

O SPOLEHLIVĚJŠÍM DŮKAZU KADMIA V I.b ANALYTICKÉ SKUPINĚ KATIONTŮ

A. JÍLEK, J. BRANDŠTETR

PRIŠLO DO REDAKCIE 13. II. 1952

Z analytické praxe je dobře známo, že důkaz kadmia sirovočlánkem podle dosud užívaného postupu v I.b analytické skupině je nejistý, byly-li původně v roztoku přítomny kationy Pb^{++} a Bi^{+++} a dále tehdy, přešel-li částečně do roztoku v průběhu přítomný kation Hg^{++} při oddělování siřníku rtuťnatého od siřníků ostatních kationtů I.b analyt. skupiny rozpouštěním v kyselině dusičné. Nejistý důkaz kadmia je tu způsoben tím, že dosavadní postup neumožňuje úplné odstranění kationtů Pb^{++} a Bi^{+++} , případně Hg^{++} , před důkazem kadmia a proto se sirovočlánkem sráží potom nejen žlutě zbarvený CdS , nýbrž i neúplně odstraněné již zmíněné kationty jako černě zbarvené siřníky PbS , Bi_2S_3 a HgS , zastírající žluté zbarvení CdS .

Podle užívaného postupu odděluje se Pb^{++} spolu s ostatními kationty I.a analytické skupiny od ostatních skupin zřed. kyselinou solnou jako $PbCl_2$. Tem však je dosti rozpustný (rozpuštěcí součin $S_{PbCl_2}^{250} = 2,2 \cdot 10^{-5}$) a filtrát proto obsahuje něco kationtů Pb^{++} , který se obvykle odstraňuje jako dosti nerozpustný $PbSO_4$ poměrně zdlouhavou operací odkouřováním s kyselinou sírovou. Avšak ani vyloučení olova jako síran, který je méně rozpustný než chlorid, není úplné. Aby se $PbSO_4$ vyloučil úplně, bylo by třeba vyjmout odkouřený zbytek nejméně 10% ethylalkoholem. Rozpuštěcí součin síranu olovnatého $S_{PbSO_4}^{250} = 1,5 \cdot 10^{-8}$ naznačuje, že ve filtrátu po síranu olovnatém zbývající přibližná koncentrace kationtu olovnatého $[Pb^{++}] = 10^{-4}$ postačí k vyloučení olova jako siřníku, který vyžaduje koncentraci kationtu olovnatého $[Pb^{++}] = 10^{-14}$, jak lze přibližně vypočítat z rozpuštěcího součinu siřníku olovnatého $S_{PbS}^{180} = 4,2 \cdot 10^{-28}$.

Kation Bi^{+++} se vylučuje jako hydroxyd a za tím účelem se přidává do filtrátu po síranu olovnatém amoniak do alkalické reakce. Z rozpuštěcího součinu hydroxydu vizmutitého $S_{Bi(OH)_3}^{250} = 4,3 \cdot 10^{-31}$ je vidět, že vyloučení Bi^{+++} amoniakem není kvantitativní. Filtrát obsahuje vždy postačitelnou koncentraci Bi^{+++} , aby se vizmut vyloučil jako siřník, jak naznačuje velmi malý rozpuštěcí součin siřníku vizmutitého $S_{Bi_2S_3}^{250} = 1,6 \cdot 10^{-72}$.

Uvedeným přídatkem amoniaku odstraňuje se spolu těž zbylé olovo jako $Pb(OH)_2$. Ač je hydroxyd olovnatý méně rozpustný než síran,

¹ Ve skutečnosti je ještě menší, poněvadž rozpustost síranu olovnatého snižuje zde přebytek sraždla, t. j. zředěné kyseliny sírové.

jak je patrné z rozpouštěcího součinu hydroxydu olovnatého $S_{\text{Pb}(\text{OH})_2}^{250} = 10^{-15}$, přece jen se zbylé množství Pb^{++} nevyloučí přidávkem amoniaku úplně. Do amoniakálního roztoku přechází amokomplexy $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{++}$ a též případně prošlá rtuť jako $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2^{++}$.

K důkazu kadmia sirovodíkem se do azurově zbarveného roztoku amokomplexu měďnatého přidává kyanid draselný do odbarvení, při čemž amokomplexy přejdou na rozpustné komplexní kyanidy $\text{Cu}(\text{CN})_4^{--}$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{--}$, příp. $\text{Hg}(\text{CN})_4^{--}$. Alkalicky reagující kyanid by vysrážel Pb^{++} a Bi^{+++} jako hydroxydy, poněvadž tyto kationty netvoří komplexní kyanidy, ale $\text{Bi}(\text{OH})_3$ i $\text{Pb}(\text{OH})_2$ byly již vyloučeny amoniakem. Koncentrace Cd^{++} , pocházející z částečně dissociovaného kyanokademnatu², postačí k překročení rozpouštěcího součinu siřnku kademnatého $S_{\text{CdS}}^{180} = 7 \cdot 10^{-28}$ a proto se z tohoto komplexu sráží sirovodíkem CdS . Současně přítomný, prakticky nedissociovaný³ kyanoměďnan se nesráží sirovodíkem již proto, že siřník měďný je v kyanidu alkalickém rozpustný. Sirovodíkem se však vylučuje malé množství olova jako PbS a malé množství vizmutu jako Bi_2S_3 a též rtuť z málo dissociovaného⁴ kyanortuťnatu jako velmi nerozpustný HgS o rozpouštěcím součinu $S_{\text{HgS}}^{250} = 3,0 \cdot 10^{-54}$. Při srážení sirovodíkem vylučující se černě zbarvené siřníky těchto elementů zastírají žluté zbarvení siřníku kademnatého a tím ruší důkaz kadmia.

Proto bylo hledáno snadno přístupné a další postup nerušící činidlo, jímž by se daly poměrně jednoduchým způsobem prakticky kvantitativně oddělit kationty Pb^{++} , Bi^{+++} od Cu^{++} a Cd^{++} . Takového oddělení olova i vizmutu se dá dosáhnout použitím roztoku uhličitanu amonného za horka, převedou-li se nejprve amokomplexy mědi a kadmia kyanidem draselným v komplexní kyanidy. Kationty Pb^{++} a Bi^{+++} se srážejí na rozdíl od Cu^{++} a Cd^{++} hydrolysovaným a zásaditě reagujícím kyanidem draselným jako příslušné dosti nerozpustné hydroxydy, jejichž rozpouštěcí součiny byly již dříve uvedeny. Přidávkou uhličitanu amonného a povařením reakční směsi přejde rozpustnější hydroxyd olovnatý v prakticky nerozpustný uhličitán (o rozpouštěcím součinu $S_{\text{PbCO}_3}^{180} = 3,3 \cdot 10^{-14}$) a rozpustnější hydroxyd vizmutitý v prakticky nerozpustný zásaditý uhličitán vizmutitý; jeho rozpouštěcí součin jako zásadité soli neurčitěho, měnlivého složení není sice v literatuře uváděn, avšak ve filtrátu po

$$^2 \text{ Dissociační konstanta } k = \frac{[\text{Cd}^{++}] \cdot [\text{CN}']^4}{[\text{Cu}(\text{CN})_4^{--}]} = 1,4 \cdot 10^{-17}$$

$$^3 \text{ Dissociační konstanta } k = \frac{[\text{Cu}'] \cdot [\text{CN}']^4}{[\text{Cu}(\text{CN})_4^{--}]} = 5 \cdot 10^{-28}$$

$$^4 \text{ Dissociační konstanta } k = \frac{[\text{Hg}^{++}] \cdot [\text{CN}']^4}{[\text{Hg}(\text{CN})_4^{--}]} = 4,0 \cdot 10^{-41}$$

vyloučení zásaditého uhličitanu vizmutitého uhličitanem amonným se nedá sirovodíkem dokázat vizmut ve formě siřníku vizmutitého, jehož rozpouštěcí součin má přibližnou hodnotu 10^{-72} (!). Podobně filtrát po uhličitanu olovnatém, vyloučeném uhličitanem amonným, nedává se siřníkem alkalickým reakci na olovo, nejvýše toliko slabě žluté zabarvení, náležející koloidnímu siřníku olovnatému.

Byla-li v původní průbě přítomna dvojmocná rtuť, která částečně přešla do roztoku při zahřívání směsi siřníků s kyselinou dusičnou, přejde přidavkem kyanidu draselného v kyanortuťnatan $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$, který se uhličitanem amonným nerozkládá a proto se rtuť z roztoku neodstraní. Podle modifikovaného způsobu za použití uhličitanu amonného se kation Cu^{2+} dokazuje rovněž amoniakem tvorbou amokomplexu $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, a to v části dusičnanového roztoku po odfiltrování HgS . Jinak se dá přítomnost i velmi malých množství mědi dokázat po okyselení amoniakálního roztoku měďnatého kyselinou octovou kyanoželeznatanem draselným.

Byl-li kation Pb^{2+} dokázán v I. a analytické skupině kationtů, je možno jeho přítomnost potvrdit v části odfiltrované a dobře promyté ssedliny uhličitanu olovnatého a zásaditého uhličitanu vizmutitého, která se za tím účelem rozpustí ve zředěné kyselině dusičné a přidá se zředěná kyselina sírová. V druhé části dusičnanového roztoku se dokazuje Bi^{3+} i za přítomnosti Pb^{2+} thiomocovinou, jodidem draselným za přidavku siřčité vody a podobně.

Filtrát po ssedlině uhličitanu olovnatého a zás. uhličitanu vizmutitého obsahuje kyanoměďnan a kyanokademnatan; uváděním sirovodíku vyloučí se žlutý CdS , kterým je dokázána přítomnost kadmia.

Přešlo-li do roztoku něco dvojmocné rtuťi, pak tento kov je ve filtrátu přítomen jako kyanortuťnatan, který se rozkládá sirovodíkem za tvorby siřníku rtuťnatého, jenž ruší důkaz kadmia. Siřník rtuťnatý se však dá ze směsi se siřníkem kademnatým snadno odstranit. Siřník sodný za tepla rozpustí HgS , kdežto siřník kademnatý se nerozpouští.

Modifikovaný postup dělení kationtů I.b analytické skupiny za použití uhličitanu amonného

Po odstranění kationtů I.a analyt. skupiny kyselý filtrát se sráží sirovodíkem za horka dvojím srážením. Po odfiltrování a promytí siřníků nutno se ve filtrátu po dalším zředění přesvědčit novým zaváděním sirovodíku, zda se již nic nevylučuje, poněvadž zejména siřníky Cd^{2+} a Sn^{4+} jsou citlivé k minerální kyselině.

Žlutým siřníkem amonným oddělí se siřníky kationtů II. analyt. skupiny. Na směs siřníků kationtů I.b analyt. skupiny působí se teplou kyselinou dusičnou 1 : 1, která nerozpouští HgS .

V části dusičnanového filtrátu po odfiltrování nerozpuštěného HgS se nejprve pátrá po mědi přidavkem konc. amoniaku v malém přebytku; příp. vzniklé azurové zbarvení dokazuje přítomnost mědi. Současně vzniklá ssedlina obsahuje hydroxydy olova a vizmutu; může obsahovat

těž něco $\text{Cd}(\text{OH})_2$, pakliže nebyl amoniak přidán v přebytku, aby se vytvořil rozpustný amokomplex $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{++}$. Vytvoří-li se ssedlina hydroxydu olovnatého a vizmutitého, je lépe ji odfiltrovat a to zejména tehdy, je-li azurové zbarvení málo intenzivní. Amoniakální filtrát se potom okyslí kyselinou octovou do slabě kyselé reakce a přidá se 5% roztok ferrokyanidu draselného. Podle množství přítomné mědi objeví se hnědá sraženina, hnědavě růžový zákal příp. růžové zbarvení; nechá-li se zbarvený roztok delší dobu stát, usadí se na dně zkumavky ssedlinka kvanoželeznatanu měďnatého.

Větší části dusičnanového filtrátu po HgS se použije k důkazu olova, vizmutu a kadmia. Asi 5 cm^3 dusičnanového filtrátu otupí se ve zkumavce zředěným amoniakem (1 : 3), až se objeví slabý zákal, příp. azurové zbarvení, je-li přítomna měď. Nato se přidává po kapkách 5% roztok kyanidu draselného, až se modře zbarvený roztok odbarví; za nepřítomnosti mědi se přidá asi 10 kapek 5% roztoku kyanidu, aby případně přítomné kadmium se převedlo v kyanokademnatan. Za přítomnosti kationtů Pb^{++} a Bi^{+++} vyloučí se po přidavku hydrolysovaného, zásaditě reagujícího kyanidu draselného bílá ssedlina hydroxydů řečených kationtů.

Pak se přidává asi 5 cm^3 za chladu připraveného 5% slabě amoniakálního roztoku uhličitanu amonného, pokud vzniká bílá ssedlina uhličitanu. Rovněž již vyloučené hydroxydy se převedou v méně rozpustné uhličitany. Roztok se vzniklou ssedlinou uhličitanu se povaří, aby sraženina nabyla hruběji krystalické formy a byla dobře filtrovatelná; při tom se přebytný uhličitán amonný rozloží. Sraženina se odfiltruje hustým filtrem a promyje asi 1% studeným roztokem uhličitanu amonného, při tom se jímá pouze přímý filtrát.

Ssedlina uhličitanu se rozpouští nejlépe přímo na filtru v minimálním množství přikapované zředěné kyseliny dusičné (1 : 1). Filtr se promyje zředěnou kyselinou dusičnou a v získaném roztoku se dokazuje olovo i vizmut známým způsobem.

V bezbarvém kyanidovém filtrátu po uhličitanech zbývá dokázat kadmium, neboť měď byla již zjišťována. Za tím účelem se do roztoku komplexních kyanidů, obsahujícího kyanokademnatan a kyanoměďnan, uvádí sirovodík. Za přítomnosti kadmia se vyloučí jasně žlutý sirník kademnatý.

Přešlo-li do dusičnanového roztoku při oddělování HgS něco dvojmocné rtuti, vylučuje se rtuť jako černý sirník rtuťnatý, zastírající žluté zbarvení sirníku kademnatého. V tom případě se ssedlina CdS , znečištěná sirníkem rtuťnatým, odfiltruje, promyje vodou a odlípne na porcelánovou misku. Přidá se několik cm^3 čerstvě připraveného 5% roztoku sirníku sodného a zahřívá se, až se HgS rozpustí jako HgS_2^{--} a sirník kademnatý nabude jasně žlutého odstínu. Tím je bezpečně dokázáno kadmium.

Modifikovaný způsob dělení kationtů I.b analyt. skupiny a dokazování kadmia byl také vyzkoušen ve cvičeních analytické chemie kvalitativní na vysoké škole technické v Brně ve školním roce 1950-51. Poslu-

chači, pracující podle tohoto způsobu, získali při důkazu kadmia velice dobré výsledky oproti posluchačům minulých ročníků, kteří pracovali způsobem síranovým-amoniakovým. Výsledky získané posluchači jsou uvedeny v tabulce. Ke kvalitativnímu rozboru bylo použito asi 10 cm³ roztoku, jehož koncentrace je uvedena v tabulce. Po odstranění HgS byla použita asi 1/4 dusičnanového filtrátu k důkazu mědi.

Tab. 1. 1 cm³ roztoku obsahoval — vedle kationtů dalších analytických skupin — tato množství v mg elementů z I.b skupiny

Hg	Bi	Pb	Cu	Cd	
—	9,8	11,2	—	0,2	Bezpečný důkaz kadmia
—	9,8	1,2	—	0,1	Bezpečný důkaz kadmia
—	9,9	1,2	—	0,08	Žluté zbarvení, po usazení ssedlinka žlutého CdS
9,1	—	1,1	—	0,9	Bezpečný důkaz kadmia
9,5	—	1,2	—	0,5	Bezpečný důkaz kadmia
9,7	—	1,2	—	0,2	Žluté zbarvení, po usazení ssedlinka žlutého CdS
12,5	—	—	1,5	0,6	Bezpečný důkaz kadmia
12,9	—	—	1,6	0,3	Žluté zbarvení, po usazení ssedlinka žlutého CdS
11,7	—	—	1,9	0,2	Zákal, z něhož nelze s určitostí soudit na přítomnost Cd
6,4	6,4	—	1,6	0,3	Bezpečný důkaz kadmia
6,5	6,5	—	1,6	0,15	Zákal, z něhož nelze s určitostí soudit na přítomnost Cd
6,6	6,6	—	1,6	0,1	Kadmium nedokázáno
6,2	—	0,7	1,5	0,6	Bezpečný důkaz kadmia
6,3	—	0,8	1,6	0,3	Žluté zbarvení, po usazení ssedlinka žlutého CdS
6,6	—	0,9	1,9	0,2	Kadmium nedokázáno
18,1	—	—	—	0,9	Bezpečný důkaz kadmia
19,0	—	—	—	0,4	Žluté zbarvení, po usazení žlutá ssedlinka CdS
19,3	—	—	—	0,3	Zákal, z něhož nelze s určitostí soudit na přítomnost Cd

Souhrn

Podle dosud užívaného postupu v I.b analytické skupině kationtů je důkaz kadmia sirovodíkem z komplexního kyanidového roztoku jako žlutě zbarvený CdS nejistý, jsou-li ve zkoumaném roztoku přítomny kationty Pb⁺⁺ a Bi⁺⁺⁺, případně kation Hg⁺⁺, který částečně přešel do dusičnanového roztoku při oddělování HgS od ostatních siřníků kationtů I.b analyt. skupiny teplou kyselinou dusičnou (1:1). Důkaz kadmia je proto v tom případě nejistý, ježto neúplně amoniakem odstraněné kationty Pb⁺⁺ a Bi⁺⁺⁺ jako dosti rozpustné hydroxydy se srážejí sirovodíkem při důkazu kadmia jako tmavě zbarvené, velmi nerozpustné siřníky, které zakrývají žluté zbarvení CdS, jímž se kadmium dokazuje.

Použije-li se ke srážení místo amoniaku uhličitanu amonného v kyanidovém prostředí, oddělí se Pb⁺⁺ i Bi⁺⁺⁺ prakticky kvantitativně jako

uhličitaný, takže sirovodík sráží z kyanokademnatanu krásně žlutý CdS. Přešlo-li snad při dělení něco rtuti do dusičnanového roztoku, sráží se sirovodíkem z kyanidového komplexního prostředí spolu se siričkem kademnatým černý HgS. V tom případě k jeho odstranění působí se na směs siričků rtuti a kadmia siričkem sodným, který rozpustí HgS na sírtuťnatan, takže zbývá žlutý CdS, dokazující spolehlivě kadmium.

О более достоверном доказательстве кадмия в I б аналитической группе катионов

А. Илек, Ю. Бранштетр

В ы в о д ы

Доказательство кадмия при помощи сероводорода способом, употребляемым в аналитической группе катионов I б, является не совсем точным, особенно в присутствии катионов Pb⁺⁺ и Bi⁺⁺⁺ а также Hg⁺⁺, который частично переходит в азотно-кислый раствор, при отделении HgS от остальных сернистых катионов аналитической группы I б действием теплой азотной кислотой. Определение кадмия в этом случае не является точным, потому что катионы Pb⁺⁺ и Bi⁺⁺⁺, которые не были отделены аммиаком, как гидроокиси, осаждаются сероводородом, при реакции на кадмий, как темно окрашенные, трудно растворимые сернистые соединения, которые маскируют желтую окраску CdS, при помощи которой доказывался О.З. Возьмем-ли для осаждения в цианистом растворе вместо аммиака (NH₄)₂CO₃, выделяется Pb⁺⁺ и Bi⁺⁺⁺ практически количественно, как углекислые соли а сероводород осаждаёт CdS желтого цвета. Если перейдет малое количество ртути в азотнокислый раствор, осаждаётся сероводородом из цианисто-комплексной среды вместе с сернистым кадмием черный осадок HgS. В этом случае, для его удаления нужно действовать на смесь сернистой ртути и кадмия сернистым натрием, который растворяет HgS, при чем получается Na₂HgS₂ а остаётся желтый CdS, который является точным доказательством кадмия.

Получено в Редакции 13 февраля 1952 г.

ÜBER EINEN VERLÄSSLICHEREN BEWEIS VON CADMIUM IN DER I.b. ANALYTISCHEN KATIONGRUPPE

A. JÍLEK, J. BRANDŠTETR

Zusammenfassung

Nach der bisherigen Untersuchung in der I.b Gruppe ist der Nachweis des Cadmiums durch Schwefelwasserstoff aus komplexer Cyanidlösung als gelbes Cadmiumsulfid unsicher, wenn in der Probe Pb⁺⁺, Bi⁺⁺⁺ und Hg⁺⁺ zugegen sind.

Der Nachweis des Cadmiums ist deshalb unsicher, weil nicht vollständig durch Ammoniak getrennte Pb⁺⁺ und Bi⁺⁺⁺ als fast unlösliche Hydroxyde bilden durch Schwefelwasserstoff bei dem Nachweis des Cadmiums dunkel gefärbte, unlösliche sulfide und bedecken die gelbe Farbe des CdS.

Wenn man anstatt Ammoniak Ammoniumkarbonat in der Cyanidlösung benützt, sind Pb⁺⁺ und Bi⁺⁺⁺ praktisch vollständig als Carbonate getrennt und Schwefelwasserstoff schlägt dann rein gelbes Cadmiumsulfid nieder.

Wenn bei der Trennung etwas Hg in die Nitratlösung kommt, bildet sich durch Schwefelwasserstoff auch schwarzes HgS. Dann benützt man Na₂S, welches aus der Gemisch des Quecksilber- und Cadmiumsulfids HgS in die Lösung bringt und gelbes CdS bleibt übrig, durch welches Cadmium verlässlich bewiesen ist.

In die Redaktion eingelangt den 13. II. 1952