angewandt		Erhalten		Differenz	
	g Sb	g Cd	g Sb	g Cd	g Sb	g Cd
1	0,2049	0,1144	0,2043	0,1149	— 0,0006	+ 0,0005
2	0,2049	0,1144	0,2046	0,1147	— 0,0003	+ 0,0003
3	0,2049	0,2860	0,2051	0,2844	+ 0,0002	— 0,0016
4	0,2049	0,2860	0,2053	0,2862	+ 0,0004	+ 0,0002
5	0,0819	0,2860	0,0818	0,2854	— 0,0001	— 0,0006
6	0,0819	0,2860	0,0827	0,2860	+ 0,0008	± 0,0000

Die Antimon-Niederschläge der obigen 6 Trennungen wurden in Salzsäure gelöst und das Antimon nochmals aus einer ca. 7,5 %igen Salzsäure wieder bei Siedehitze durch H_2S gefällt. Das Filtrat lieferte nach dem Eindampfen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff keine Spur von Cadmium.

Zahlreiche Wiederholungen dieser Antimon-Cadmium-Trennung im hiesigen Institut haben diese Resultate bestätigt.

**Versuche mit Wismut über das
Gleichgewicht $2 \text{BiCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Bi}_2\text{S}_3 + 6 \text{HCl}$.**

Die Versuche mit Wismut haben sich in ähnlicher Weise wie die mit Cadmium durchführen lassen und sind sogar noch etwas glatter wie bei letzterem Element verlaufen. Man konnte auch hier das Gebiet der vollständigen Fällung, welches bis zu einem Salzsäuregehalt von etwa 14% reicht, das Gebiet der teilweisen Fällung, welches von ca. 14—16% reicht und das Gebiet der Nichtfällbarkeit, welches bei ca. 16,5% beginnt, unterscheiden (für 20° und die anderen weiter unten angegebenen Bedingungen).

Der Unterschied der Salzsäurekonzentration für vollständige Fällung und vollständige Nichtfällung des Wismutsulfides ist also verhältnismäßig klein. Dies hat zur Folge, dass nur verhältnismäßig wenige Trennungen sich auf das Verhalten des Wismutsulfides gegen Salzsäure gründen lassen im Gegensatz zum Cadmium, bei welchem der Abstand zwischen den Gebieten der vollständigen Fällung und der Nichtfällbarkeit sehr viel grösser ist. Mit sehr gutem Erfolg konnte die Trennung von Wismut und Quecksilber durchgeführt werden, während sie nach unseren bisherigen Erfahrungen für die Kombinationen Wismut und Kupfer, Wismut und Antimon auf Schwierigkeiten stösst.

Tabelle VII.

1000 ccm enthalten bei 20° in Grammen:

Nr.	Angew. HCl	Angew. Bi	H ₂ S	S im Nieder- schlag	Gesamt- S	Bi im Nieder- schlag	Bi in Lösung
1	33,4375	6,5845	3,10	1,515	4,431	6,5845	—
2	121,58	6,5845	3,36	1,515	4,676	6,5845	—
3	144,37	6,5845	3,15	1,515	4,478	6,5845	—
4	150,57	6,5845	3,27	1,515	4,591	6,5845	Spuren
5	157,39	6,5845	3,205	1,461	4,475	6,3495	0,2350
6	159,81	6,5845	3,215	1,438	4,454	6,2512	0,3333
7	160,81	6,5845	3,216	1,229	4,254	5,3405	1,244
8	161,20	6,5845	3,225	0,7709	3,8049	3,3495	3,235
9	162,32	6,5845	3,315	0,0926	3,211	0,495	6,089
10	164,55	6,5845	3,49	—	3,282	—	6,5845
11	174,579	6,5845	3,48	—	3,274	—	6,5845
12	228,97	6,5845	3,45	—	3,245	—	6,5845

Tabelle VIII.

1000 ccm enthalten Mole, bezw. Grammatome:

Nr.	Angew. HCl	Angew. Bi	H ₂ S	S in Niederschlag	Gesamt-S	Bi im Niederschlag	Bi in Lösung
1	0,9168	0,0315	0,0909	0,0472	0,1332	0,0315	—
2	3,3336	0,0315	0,0985	0,0472	0,1458	0,0315	—
3	3,959	0,0315	0,0924	0,0472	0,1395	0,0315	—
4	4,1286	0,0315	0,0960	0,0472	0,1433	0,0315	Spuren
5	4,3155	0,0315	0,0940	0,0455	0,1395	0,0304	0,0011
6	4,382	0,0315	0,0943	0,0448	0,1389	0,0299	0,0016
7	4,409	0,0315	0,0943	0,0333	0,1327	0,0255	0,0060
8	4,4201	0,0315	0,0946	0,0240	0,1186	0,0160	0,0155
9	4,451	0,0315	0,0972	0,00288	0,1001	0,0024	0,0291
10	4,512	0,0315	0,1024	—	0,1024	—	0,0315
11	4,786	0,0315	0,1020	—	0,1020	—	0,0315
12	6,278	0,0315	0,1019	—	0,1012	—	0,0315

Tabelle IX.

1000 ccm enthalten auf 1 Atom Wismut.

Nr.	Moleküle HCl	Moleküle H ₂ S	Atome S im Niederschlag	Atome Gesamt S	Atome Bi im Niederschlag	Atome Bi in Lösung
1	29,103	2,886	1,5	4,387	1,0	—
2	105,82	3,127	1,5	4,629	1,0	—
3	125,67	2,933	1,5	4,429	1,0	—
4	131,06	3,047	1,5	4,549	1,0	Spuren
5	137,0	2,985	1,444	4,429	0,9651	0,0349
6	139,2	2,994	1,422	4,410	0,9492	0,0508
7	139,97	2,995	1,216	4,213	0,8095	0,1905
8	140,32	3,003	0,7619	3,765	0,5079	0,4921
9	141,3	3,086	0,091	3,178	0,0762	0,9238
10	143,23	3,243	—	3,251	—	1,0
11	151,95	3,233	—	3,238	—	1,0
12	199,30	3,235	—	3,213	—	1,0

Die Störung durch langsame Nachfällung, welche beim Cadmium sich so unangenehm bemerkbar macht, tritt hier kaum, also jedenfalls in weit geringerem Maße auf. (Tabellen Nr. VII—IX.) Immerhin ist

in dem Gebiet der teilweisen Fällung auch hier schwer zu erkennen, ob die Ausfällung beendet und das Gleichgewicht eingetreten ist; doch weist die graphische Extrapolation nach der beigelegten Kurve (Fig. 11)

darauf hin, dass die Versuche den Sachverhalt ziemlich richtig wiedergeben, indem z. B. bei 16,2 % HCl noch 7,5 % des Wismuts ausfallen, während nach den Tastversuchen von Tabelle VII—IX bei 16,4 % überhaupt keine Fällung mehr eintrat. Die Grenze für den Beginn der vollständigen Nichtfällbarkeit liegt also zwischen 16,2 und 16,4 % HCl, während die Extrapolation nahezu den gleichen Wert ergibt. Wie beim Cadmium beziehen sich diese Zahlen auf einen H_2S -Überdruck von 35 cm Wassersäule über dem Münchner Atmosphären-
druck. Als Schwefelwasserstoff in eine Wismutlösung, die in einem

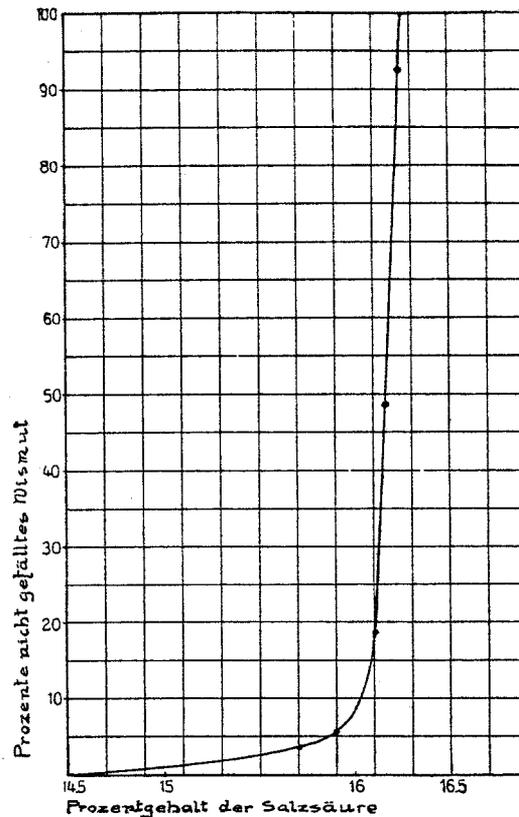


Fig. 11.

offenen Gefäße sich befand, eingeleitet wurde, trat bei 16,0 % HCl keine Fällung ein, während bei den Versuchen mit Überdruck bei dieser Salzsäurekonzentration noch ein Teil des Wismuts ausgefällt wurde.

Versuche bei 50°. Drei Versuche mit 15,86 %, bzw. 15,47 % und 15,92 % HCl, bei welchen ein H_2S -Gehalt von 1,71, bzw. 1,83, bzw. 1,68 g H_2S im Liter beobachtet wurde, ergaben, dass keine Fällung von Wismut eintrat. Die Salzsäure vermochte also bei höherer Temperatur mehr Wismutchlorid in Lösung zu halten als bei 20°, was

zum Teil durch den geringeren, nur etwa halb so grossen Gehalt der Lösung an H_2S gegenüber 20^0 verursacht wird.

Trennung von Quecksilber und Wismut.

Die Lösung der beiden Metalle wurde mit 43 *ccm* konz. Salzsäure versetzt und auf 100 *ccm* aufgefüllt (entspr. 18% HCl). In diese Lösung leitete man $\frac{1}{2}$ Stunde lang Schwefelwasserstoff ein, wobei das Quecksilbersulfid zuerst als gelbes Sulfochlorid, dann als schwarzer Niederschlag ausfiel. Zum Abfiltrieren und Nachspülen wurde ebenfalls 18%ige Salzsäure verwendet und das Auswaschen bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffes in der ablaufenden Flüssigkeit fortgesetzt. Hierauf wurde noch einige Male mit heissem Wasser nachgewaschen und das Quecksilbersulfid in der üblichen Weise gewogen. Aus dem verdünnten und eingedampften Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff das Wismut ausgefällt. Die Resultate (Tabelle X) sind recht befriedigend und wurden im hiesigen Institut häufig bestätigt.

Tabelle X.
Trennung von Quecksilber und Wismut:

Nr.	Angewandt		Erhalten		Differenz	
	<i>g</i> Hg	<i>g</i> Bi	<i>g</i> Hg	<i>g</i> Bi	<i>g</i> Hg	<i>g</i> Bi
1	0,1175	0,0975	0,1172	0,0951	- 0,0003	- 0,0024
2	0,0785	0,1300	0,0760	0,1310	- 0,0025	+ 0,0010
3	0,0785	0,1346	0,0778	0,1354	- 0,0007	+ 0,0008
4	0,0785	0,1346	0,0766	0,1351	- 0,0019	+ 0,0005
5	0,0856	0,1346	0,0862	0,1344	+ 0,0006	- 0,0002
6	0,0981	0,1346	0,0989	0,1347	+ 0,0009	+ 0,0001
7	0,1013	0,1346	0,1015	0,1351	+ 0,0002	+ 0,0005
8	0,0879	0,1346	0,0879	0,1343	± 0,0000	- 0,0003
9	0,1586	0,1008	0,1583	0,1008	- 0,0003	± 0,0000
10	0,0856	0,1324	0,0862	0,1320	+ 0,0006	- 0,0002

Blei-Quecksilber-Trennung.

Das für Cadmium-Quecksilber zur Anwendung gebrachte Trennungsprinzip lässt sich auch auf die Kombination Blei-Quecksilber übertragen. Wir haben zunächst noch keine genaueren Studien über das Gleichgewicht Bleichlorid + Schwefelwasserstoff + Salzsäure + Bleisulfid angestellt, zumal seine Ermittlung durch das Ausfallen von Bleichlorid

erschwert wird. Tastversuche zeigten indessen, dass aus einer 7,2% HCl enthaltenden Lösung, welche 0,2 g Blei in 100 ccm enthielt, kein Bleisulfid ausfiel, während dies bei 5% HCl nach längerem Stehen noch der Fall war. Vorteilhaft ist es indessen, die HCl-Konzentration so hoch zu treiben, dass PbCl_2 sich wieder löst.

Zur Ausführung der Trennung von Quecksilber und Blei wurde das Volumen der die beiden Metallchloride enthaltenden Lösung unter Zugabe von 40—45 ccm konz. Salzsäure auf 100 ccm (entspr. ca. 18% HCl) gebracht, wobei das zuerst ausfallende Bleichlorid sich wieder löste. Hierauf wurde durch etwa halbstündiges Einleiten von H_2S das Quecksilber ausgefällt, das Sulfid mit der gleichen ca. 18%igen HCl, dann mit Wasser ausgewaschen und gewogen. Im Filtrat wurde das Blei als Sulfat bestimmt.

Tabelle XI.
Trennung von Quecksilber und Blei:

Nr.	Angewandt		Erhalten		Differenz	
	g Hg	g Pb	g Hg	g Pb	g Hg	g Pb
1	0,1154	0,1000	0,1171	0,1007	+ 0,0017	+ 0,0007
2	0,0943	0,2078	0,0948	0,2081	+ 0,0005	+ 0,0002
3	0,0943	0,2078	0,0948	0,2075	+ 0,0005	— 0,0003
4	0,0943	0,2078	0,0931	0,2070	— 0,0012	— 0,0008
5	0,0943	0,0831	0,0933	0,0826	— 0,0010	— 0,0005
6	0,0943	0,0831	0,0948	0,0825	+ 0,0005	— 0,0006

Die mit 11—12%iger HCl erhaltenen Werte waren, wenngleich auch genügend, doch etwas hoch für Hg; jedenfalls weniger gut als die mit 18%iger HCl (Tabelle XI). Vielleicht waren im ersteren Fall Spuren von Blei im Quecksilberniederschlag. Bei der Fällung in ca. 18%iger Salzsäure, entsprechend obiger Vorschrift, konnte keine Spur Blei in den vereinigten Quecksilberniederschlägen mehrerer Bestimmungen gefunden werden. Auch diese Trennung haben zahlreiche Nachprüfungen im hiesigen Institut bestätigt.

München, Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule, September 1925.