

Da die Lösung in beliebiger Menge jederzeit dargestellt und 10 bis 30 Proz. stark gemacht werden kann, da sie kaum nach Schwefelwasserstoff riecht und sich doch wie dieser und das Schwefelammonium zugleich verhält, so empfiehlt es sich nach Vogtherr, den Körper an Stelle jener übelriechenden Präparate zu benutzen. Sein Preis wäre überdies sehr gering.

Über die Zuverlässigkeit in der analytischen Anwendung seines Reagens scheint jedoch Vogtherr selbst nicht ohne Zweifel gewesen zu sein; da er schließlich angibt, daß noch fortgesetzt Versuche mit seinem Reagens notwendig sind, um zu zeigen, wo im Gang der qualitativen Analyse noch Unsicherheiten bestehen.

Gegen diese Ausführungen Vogtherr's polemisiert J. Klein (Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 1898, S. 289). Klein hält Vogtherr's Reagens überhaupt nicht für Ammoniumdithiocarbonat, sondern für ein Gemenge von dithiocarbaminsaurem Ammonium, sulfokohlensaurem Ammonium, Rhodan- und Schwefelammonium (vgl. S. 8 u. 9) und hält die Anwendung des Reagens an Stelle von Schwefelwasserstoff in der allgemeinen qualitativen Analyse für vollkommen ausgeschlossen. Alle bisherigen Erfahrungen (1898) hätten, nach Klein, gezeigt, daß im systematischen Gange der qualitativen Analyse der Schwefelwasserstoff nicht ersetzt werden kann. Dafür besitzen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium zu viele Vorzüge, und geruchfrei sind Verbindungen wie dithiocarbaminsaures und sulfokohlensaures Ammonium und deren Zersetzungsprodukte auch nicht.

Klein hält, wie bereits bemerkt, das von Vogtherr verwendete Reagens als eine Mischung der unreinen Hagerschen Reagenzflüssigkeit und des von Klein in reinem Zustande angewendeten Ammoniumdithiocarbaminates.¹⁾

Klein führt ferner eine Reihe von Tatsachen an, welche auch die Verwendung des reinen dithiocarbaminsauren Ammons in der analytischen Chemie zum angestrebten Zwecke als aussichtslos erscheinen lassen, und wenn diese Frage in dem Vorangegangenen eingehender behandelt wurde, so geschah es nur der Vollständigkeit halber und aus dem bereits angeführten Grunde.

d) Schwefelammoniummethode nach Rawitsch.

(1899.)

A. Rawitsch²⁾ umgeht den Schwefelwasserstoff dadurch, daß er direkt die Analysesubstanz mit gelbem Schwefelammonium digeriert und dann sowohl die Lösung wie den Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt.³⁾ Rawitsch gibt folgendes Schema an:

¹⁾ Letzteres entsteht nach E. Mulder (Journ. f. prakt. Chemie 103, 178), wenn man das aus 150 Teilen Chlorammonium und 300 Teilen Ätzkalk entwickelte Ammoniak in 600 Teile Alkohol von 95 Proz. einleitet und zu dieser Lösung 96 Teile Schwefelkohlenstoff fügt. Es kristallisiert dann bei 30° C nur dithiocarbaminsaures Ammonium, welches man auf einem Filter sammelt, mit wenig Alkohol auswäscht, und zwischen Filtrierpapier trocknet. Etwa ausgeschiedenes sulfokohlensaures Ammon ist an der roten Farbe, welche dasselbe an der Luft annimmt, kenntlich. Das reine Salz wurde in Wasser zu einer 5prozentigen Lösung gelöst. Dieselbe ist fast wasserhell und sehr beständig, während sich das kristallisierte Salz leicht zersetzt. Vgl. auch Seite 8.

²⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 30, 761 (Ref. Chem. Centralbl. 1899 (I) 376).

³⁾ Wie Rawitsch nachher gefunden hatte, ist eine dem Grundgedanken nach ähnliche, in der Literatur weiter nicht beachtete Arbeit schon 1862 von Bischoff (Rechenschaftsbericht des Kölner Gymnasiums) publiziert worden.

Analysenprobe.

+ (NH ₄) ₂ S			
Niederschlag, 3 u. 4 (mit schwacher HCl in der Kälte)		Lösung: 1, 2 u. 5 (mit HCl)	
Niederschlag: 4 + Ni + Co	Lösung: 3 ohne (Ni + Co) u. Phosphate	Niederschlag: 5	Lösung: 1 u. 2

Dabei bedeutet:

- 1 K; Na.
- 2 Ba; Sr; Ca; Mg.
- 3 Al; Cr; Fe; Zn; Mn.
- 4 Ag; Hg; Pb; Cu; Cd; Ni; Co; Bi; und Phosphate der Gruppe 2.
- 5 As; Sb; Sn; Au; Pt.

Nachdem aus der Probenlösung vorher eventuell noch durch Salzsäure, Ag, Hg, Pb gefällt worden sind, wird sie mit einem Überschuss an gelbem Schwefelammonium versetzt. Cu löst sich, nach den Erfahrungen von Rawitsch, nicht wenn (NH₄)₂Sx im Überschusse unter Erwärmen hinzugefügt wird, und wenn der Niederschlag am besten durch Dekantation mit Ammoniumacetat gewaschen wird. Die weitere Trennung geschieht wie üblich und die Gruppe IV und Ni, Co wird abweichend behandelt. Der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst, wobei HgS zurückbleibt; dann wird die Salpetersäure entfernt, die Lösung verdünnt und das Bi durch Chlorammoniumals BiOCl gefällt; darauf Pb mit Schwefelsäure. Die Lösung wird dann neutralisiert mit Natriumthiosulfat und drei Tropfen Salzsäure versetzt und gekocht. CuS und CdS sind im Niederschlag, Ni und Co in der Lösung.

Die Nachteile des Verfahrens von Rawitsch sind von Ebler¹⁾ ganz zutreffend geschildert worden. Rawitsch übernimmt zur Scheidung der Hauptgruppen gerade die beiden größten Ungenauigkeiten des üblichen Trennungsverfahrens. Das ist die Extraktion der Sulfide des Zinns, Arsens, Antimons, Golds und Platins mit gelbem Schwefelammonium²⁾ und die Behandlung des Sulfidgemenges der übrigen Metalle mit verdünnter kalter Salzsäure zwecks Herauslösung der Sulfide von Mangan, Zink und Eisen und der Hydroxyde von Aluminium und Chrom. Beide Extraktionen, besonders die erstere, verlaufen erfahrungsgemäß höchst unvollkommen.³⁾

e) Natriumsulfidmethode nach Vortmann.

(1908.)⁴⁾

Dieser Gang beruht wie der Schwefelwasserstoffgang auf dem verschiedenen Verhalten der Sulfide gegen Schwefelalkalien einerseits und gegen verdünnte Säuren andererseits. Wir finden in demselben fast dieselbe Gruppeneinteilung wie beim Schwefelwasserstoffgang, nur hat eine Verschiebung der Gruppen stattgefunden.

Vortmann schildert die Vorteile des Verfahrens wie folgt.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. 1905, 63.

²⁾ Vgl. E. Knoevenagel u. E. Ebler, Ber. deutsch. chem. Ges. 35 (1902), 3056.

³⁾ Vgl. E. Knoevenagel, Praktikum des anorganischen Chemikers S. 217.

⁴⁾ Allgemeiner Gang der qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff von Dr. Georg Vortmann o. ö. Professor der analytischen Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien, Franz Deuticke 1908.