

# I. Vor- und Nachteile des Schwefelwasserstoffverfahrens und geschichtliche Darstellung der Bemühungen zum Ersatze des Schwefelwasserstoffes.

## A. Vor- und Nachteile des Schwefelwasserstoffverfahrens.

Der Unterricht in der qualitativen chemischen Analyse anorganischer Substanzen bildet in den meisten Fällen die Einführung in das Studium der Chemie überhaupt, möge dieselbe das Hauptfach oder ein Hilfsfach des Berufsstudiums sein. Deshalb ist dieser Unterricht von ganz besonderer Wichtigkeit. Denn er soll den angehenden Chemiker nicht nur in den Stand setzen, die einzelnen irgend wichtigeren Elemente nebeneinander auch in komplizierten Mischungen nachzuweisen, sondern er soll ihm überhaupt Gelegenheit geben, chemische Reaktionen mit allen wahrnehmbaren physikalischen Veränderungen zu beobachten, zu kombinieren und daraus Schlüsse zu ziehen. Die qualitative Mineralanalyse lehrt den Anfänger die wichtigsten Eigenschaften der Elemente als solche und vieler ihrer Verbindungen kennen.

Seitdem der analytisch-chemische Unterricht an den Hochschulen und den anderen höheren Lehranstalten systematisch durchgeführt wird, wurde fast ausschließlich als allgemeiner Trennungsgang die nacheinander folgende Fällung der Metalle durch gasförmigen Schwefelwasserstoff<sup>1)</sup> bzw. dann durch Schwefelammonium usw. geübt. Dieser Gang hat in der Tat unleugbar für den Unterrichtszweck gewisse Vorteile. Die meisten Metalle gelangen gruppenweise durch bestimmte Gruppenreagentien und zwar größtenteils in den auch sonst zusammengehörigen Gruppen zur Fällung

<sup>1)</sup> Das allgemein übliche Schwefelwasserstoffverfahren stammt ursprünglich von Bergmann. Torbern Bergmann 1735 ist zu Katharinaberg in Westgothland geboren, betätigte sich in der Mathematik und allen Naturwissenschaften mit großem Erfolge; 1761 wurde er adjungierter Professor der Mathematik, 1767 Professor der Chemie dortselbst, starb 1784 im Bade Medivi, am Wettersee. Von seinen zahlreichen Arbeiten legten seine analytischen Untersuchungen das Fundament für die exakte analytische Chemie. Durch die Arbeiten von R. C. Fresenius wurde das Schwefelwasserstoffverfahren vervollkommen und durch dessen in zahlreichen Auflagen und in verschiedenen Sprachen erschienenen Lehrbücher der chemischen Analyse bekanntlich fast überall in den analytischen Unterrichtslaboratorien eingebürgert.



oder zur Trennung und es ist in verhältnismäßig kurzer Zeit nach dem Beginne des Unterrichtes möglich dem Anfänger eine gewisse Sicherheit in der Feststellung der Analysenresultate zu geben.

Gegenüber diesen unbestrittenen Vorteilen des Schwefelwasserstoffverfahrens, welche eben die Ursache sind, daß dasselbe trotz seiner lange bekannten großen hygienischen und sonstigen Nachteile, sich bis jetzt fast ausschließlich in Anwendung erhalten hatte, hat dasselbe aber mehrfache bedeutende Nachteile, sowohl in sachlicher als, wie bereits erwähnt, in hygienischer Richtung. Es erscheint überflüssig hier näher darauf einzugehen, welche vielfache Nachteile mit der Anwendung eines gasförmigen Reagens, der Beschickung und Erzeugung, überhaupt der Handhabung der Schwefelwasserstoffapparate, sei es daß man mit einem Zentralapparat oder mit einer Anzahl kleiner Apparate arbeitet, verbunden ist.<sup>1)</sup>

Das Schwefelwasserstoffverfahren hat auch mehrfache Nachteile in rein sachlicher Richtung. Diese Nachteile sind dem erfahrenen Analytiker wohl allgemein bekannt und werden in zusammenfassender, sehr präziser Weise von E. Ebler in: „Analytische Operationen mit Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen“ Habilitationsschrift Heidelberg 1905, sowie Zeitschrift für Anorganische Chemie 1905 S. 61 (vgl. ferner E. Knoevenagel u. E. Ebler Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1902, 3055), sehr zutreffend geschildert, weshalb die dort gemachten diesbezüglichen Bemerkungen hier wörtlich angeführt sein sollen.

Ebler führt an: „Abgesehen von den widrigen und gesundheits-schädlichen Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs, ist die Fällung der betreffenden Sulfide nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen (Säuregehalt, Substanzkonzentration, Temperatur) genau; diese Optimalbedingungen sind aber für die Fällung jedes einzelnen Metallsulfides verschiedene, so daß man wohl die Fällung eines Sulfides unter solchen Bedingungen ausführen kann, daß die Abscheidung quantitativ erfolgt; aber bei der qualitativen Analyse muß man mit einem komplizierten Gemenge rechnen, und ist deshalb gezwungen die äußeren Fällungsbedingungen so zu wählen, daß sie von keiner der Optimalbedingungen für die Fällung der einzelnen Sulfide allzusehr abweichen.“

E. Knoevenagel und E. Ebler sagen ferner (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1902, 3056): „Der Hauptübelstand beim alten Trennungsgange innerhalb der Schwefelwasserstoffgruppe ist die Herstellung des sogenannten Schwefelammoniumsuzuges, durch die Behandlung des ausgewaschenen Sulfidniederschlags mit heißem Ammoniumpolysulfid. Das Arbeiten mit dem großen erforderlichen Überschuß von heißem Schwefelammonium ist

<sup>1)</sup> Etwas drastisch aber nicht übertrieben äußert sich Vogtherr (Ber. d. pharmaz. Gesellschaft 1898, 228) über die Nachteile der Anwendung des Schwefelwasserstoffgases. Er sagt unter anderem: Das Gas verbreitet sich dabei in den Arbeitsräumen und greift alle Metalle in denselben an, so daß dieselben nicht blank erhalten werden können. Hierzu kommt noch die Schwierigkeit, einen Apparat zu konstruieren, der allen an ihn gestellten Anforderungen in gleicher Weise gerecht wird usw. (Es folgt die Beschreibung der Mängel der Schwefelwasserstoff-Entwicklungsapparate.)

Es gibt eine ganze Blütenlese von Ärgerlichkeiten, die der einzelne, wenn er mit Bedacht arbeitet, mehr oder weniger glücklich vermeiden kann, die sich aber um so mehr häufen, wenn eine größere Anzahl oft ungeübter Analytiker zusammen arbeiten. Deshalb kann man die Erfahrung machen, daß selbst in bedeutenden Laboratorien die neueren oft komplizierten Apparate einfach unberücksichtigt bleiben, während man häufig zu den alten, einfacheren bewährten Mustern zurückgreift.



sehr lästig. Auch bietet die Reaktion keinen bequemen Anhalt, wann die Sulfide des Zinns, Arsens und Antimons usw. vollständig ausgezogen sind.

Ferner ist Schwefelkupfer in Schwefelammonium etwas löslich (siehe R. Fresenius, *Qualit. Analyse* 16. Aufl. 1895, S. 403, Anm. 2; man wendet bekanntlich deshalb bei Gegenwart von Kupfer besser Schwefelnatrium anstatt Schwefelammonium zur Trennung dieser Sulfide an. Enthält jedoch eine Substanz Quecksilberoxydsalze, so muß unter allen Umständen Schwefelammonium zur Lösung der Sulfide der Arsengruppe verwandt werden, wenn auch dann die Scheidung des Kupfers von Zinn, Arsen und Antimon ungenau ist, da Quecksilbersulfid bei Gegenwart von Alkalien in Schwefelalkalien und sogar in Schwefelammonium löslich ist.<sup>1)</sup>)

Bei Anwendung von Schwefelammonium ist aber auch die Trennung des Quecksilbers vom Zinn aus folgenden Gründen ungenau. Quecksilbersulfid und Zinnsulfid vereinigen sich zu einer Verbindung, die in Wasser löslich und in verdünnten Schwefelammonium teilweise löslich ist. Behandelt man daher im Gange der Trennung die durch Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung ausgefallten Sulfide mit heißem Schwefelammonium, so geht bei Gegenwart von Zinn das Quecksilber, teilweise mit Arsen, Antimon und Zinn in Lösung, während ein Teil des Zinnsulfides in Verbindung mit dem Quecksilbersulfid bei den Sulfiden der Kupfergruppe zurückbleibt und deren Trennung erschwert. Eine genaue Trennung des Zinns von Quecksilber ist also auf diesem Wege nicht möglich (vgl. *Claßen, Ausgewählte Methoden der analyt. Chemie* I, 166).

Ein weiterer Nachteil des älteren Verfahrens ist der, daß der Rückstand von Schwefelquecksilber, welcher durch Kochen der in Schwefelammonium unlöslichen Sulfide mit 20 prozentiger Salpetersäure erhalten wird, stets mehr oder weniger Bleisulfat, Zinnsäure (sowie Gold und Platin) enthalten kann.

Es ist ferner ein Übelstand der älteren Methode, daß das Blei an drei Stellen gefunden wird. Einen Teil findet man als Bleichlorid in der Salzsäuregruppe, ein anderer Teil findet sich im Quecksilbersulfidrückstand als Bleisulfat, und der Rest des Bleies wird in dem salpetersauren Filtrat von Quecksilbersulfid durch Eindampfen mit Schwefelsäure (und zwar bis zur Vertreibung der Salpetersäure) und durch nachheriges Verdünnen auf einen Gehalt von ungefähr 10 Proz. freier Schwefelsäure, als Bleisulfat gefällt; ist aber erheblich weniger als 10 Proz. freie Säure zugegen, so kann sich dem Bleisulfat leicht basisches Wismuthsulfat beimengen. Dampf man beim Abrauchen der Salpetersäure bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln ein, so bleibt dem Bleisulfat stets etwas Kupfersulfat beigemischt, welches sich dem Bleisulfat weder durch Wasser, noch durch Kochen mit Königswasser entziehen läßt. Im anderen Falle, wenn noch Salpetersäure zugegen bleibt, was bei nicht genügendem Abrauchen mit Schwefelsäure stets der Fall ist, ist die Fällung des Bleies ungenau. Dieser Teil des Bleies mengt sich dem später zu fällenden Wismuthhydroxyd bei.“

Diese mehrfachen Nachteile des Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium-Verfahrens in sachlicher Richtung werden wohl kaum bestritten werden und nun sollen die Nachteile desselben in hygienischer Richtung kurz erörtert werden, die wohl lange gekannt aber selten hervor gehoben wurden.

<sup>1)</sup> Volhard, *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 1889, 255.



Bei der Beurteilung eines der Einführung in eine experimentelle Wissenschaft zugrunde zu legenden Systems muß eben in erster Linie darauf Rücksicht genommen werden, daß es einerseits sachlich eine den Tatsachen und der wissenschaftlichen Erkenntnis möglichst Rechnung tragende Grundlage besitzt und andererseits den Anfängern, wenn möglich, gleich zu Beginn eine gewisse Sicherheit bei der Feststellung der Resultate ermöglicht. Dieses trifft beim alterprobten Schwefelwasserstoff- und Schwefelammoniumsystem der qualitativen Analyse gewiß im hohen Grade zu. Das hygienische Moment mußte deshalb vollständig in den Hintergrund treten und konnte dann erst mehr in Berücksichtigung gezogen werden, als Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium einen hinreichend befriedigenden Ersatz fanden.

Daß das Schwefelwasserstoffgas in außerordentlich hohem Grade giftig ist, findet sich in allen größeren Lehrbüchern der anorganischen und physiologischen Chemie angegeben. Nach Erdmanns Lehrbuch der anorganischen Chemie S. 281 gleicht die Wirkung beim Einatmen des unverdünnten Schwefelwasserstoffgases den Erscheinungen des Blausäuretodtes in ihrer Plötzlichkeit. Aber selbst in großer Verdünnung ist der giftige Charakter dieses Gases bei Menschen und Tieren noch mehrfach beobachtet worden.<sup>1)</sup>

Nach Eulenburg (loc. cit.) ist es bekannt, „daß einige Menschen auf kleine Mengen des Gases sehr heftig reagieren. Solche Individuen sind absolut genötigt, jede Entwicklungsstätte von Schwefelwasserstoffgas sofort zu verlassen.“ Nach Gmelin-Friedheims Handbuch der anorganischen Chemie Band I, Abtlg. I, Seite 421 wird die Vergiftung von Schwefelwasserstoff verursacht durch Nervenzentrallähmung im Gehirn und Rückenmark.

Aus den sonst noch vorliegenden Angaben ist ersichtlich, daß selbst sehr geringe Mengen in der eingeatmeten Luft nach einiger Zeit die Wirkungen des Schwefelwasserstoffes in mehr oder minder stärkerer Weise bemerkbar machen.

Über die Schädlichkeit bzw. starke Giftigkeit des Schwefelwasserstoffgases in den industriellen Arbeitsstätten findet man auch Mitteilungen von Schaffner (Wagners Jahresber. 1869, S. 192) über die Verunglückung von Fabrikarbeitern durch Schwefelwasserstoffgas. Nach Schaffner bewirkt der Aufenthalt von mehreren Tagen und Wochen in einer Atmosphäre, die nur sehr geringe Menge Schwefelwasserstoff enthält, schon deutlich wahrnehmbare Nachteile, zunächst Appetitlosigkeit und Kopfweh. Größere Mengen des z. B. durch Undichtwerden eines Apparates zur Wirkung kommenden Gases verursachten die schwersten Schädigungen, mitunter den Tod der Betroffenen.

Wie später angeführt wird, hat schon Himly im Jahre 1842 das Schwefelwasserstoffgas im analytischen Unterricht unter Hinweis auf seinen Geruch und seine Schädlichkeit zu ersetzen versucht. Daß selbst der Altmeister der analytischen Chemie, R. Fresenius, den Schwefelwasserstoffgeruch der Praktikanten-Laboratorien als etwas Nachteiliges ansieht, geht aus einer Bemerkung in seiner wohlbekannteren Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse (16. Aufl. S. 75) hervor, in welcher er davon abrät, statt des Einfach-Schwefelammoniums  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium  $\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{S}$  anzuwenden, wie es oft geschieht, weil dadurch unter

<sup>1)</sup> Siehe Eulenburg, Schädliche Gase 1865, sowie dessen Handbuch der Gewerbehygiene 1876, 142. Schwefelwasserstoff-Vergiftungen S. 262.



Umständen der Schwefelwasserstoffgeruch der Laboratorien bedeutend vermehrt wird.

Wenn man auch den Schwefelwasserstoffgeruch der Praktikanten-Laboratorien als etwas Unvermeidliches ansah, dem man nicht ausweichen und gegen den man nicht ankämpfen könne, und deshalb über die hygienischen Nachteile nur selten etwas verlaubliche, so war man sich des großen Übelstandes dieses Systems der Mineralanalyse doch stets bewußt. Finden sich allerdings auch nicht direkte Hinweise darauf, so stehen doch mit einem gewissen Zusammenhange mehrfache Ausführungen in den für jeden Chemiker interessanten Buche „Aus Justus Liebig's und Friedrich Wöhler's Briefwechsel in den Jahren 1829–1873, unter Mitwirkung von Fräulein Emilie Wöhler herausgegeben von A. W. Hofmann“. Wie oft liest man in diesen Briefen der Klassiker der Chemie die Bemerkung, daß sie sich „arbeitsmüde und in einem Zustande voller Depression ihres Nervensystems“ befinden, und fast stets ist damit der Hinweis auf die schlechte Laboratoriums-atmosphäre verknüpft. So spricht Wöhler, Bd. I, S. 50, von einer spezifischen Krankheit der Chemiker, der *Hysteria chemicorum*, an welcher nebst anderem die schlechte Laboratoriums-atmosphäre schuld ist. Eine ähnliche Bemerkung findet sich auch in Liebig's Briefen und ganz besonders charakteristisch ist die Bemerkung in den Briefen Friedrich Wöhler's, (Bd. I, S. 299), welche wörtlich folgendermaßen lautet: „Diese nervenschwächende Wirkung muß wirklich der Chemie eigentümlich sein. Ich glaube die materiellen Influenzen, die Dämpfe und Gerüche und alle die Teufelsstinkereien haben großen Anteil daran. Besonders ist es das Praktikum, was einen so herunter bringt.“

Das wird wohl von vielen, die schlechter eingerichtete, stets mit Praktikanten stark besetzte Laboratorien persönlich zu leiten haben, gewiß bestätigt werden, und das Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium besonders zur Verschlechterung der Atmosphäre in Praktikantenlaboratorien beitragen, wird wohl kaum bestritten werden.

Am entschiedensten trat H. Hager ein bedeutender Vertreter der pharmazeutischen Chemie gegen die Anwendung des Schwefelwasserstoffes auf. In seiner Abhandlung: „Sulfocarbonate als Ersatz des Schwefelwasserstoffes“ und Pharm. Zentralh. 1885, S. 368, sagt er unter anderem: „Wohl 33,3 Proz. der an chronischen Krankheiten der Brustorgane leidenden Chemiker und Apotheker müssen dem unbedachtsam eingeatmeten Schwefelwasserstoff ihre Leiden anrechnen.“ Und weiter: „So manche unserer vorzüglichsten Chemiker sind im besten Mannesalter dahingeschieden. Hätte man den Ursachen ihrer Leiden und ihres Hinsiehens nachgeforscht, so würde man den bösen Schwefelwasserstoff sicher als den verkappten Mörder erkannt haben.“ H. Kunz erinnert in einer Abhandlung: „Ueber Natriumsulfid als Ersatz für Schwefelwasserstoffwasser“ (aus dem pharm. Institut der Universität Lausanne in Pharm. Zentralh. 1891) an die Bemühungen Hagers, der in eindringlichster Weise auf die versteckte und darum um so gefährlichere deletäre Wirkung des Gases hingewiesen hat: eine Wirkung, die, auf der Umwandlung des Hämoglobins in Sulfohämoglobin und Sulfohämatin beruhend, den Schwefelwasserstoff als ausgesprochenes Blutgift charakterisiert. Als solches wird er nur von Cyanwasserstoff, Arsenwasserstoff und vielleicht Kohlenoxydgas übertroffen.

Mitteilungen über Vergiftungen durch Schwefelwasserstoffgas finden sich in der neuesten Zeit in dem Berichte über die Tätigkeit der technischen Aufsichtsbeamten der Berufsgenossenschaft der chemischen In-



dustrie im Jahre 1907 (Die chemische Industrie 1908, S. 323.) Am Schlusse findet sich dort (S. 327) folgender Passus bezugnehmend auf ein Plakat, welches in einer diesbezüglichen Fabrik zur Beachtung aufgehängt wurde: „Erste Hilfeleistung bei Vergiftungen von Schwefelwasserstoff. Schnelle Hilfe! Größte Vorsicht bei der Hilfe. Schwefelwasserstoff ist ein sehr giftiges Gas, das — selbst in sehr geringen Mengen eingeatmet — tödlich wirken kann. Beim Betreten von Räumen, in welchen man das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff durch den Geruch wahrnimmt, ist daher große Vorsicht geboten.“

In der letzten Zeit ist von Braune (Chem. Ztg. 1908 chem.-tech. Rep. 583) über eine Reihe von schweren und tödlichen Schwefelwasserstoffvergiftungen in einem chemischen Betriebe berichtet worden. Braune bemerkt, daß bereits 0,1—0,15 Proz. Schwefelwasserstoff in der Luft rasch tödlich wirken. Beim Riechen von Schwefelwasserstoff an einem Probierhahne erfolgte ebenfalls eine tödliche Schwefelwasserstoffvergiftung. Seitdem wurde in diesem Betriebe durch Apparate verhindert, daß Arbeiter dem Probierhahne zu nahe kommen und es wurde der dabei beschäftigte Arbeiter nie ganz allein gelassen. Zu diesen Mitteilungen bemerkt der Referent in der Chemiker-Zeitung, daß auch das öftere Einatmen kleinerer Mengen Schwefelwasserstoffs erfahrungsgemäß zu schweren Störungen führen könne (Chronische Schwefelwasserstoffvergiftungen „la mite der Kloakenarbeiter“ von Heinzerling beschrieben).

In dem Entwurf einer Liste der gewerblichen Gifte im Auftrage der Internationalen Vereinigung für gesetzlichen Arbeiterschutz unter Mitwirkung von Prof. Dr. Thomas Oliver und Prof. Dr. Felix Putzeys, verfaßt von Prof. Dr. Th. Sommerfeld heißt es über den Schwefelwasserstoff unter anderem:<sup>1)</sup> Die meisten Menschen ertragen nur 0,01 H<sub>2</sub>S in der eingeatmeten Luft (bei größeren Mengen bereits deutliche Vergiftungserscheinungen), bei 0,07—0,08 treten nach einigen Stunden lebensgefährliche Erkrankung, bei 0,1—0,5 Proz. der Tod ein.

Ich selbst habe bei den mehreren Hunderten von Studierenden, die unter meiner unmittelbaren Leitung in einem in hygienischer Beziehung sehr mangelhaft eingerichteten Laboratorium arbeiteten, keinen Fall von sichtbarer nachhaltender Schädigung ihrer Gesundheit konstatieren können. Dagegen sind mir mehrere Fälle von augenscheinlichen, wenn auch vorübergehenden gesundheitlichen Störungen bei Laboratoriumsdienern bekannt, die mit der Besorgung der Schwefelwasserstoffapparate betraut waren, ohne daß sie die giftigen Eigenschaften genau kannten und erst jüngst wurde mir von Herrn Prof. R. Jeller von der Montanistischen Hochschule in Leoben ein Fall mitgeteilt, daß ein Laboratoriumsdiener, der den Raum in welchen für den Gebrauch der Praktikanten in der qualitativen Analyse mehrere Schwefelwasserstoffapparate aufgestellt waren, betrat, alsbald bewußtlos auf dem Boden gefunden wurde und nur durch sofortige Einleitung entsprechender Maßnahmen (an frische Luft bringen, künstliche Atmung usw.) wieder zum Bewußtsein gebracht werden konnte.

<sup>1)</sup> Als allgemeine Wirkungsweisen des H<sub>2</sub>S sind angeführt: 1. Örtliche Reizung. 2. Schädigung des Zentralnervensystems. 3. Zersetzung des Blutes (an Stelle des Oxyhämoglobins tritt Schwefelhämoglobin).



## B. Geschichtliche Darstellung der Bemühungen zum Ersatze des Schwefelwasserstoffes.

Himly, ehemals Professor an der Universität in Kiel, war es, der bereits im Jahre 1842<sup>1)</sup> den Schwefelwasserstoff zu ersetzen gesucht. Als Nachteil für die Anwendung dieses Reagens führte er an, den „leicht Kopfweh erregenden Gestank desselben“, sowie den bedeutenden Zeitverlust, welcher mit dem Einleiten des Schwefelwasserstoffgases verbunden ist. Himly beschreibt die Fällungen einiger Metallsulfide, und zwar insbesondere die des Arsens, Antimons und des Kupfers durch unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Eingehender hatte dann H. Vohl<sup>2)</sup> das Verhalten und die Anwendung des Natriumthiosulfats in der analytischen Chemie studiert. Dieser empfiehlt die quantitative Fällung einer Reihe von Metallsulfiden durch Natriumthiosulfat und gibt bereits an, daß sich dasselbe namentlich zur Trennung des Cadmiums, das nicht gefällt wird, von anderen leicht und vollständig fällbaren Metallen, wie des Kupfers usw., verwenden läßt.

Der erste, der meines Wissens einen systematischen Gang der qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung des Schwefelwasserstoffes und Schwefelammoniums ausarbeitete, war Emil Zettnow. Er veröffentlichte nebst einer diesbezüglichen Abhandlung<sup>3)</sup> eine im Buchhandel erschienene „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium“. Zettnow führt dort auch an, daß das Natriumthiosulfat sich besonders gut zur scharfen Trennung von Kupfer und Cadmium eignet.

Flajolot<sup>4)</sup> wendet das Natriumthiosulfat ebenfalls zur Trennung des Kupfers von allen aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metallen an, und Vortmann<sup>5)</sup> beschreibt die Anwendung des Natriumthiosulfats zur scharfen Trennung des Kupfers vom Cadmium. Die Angaben Vortmanns wurden später durch mich und Mayrhofer<sup>6)</sup> bestätigt. Im Jahre 1883 beschrieb A. Orłowsky<sup>7)</sup> die Ersetzung des Schwefelwasserstoffes bei dem systematischen Gange der qualitativen chemischen Analyse durch unterschwefligsaures Ammonium.<sup>8)</sup>

Die früher genannten Autoren haben die Fällung mit Natriumthiosulfat in salzsauren oder schwefelsauren Lösungen vorgenommen. Ich habe dann später gezeigt,<sup>9)</sup> daß man, falls die Fällungen nur bei Gegenwart von freier Essigsäure erfolgen, nachher mehrere weitere Anwendungen des Natriumthiosulfats machen kann. So läßt sich Cadmium quantitativ in essigsaurer Lösung fällen und es lassen sich sehr rasch geringe Mengen von Nickel neben großen Mengen von Kobalt nachweisen. Denn bei reinen Kobaltlösungen wird durch Natriumthiosulfat bei

1) Ann. Chem. Pharm. 1842, Bd. 43, S. 150.

2) Ann. Chem. Pharm. 1855, Bd. 96, S. 237.

3) S. dessen Abhandlung in Poggendorffs Ann. Phys. Chem. 1867, Bd. 24, S. 324.

4) Journ. prakt. Chem. 1854, Bd. 61, S. 105.

5) Monatsh. Chem. 1880, S. 952.

6) Zeitschr. analyt. Chem. 1881, Bd. 20, S. 379.

7) Zeitschr. analyt. Chem. 1883, Bd. 22, S. 357.

8) Die in vielen Fällen ganz gut anwendbare Trennung einer Reihe von Metallen, beruhend auf den Eigenschaften ihrer Oxalate siehe Luckow, Zeitschr. analyt. Chem. 1887, Bd. 26, S. 9, läßt sich zu einem systematischen Gange doch nicht mit Vorteil verwerten.

9) Zeitschr. analyt. Chem. 1901, Bd. 40, S. 141.



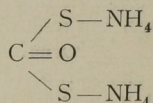
genügender Menge freier Essigsäure beim Kochen der Lösung kein Schwefelkobalt ausgefällt, wohl aber unter gleichen Umständen beim Nickel Schwefelnickel, und aus kobalthaltigen Nickellösungen kobalthaltiges Schwefelnickel. Ich habe bei dieser Gelegenheit auch darauf hingewiesen, daß bei Gegenwart anderer organischer Säuren, als Essigsäure, noch manche weitere analytische Verwendung des Natriumthiosulfats sich ergeben würde.

Vortmann hatte inzwischen 1886<sup>1)</sup> die Anwendung des Natriumthiosulfats an Stelle des Schwefelwasserstoffgases im Gange der qualitativen chemischen Analyse eingehender beschrieben, nachdem er das Verhalten dieses Körpers gegen die einzelnen Metallsalzlösungen nochmals genau untersucht hatte. Er berichtete bei diesem Anlasse einige irrige Angaben von A. Orłowsky und H. Vohl. (Bei diesem Verfahren wird zwar kein H<sub>2</sub>S, jedoch Schwefelammonium noch mehrfach angewendet.)

Im Jahre 1885 veröffentlichte Hager<sup>2)</sup> eine Reihe von Artikeln „Über den Gebrauch von Sulfoarbonaten und sulfocarbaminsäuren Salzen in der Analyse“. Durch seine Versuche kam er zu der Überzeugung, daß die Sulfoarbonate, noch mehr aber die Sulfocarbaminatsehr geeignete Mittel seien, um an Stelle des Schwefelwasserstoffs die Metalle aus ihren Lösungen abzuscheiden.

Das dithiocarbaminsäure Ammonium  $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SNH}_4 \end{matrix}$  entsteht nach E. Mulder,<sup>3)</sup> wenn man das aus Chlorammonium und Ätzkalk entwickelte Ammoniak in Alkohol von 95 Proz. einleitet und zu dieser Lösung Schwefelkohlenstoff fügt. Bei Anwendung bestimmter Mengen obengenannter Agentien kristallisiert dann bei 30° C nur dithiocarbaminsäures Ammonium, welches man auf ein Filter sammelt, mit wenig Alkohol auswäscht und zwischen Filtrierpapier trocknet. Etwa ausgeschiedenes sulfokohlensaures Ammonium ist an der roten Farbe, welche dasselbe an der Luft annimmt, kenntlich. Das reine Salz wurde in Wasser zu einer 5 proz. Lösung gelöst. Dieselbe ist fast wasserhell und sehr beständig, während sich das kristallisierte Salz leicht zersetzt.

M. Vogtherr schlug im Jahre 1898 als Ersatz für den Schwefelwasserstoff das Ammoniumdithiocarbonat



vor, das er sich durch längeres Schütteln von 5 Teilen Schwefelkohlenstoff und 6—7 Teilen 30proz. Ammoniak und nachheriges Neutralisieren mit Salz- oder Essigsäure bereitet.

Über das Verfahren von Vogtherr hat sich J. Klein<sup>4)</sup> abfällig geäußert. Er führte zunächst an, daß er bereits früher wie Vogtherr, nämlich 1887,<sup>5)</sup> über die Anwendbarkeit des dithiocarbaminsäuren Ammoniums in der Analyse Mitteilung gemacht hatte. Diese soll sich allerdings nur auf seine Verwendung zur quantitativen Trennung gewisser Schwermetalle erstreckt haben. Er hält das dithiocarbaminsäure Ammonium

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 1886, S. 418.

<sup>2)</sup> Pharm. Zentralbl. 1885, Bd. 26, S. 368—459, siehe auch Zeitschr. f. analyt. Chem. 1889, S. 90.

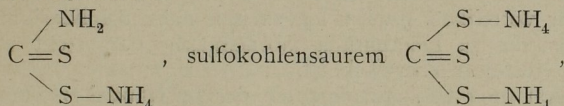
<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. S. 103, 178. Näheres vgl. S. 27 Fußnote I.

<sup>4)</sup> Ber. d. pharm. Ges. 1898, S. 8, 289.

<sup>5)</sup> Rep. d. analyt. Chem. 1887.



als solches schon aus mehrfachen Gründen in der qualitativen Analyse nicht für verwendbar und hält das von Vogtherr angewendete Reagens überhaupt nicht für Ammoniumdithiocarbonat, sondern für ein Gemenge von dithiocarbaminsäurem



Rhodan- und Schwefelammonium.<sup>1)</sup> Es wäre demnach eine Mischung der unreinen Hagerschen Reagenzflüssigkeit und des von Klein in reinem Zustande angewendeten Ammoniumdithiocarbonates.

Im Jahre 1894 machten R. Schiff und N. Tarugi<sup>2)</sup> auf die Übelstände beim Arbeiten mit Schwefelwasserstoff aufmerksam und schlugen vor, den Schwefelwasserstoff durch Thioessigsäure,  $\text{CH}_3-\text{COSH}$ , bzw. deren Salze zu ersetzen.

Sie sagen über ihr Verfahren (loc. cit.): „Die neue Methode ist im hiesigen Universitätslaboratorium (Pisa) schon seit einiger Zeit in Gebrauch, und zwar sind zur großen Befriedigung der Studenten und zum unberechenbaren Vortheile unserer Lungen (!) die Schwefelwasserstoffapparate schon völlig abgeschafft und außer Gebrauch gesetzt worden.“

Nach E. Ebler (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1905, Bd. 48, S. 62) hat die Thiacetatmethode sich jedoch seither wenig Eingang in die Laboratorien verschafft; dieser Umstand würde seine Erklärung finden in der Schwerzugänglichkeit der Thioessigsäure und ihrer Salze; auch die neuere von R. Schiff<sup>3)</sup> etwas modifizierte Darstellungsweise der Thioessigsäure ist, zumal für Anfänger, unbequem und zeitraubend.

A. Rawitsch<sup>4)</sup> schlug im Jahre 1899 vor, den Schwefelwasserstoff dadurch zu umgehen, daß man direkt die Analysensubstanz mit gelbem Schwefelammonium digeriert und dann sowohl die Lösung, wie den Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt.

Nachdem ich erkannt hatte, daß sich das Zettnowsche Verfahren zur Einführung des Anfängers nicht besonders gut eignet und daß die Anwendung des Schwefelwasserstoffes und Schwefelammoniums benutzende Sulfidsystem in dieser Richtung viel vorteilhafter ist, ging ich selbst zunächst zum Ersatze des Schwefelwasserstoffgases durch Schwefelammonium über.

Um bei der Darstellung des dann in noch größerer Menge notwendigen Schwefelammoniums das Schwefelwasserstoffgas bzw. die Schwefelwasserstoffapparate ganz zu umgehen, stellte ich das Schwefelammonium mit ganz vorzüglichen Eigenschaften,<sup>5)</sup> nicht wie üblich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniak, sondern durch Destillieren von Natriumsulfidlösung mit der äquivalenten Menge Salmiak in großen Retorten dar.<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> Vogtherr gibt übrigens in seiner Abhandlung selbst zu, daß die von ihm angewendete Reagenslösung außer Chlorammonium, kleine Mengen Rhodan- und Schwefelammonium enthalten.

<sup>2)</sup> Ber. deutsch. Chem. Ges. 27, 3437, 1894.

<sup>3)</sup> Ber. deutsch. Chem. Ges. 28, 1204, 1895.

<sup>4)</sup> Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 30, 761. (Ref. Chem. Zentralblatt 1899 (1) 376.

<sup>5)</sup> Chem. Zeitg. 1891, S. 1021 und Zeitschr. analyt. Chem. 1892, Bd. 31.

<sup>6)</sup> Jetzt wo ich aus vorliegendem Anlasse die einschlägige Literatur nochmals eingehender studierte, finde ich in dem Lehrbuch der analytischen Chemie von C. Barreswil und A. Sobrero, deutsch bearbeitet von F. A. Kussin (1844 Wien), S. 10, die Angabe, daß man damals schon Schwefelammonium auch durch Destillation von Schwefelbarium und Chlorammoniumlösung dargestellt hatte.



Durch Anwendung des Schwefelammoniums wird an der Grundlage dieses Systems nichts wesentliches geändert. Da aber auch das Schwefelammonium durch die Notwendigkeit seiner häufigeren Darstellung im Laboratorium selbst und hinsichtlich der Flüchtigkeit und des Geruches als nicht sehr vorteilhaft erwies, lag es nun nahe, das Natriumsulfid selbst zu verwenden, das ja bekanntlich fabrikmäßig dargestellt wird und in ganz reinem Zustande erhältlich ist.

Tatsächlich ging ich, nachdem ich das im Handel erhältliche kristallisierte Schwefelnatrium zur Darstellung von Schwefelammonium mit Erfolg verwendet hatte, dazu über, das Schwefelnatrium selbst als Fällungs- und Trennungsmittel für Sulfide bei der qualitativen Analyse zu benutzen.<sup>1)</sup> Ich habe selbst in dieser Richtung Versuche durchgeführt und auch einige geübtere Praktikanten damit arbeiten lassen, ohne jedoch einen befriedigenden Gang zu finden. Durch diese Angaben kann und soll deshalb die Priorität Vortmanns, welcher in letzter Zeit in einer Broschüre<sup>3)</sup> den Ersatz des Schwefelwasserstoffs durch Schwefelnatrium eingehend behandelte, natürlich in keiner Weise beeinträchtigt werden.<sup>2)</sup> Zweifellos ist der Vorschlag Vortmanns als der erfolgreichste Schritt auf diesem Gebiete zu bezeichnen. Vortmann behält eigentlich die bisherige erprobte Gruppeneinteilung im wesentlichen bei und wenn das Verfahren auch einige kleinere Nachteile in sachlicher Hinsicht gegenüber dem Schwefelwasserstoffverfahren aufweist, so treten diese doch hinter den Vorteilen desselben zurück. Schon der Umstand, daß Vortmanns Verfahren sich in einem besonders stark frequentierten akademischen Unterrichtslaboratorium vollständig bewährt hat, spricht wohl am besten für seine Verwendbarkeit.

Von größter Wichtigkeit für den Ersatz des Schwefelwasserstoffs bzw. seiner völligen Ausschließung aus der qualitativen Analyse waren die Arbeiten von P. Jannasch, E. Knoevenagel und E. Ebler. Nachdem Jannasch 1893 die Salze des Hydroxylamins und seit 1898 auch die des Hydrazins mit Erfolg in die quantitative Analyse eingeführt hatte, haben Knövenagel und Ebler unter Benutzung der gemachten Erfahrung die Hydrazin- und Hydroxylaminsalze auch in der qualitativen Analyse zu Trennungen verwendet und Ebler<sup>4)</sup> hat einen sorgfältigst ausgearbeiteten „allgemeinen Trennungsgang ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff“ veröffentlicht. Mit dieser Arbeit Eblers beginnt in der analytischen Chemie eine neue Richtung. Das Sulfidsystem erscheint vollständig verlassen und ganz andere Eigenschaften der Metalle und dementsprechend andere Reaktionen derselben werden für die Trennungen benutzt.

---

<sup>1)</sup> Erst jetzt fand ich, daß 1891 auch Kunz das Natriumsulfid als Ersatz für Schwefelwasserstoff vorschlug (Pharmaz. Zentralh. 1891, S. 42).

<sup>2)</sup> Ich habe seinerzeit diese Angelegenheit nicht intensiver studieren können, da ich nicht selbstständiger Chef eines Laboratoriums war, und nach dem baldigen Wechsel meiner Stellung und ausschließlicher Aufnahme meines alten Arbeitsgebietes, der chemischen Technologie, überhaupt nicht weiter verfolgt, weil ich zu keinem rechten Erfolge gelangt war. Zu meiner großen Befriedigung ersah ich nun aus der Vortmannschen Broschüre, daß ein kompetenter Fachmann diese Angelegenheit, wie bereits erwähnt, mit größerem Erfolge aufgegriffen hat.

<sup>3)</sup> „Allgemeiner Gang der qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoffgas“ von Dr. Georg Vortmann o. ö. Professor der analytischen Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien, bei Franz Deuticke in Leipzig und Wien.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chemie, 1905, Bd. 48 S. 61.