

II. Methoden zur qualitativen Analyse ohne Schwefelwasserstoff.¹⁾

Die Methoden zur qualitativen Analyse ohne Schwefelwasserstoff kann man in solche einteilen, bei welchen ebenfalls eine größere Reihe der Metalle als Sulfide gefällt und getrennt werden, jedoch durch ein erst bei Wechselwirkung mit dem betreffenden Metallsalz gewissermaßen Schwefelwasserstoff abgebendes Reagens, wie z. B. Natriumthiosulfat usw. und zweitens in solche, bei denen eine Fällung als Sulfide gar nicht oder nur bei einzelnen Metallen (ohne Schwefelwasserstoff) erfolgt.

A. Verfahren, welche auf Sulfidfällungen beruhen.

a) Natriumthiosulfatmethode nach Vortmann.

(1886.)

Obzwar unterschwefligsaure Salze schon sehr lange und mehrfach in der chemischen Analyse benützt wurden, wie in der geschichtlichen Darstellung ausgeführt wurde, so war es doch Vortmann, welcher 1886²⁾ das Natriumthiosulfat in einem systematischen Gange an Stelle des Schwefelwasserstoffgases in der qualitativen chemischen Analyse verwendete.

Da das Natriumthiosulfat auch in der quantitativen Analyse sich mehrfach mit großem Nutzen verwenden läßt und die Kenntnis des Verhaltens des Natriumthiosulfates zu gewissen Metallen besonders wichtig ist, so sollen die ausführlichen Angaben Vortmanns im folgenden wiedergegeben werden. Vortmann war damals der Ansicht, den Schwefelwasserstoff nicht ganz aus der Liste der Reagentien zu streichen, er wollte nur die Anwendung des Schwefelwasserstoffs als Gas umgehen, während er die wässrige Lösung desselben als ein vorzügliches kaum entbehrieliches Reagens betrachtete. Die Vorteile des Verfahrens sind nach Vortmann folgende:

1. die Ausfällung der durch H_2S aus saurer Lösung fällbaren Metalle mit Ausnahme des Cadmiums geht schneller vor sich als durch Schwefelwasserstoffgas;
2. die Praktikanten brauchen ihren Arbeitsplatz nicht zu verlassen; es kann die Ausfällung auf dem Platze vorgenommen werden, da das entweichende Schwefeldioxyd sich nicht in unangenehmer Weise bemerkbar macht; im schlimmsten Falle ist die Ausfällung unter einem Abzuge vorzunehmen;
3. die Praktikanten haben mit den Schwefelwasserstoffapparaten nichts mehr zu tun;
4. bei der Fällung mit Natriumthiosulfat nimmt die Menge der freien Säure in der Flüssigkeit ab, da diese durch das Natrium gebunden wird, während bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff Säure in Freiheit gesetzt wird.

¹⁾ Bei der Beschreibung der aufgenommenen Methoden wurde größtenteils die der betreffenden Zeit entsprechende Ausdrucksweise der betr. Autoren unverändert beibehalten.

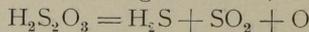
²⁾ Vortmann, Monatsh. f. Chemie 1886, S. 418—428.

Bei Anwendung des Natriumthiosulfates hat man gerade so wie beim Schwefelwasserstoffverfahren gewisse Vorsichtsmaßregeln zu beobachten; aus stark saurer konzentrierter oder salpetersaurer Lösung erfolgt die Ausfällung der Metalle schwer, dagegen können aus neutraler Lösung auch Metalle der Schwefelammoniumgruppe mitgefällt werden. Da bei der Zersetzung der Thiosulfate mitunter Schwefelsäure entsteht, müssen die durch letztere fällbaren Metalle zunächst entfernt werden. Da die Fällung der durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metalle mittels Natriumthiosulfat vorgenommen wird, muß, falls solche zugegen sind, zur Prüfung auf Alkalien eine besondere Partie der Substanz verwendet werden.

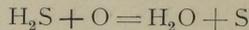
Es lassen sich die Metalle in folgende Gruppen einteilen:

- I. durch Salzsäure fällbare Metalle: Silber, Quecksilber (als Oxydul), Blei;
- II. durch Schwefelsäure fällbare Metalle: Rest des Bleies, Barium, Strontium, Calcium;
- III. durch Natriumthiosulfat fällbar: Kupfer, Quecksilber (als Oxyd), Wismut, Arsen, Antimon, Zinn;
- IV. durch Schwefelammonium fällbar: Aluminium, Eisen, Chrom, Uran, Kobalt, Nickel, Mangan, Zink, Cadmium;
- V. durch Ammoniumoxalat fällbar: Rest des Calciums;
- VI. durch Natrium- bzw. Ammoniumphosphat fällbar: Magnesium;
- VII. durch die genannten Reagentien nicht fällbar: Kalium, Natrium, Ammonium.

Die Thioschwefelsäure zerfällt bekanntlich, sowie sie durch stärkere Säuren aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt wird, nach folgender Gleichung:



Diese Zersetzungsprodukte wirken nun aufeinander ein, so daß



bilden; außerdem entsteht durch Einwirkung des Sauerstoffes auf noch unzersetzte Thioschwefelsäure Tetrathionsäure und bei gleichzeitiger Zersetzung von Schwefelwasserstoff auch Pentathionsäure; allerdings entsteht letztere auch bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf den Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit. Tetra- und Pentathionsäure sind stets in den Zersetzungsprodukten der Thioschwefelsäure zu finden, Schwefelsäure jedoch nicht.¹⁾

Ist nun gleichzeitig ein durch H_2S fällbares Metallsalz zugegen, so wird der Schwefelwasserstoff durch dieses gebunden, der frei werdende Sauerstoff hingegen oxydiert einen Teil der Thioschwefelsäure zu Tetrathionsäure; letztere ist im Filtrate von den Schwefelmetallen stets vorhanden. Bei der Fällung der Metalle bildet sich jedoch auch Schwefelsäure.

Manche Metalloxyde (CuO , Fe_2O_3) werden durch Natriumthiosulfat zu Oxydul reduziert, wobei tetrathionsaures Natrium entsteht, wie dies schon Oudemans u. a. gefunden haben. Stark oxydierende Körper wie Chromsäure, Übermangansäure bilden je nach Umständen viel Tetrathionsäure und wenig Schwefelsäure oder oxydieren die Thioschwefelsäure vollständig zu Schwefelsäure.

¹⁾ Vgl. auch H. von Öttingen, Über die Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren. Zeitschr. f. physikal. Chemie 1900, Bd. 33, S. 1—38.

Spezielle Angaben über das Verhalten von Metallsalzlösungen gegen Natriumthiosulfat.

1. Quecksilberoxydulsalze geben mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sofort einen schwarzen Niederschlag; die Fällung ist vollständig.

2. Quecksilberoxydsalze werden aus saurer Lösung leicht und vollständig gefällt; der Niederschlag ist erst weiß, wird dann gelb, orange-rot, zuletzt beim Erwärmen schwarz.

3. Kupfersalze färben sich auf Zusatz von wenig $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ erst gelb, Überschuß des Reagens entfärbt die Flüssigkeit; beim Kochen der sauren Lösung ist die Fällung vollständig. Die gelbe und die farblose Lösung enthalten Doppelsalze des thioschwefelsauren Kupferoxyduls mit Natriumthiosulfat. Der beim Kochen entstehende schwarze Niederschlag ist ein Gemenge von Kupfersulfür und Schwefel.

4. Wismutsalze werden vollständig gefällt, der Niederschlag ist braunschwarz und es erfolgt die Fällung etwas schwieriger als bei den vorgenannten Metallen.

5. Silbersalze werden ebenfalls vollständig gefällt.

6. Bleisalze dagegen schwieriger.

7. Cadmiumsalze werden aus saurer Lösung durch Natriumthiosulfat nicht gefällt; neutrale Lösungen geben einen geringen Niederschlag von Cadmiumsulfid.

8. Arsenige und Arsensäure werden aus saurer Lösung, erstere sehr leicht, letztere etwas schwieriger gefällt; die Fällungen sind vollständig.

9. Antimon wird aus saurer Lösung, wenn nicht zu viel freie Säure vorhanden ist, leicht und vollständig als orangefarbenes Sulfür gefällt; vorteilhaft ist es, die Flüssigkeit bei der Fällung mit Wasser zu verdünnen.

10. Zinn zeigt, wenn es als Oxydul vorhanden ist, ein eigentümliches Verhalten; erwärmt man eine saure Zinnchlorürlösung mit Natriumthiosulfat, so erfolgt zunächst keine Fällung, es entweicht Schwefeldioxyd und erst nach einiger Zeit entsteht ein weißer, sich leicht absetzender Niederschlag. Die Bildung des Niederschlages erfolgt stets, wenn sämtliches Zinnoxidul in Zinnoxid übergegangen war; es hat in diesem Falle also eine Oxydation des Zinnoxiduls zu Zinnoxid stattgefunden. Es ist demnach, nach Vortmann irrig, daß, wie H. Vohl angibt, Zinnoxidsalze zuerst reduziert dann gefällt werden, es findet gerade das Gegenteil statt.¹⁾

Der weiße Niederschlag besteht aus Zinnsulfid und Zinnhydroxyd; denselben Niederschlag erhält man beim Kochen einer Zinnchloridlösung mit Natriumthiosulfat.

Die Fällung ist aus stark saurer Lösung unvollständig; sie wird vollständig, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und ziemlich viel Natriumthiosulfat hinzufügt, damit die freie Säure durch das Natrium des letzteren neutralisiert werde.

11. Von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe werden Chromoxyd, Aluminium- und Uranoxyd aus saurer Lösung nicht, aus neutraler teilweise gefällt; geringe Mengen dieser Körper findet man stets, wenn die Flüssigkeit nicht stark sauer war, in dem Niederschlag der Schwefelmetalle; von diesen drei Oxyden wird das Aluminiumoxyd am leichtesten, das Chromoxyd am schwersten aus neutraler Lösung gefällt;

¹⁾ Über das Verhalten von Schwefeldioxyd gegen Zinnchlorür vgl. Ed. Donath, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1897, 663.

bei Gegenwart von Aluminiumoxyd reißt dieses stets auch Chromoxyd mit nieder.

12. Eisenoxydsalze färben sich mit Natriumthiosulfat vorübergehend violett und gehen in Oxydulsalze über, diese werden auch aus neutraler Lösung durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nicht gefällt, nur bei Gegenwart von Aluminiumoxyd enthält der Niederschlag Spuren von Eisen.

13. Kobalt- und Nickelsalze werden aus saurer Lösung nicht gefällt; aus neutraler Lösung fallen nach langem Kochen die Metalle teilweise als Sulfide. Es ist Vortmann bei zahlreichen Versuchsanalysen nie vorgekommen, daß der Niederschlag der Schwefelmetalle auch Kobalt- oder Nickelsulfid enthielt; es kann dieses nur geschehen, wenn ein großer Überschuß von Natriumthiosulfat angewendet und sehr lange Zeit ($\frac{1}{2}$ Stunde) gekocht wird.

14. Mangan- und Zinksalze erleiden keine Veränderung.

Systematischer Gang der qualitativen Analyse.

Es wird vorausgesetzt, daß die häufiger vorkommenden Metalle in Lösung sich befinden.

I. Man prüft einen Teil der Lösung mit verdünnter Salzsäure, und wenn diese einen Niederschlag erzeugt, versetzt man die Lösung mit Salzsäure, bis kein Niederschlag mehr entsteht und filtriert ab.

Der Niederschlag kann Quecksilberchlorür, Silber- und Bleichlorid enthalten; man trennt diese Körper in üblicher Weise.

II. Das Filtrat von I prüft man mit verdünnter Schwefelsäure und fällt, falls ein Niederschlag entsteht, vollständig aus.

Der Niederschlag kann die Sulfate von Blei, Barium, Strontium und Calcium enthalten.

Nach dem Auswaschen kocht man ihn mit einer konzentrierten Natriumcarbonatlösung, wodurch Blei-, Strontium- und Calciumsulfat vollständig, Bariumsulfat spurenweise in Carbonate verwandelt werden. Man filtriert ab, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus und übergießt ihn auf dem Filter mit verdünnter Essigsäure.

a) Es lösen sich: Blei-, Strontium- und Calciumcarbonat (und geringe Mengen Bariumcarbonat);

b) ungelöst bleibt Bariumsulfat.

Ad a. Die essigsäure Lösung versetzt man mit Kaliumbichromat; ein Niederschlag kann enthalten: Blei und Spuren von Barium.

Um letztere nachzuweisen, filtriert man ab, löst den Niederschlag in wenig Salzsäure, kocht nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol und scheidet das Blei durch bleifreies Zink aus; im Filtrate von Blei läßt sich das Barium durch Gipswasser oder verdünnte Schwefelsäure nachweisen.

Die von Bleichromat abfiltrierte Flüssigkeit wird mit Ammoniak versetzt, bis dieses vorwaltet, und zum Sieden erhitzt; ein Niederschlag oder eine Trübung besonders auf Zusatz von $\frac{1}{4}$ Vol. Weingeist läßt Strontium¹⁾ erkennen; im Filtrate von Strontiumchromat kann Calcium mittels Ammoniumoxalat aufgefunden werden. (Das Calcium kann selbstverständlich auch durch Kochen der Sulfate mit Wasser in der wässrigen Lösung nachgewiesen werden.)

¹⁾ Diese Methode führt rasch zum Ziele, doch leidet sie an dem Fehler, daß das Strontiumchromat nicht vollständig unlöslich ist, obwohl die Löslichkeit in einer ammoniakalischen Kaliumchromatlösung besonders bei Gegenwart $\frac{1}{4}$ Volums Weingeist sehr gering ist.

Ad b. Der aus Bariumsulfat bestehende Rückstand kann in üblicher Weise weitergeprüft werden.

III. Das Filtrat von II wird nun in der Proberöhre mit Natriumthiosulfatlösung (1 Teil kristall. Salz : 5 Teile Wasser) versetzt und gekocht. Entsteht nur eine weiße Schwefelausscheidung und schwimmt der Schwefel beim Kochen in Form hellgelber durchsichtiger Tröpfchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit, oder setzt er sich in Tröpfchenform an die Gefäßwandungen an, so ist kein durch Natriumthiosulfat fällbares Metall zugegen. Entsteht aber ein gefärbter oder ein deutlich sichtbarer weißer, flockiger oder pulveriger Niederschlag, der diese Beschaffenheit auch beim Kochen beibehält, so ist die ganze Menge der Flüssigkeit wie die Probe zu behandeln.

Um eine vollständige Fällung zu erzielen, muß man folgende Umstände berücksichtigen:

1. Die Flüssigkeit darf nicht zu stark sauer sein; ist dies der Fall, so verdünne man sie mit Wasser.
2. Die Flüssigkeit darf nicht viel freie Salpetersäure enthalten: hatte man beispielsweise Metalle in Salpetersäure gelöst, so verdampfe man im Wasserbade auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure.
3. Man füge das Natriumthiosulfat in kleinen Anteilen hinzu, koche nach jedem Zusatze auf, lasse 2—3 Minuten kochen, dann den Niederschlag absitzen und prüfe nun einen Teil der überstehenden Flüssigkeit im Proberöhrchen mit Natriumthiosulfat.
4. Man achte darauf, daß nach dem Kochen stets eine geringe Menge freier Säure vorhanden sei und nicht unzersetztes Natriumthiosulfat; man erkennt die freie Säure daran, daß in der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit auf Zusatz einiger Tropfen Natriumthiosulfat eine weiße Schwefelausscheidung erfolgt. Ist Natriumthiosulfat im Überschuß vorhanden, so erzeugt in einer Probe der Lösung verdünnte Salzsäure eine Trübung.

Der durch Natriumthiosulfat erzeugte Niederschlag kann enthalten: Quecksilber, Wismut, Kupfer; ferner Arsen, Antimon, Zinn als Schwefelmetalle, letzteres auch als Oxyd, möglicherweise auch Cadmiumsulfid, Tonerde, Chromoxyd, Uranoxyd. Man digeriert ihn in der Wärme mit Schwefelammonium und filtriert von einem etwa bleibenden Rückstande ab.

A. Der Niederschlag enthält:

Quecksilber, Wismut, Kupfer, Cadmium, Aluminium, Chrom, Uran.

B. Die Lösung enthält:

Arsen, Antimon und Zinn.

Ad A. Man kocht den Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure und filtriert ab.

a) Die Lösung wird mit Kalilauge im Überschuß, dann mit Natriumhypochlorit versetzt und gekocht.

In Lösung gehen Aluminium als Oxyd und Chrom als Chromsäure; ersteres weist man mittels Chlorammonium nach, letzteres mittels Bleiacetat in der mit Essigsäure übersättigten Probe.

Ungelöst bleiben: Wismut, Uran, Kupfer und Cadmium; man löst den Rückstand in Salzsäure auf und versetzt die Lösung mit Ammoniak im Überschuß: Die Lösung enthält Kupfer und Cadmium, welche auf ge-

wöhnliche Weise nachgewiesen werden können; der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniumcarbonat und Ammoniak übersättigt; in Lösung bleibt Uran, gefällt wird Wismut, welche beide noch in üblicher Weise näher untersucht werden können.

b) Der Niederschlag kann Quecksilber, möglicherweise auch etwas Zinnoxid enthalten, welches von Schwefelammonium nicht vollständig aufgelöst wurde. Man löst ihn in Königswasser und weist das Quecksilber mit Zinnchlorür, das Zinn nach dessen Reduktion zu Chlorür mittels Quecksilberchlorid nach.

Ad B. Die Lösung des Schwefelarsens, Schwefelantimons und Schwefelzinns in Schwefelammonium wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und der Niederschlag nach einer der bekannten Methoden weiter untersucht.

IV. Das Filtrat von III wird mit Ammoniak, Chlorammonium und Schwefelammonium versetzt. Ein hierbei entstehender Niederschlag kann außer den Metallen der Schwefelammoniumgruppe auch Cadmiumsulfid enthalten.

Behandelt man die Schwefelmetalle mit einem Gemenge gleicher Raumteile verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure und Schwefelwasserstoffwasser, so bleibt nahezu sämtliches Cadmiumsulfid beim Kobalt- und Nickelsulfür. Diese lassen sich durch gelindes Erwärmen des Niederschlages mit verdünnter Schwefelsäure trennen, wobei das Cadmium allein in Lösung geht und durch Schwefelwasserstoffwasser nachgewiesen werden kann. Es hat nach Vortmann gar keine Schwierigkeit, das Cadmium neben Kobalt und Nickel nachzuweisen: letztere lassen sich von ersterem auch dadurch trennen, daß man die Lösung, welche möglicherweise alle drei Metalle enthält, mit Cyankalium im Überschuß und dann mit Schwefelammonium versetzt, wobei nur Cadmium als gelbes Sulfid gefällt wird.

Sollte bei der Behandlung der Schwefelmetalle mit verdünnter Salzsäure etwas Cadmium in Lösung gegangen sein, so wird es sich beim Zink finden, von dem es durch Kalilauge getrennt werden kann. Ist Mangan zugegen, so kann man dieses aus essigsaurer Lösung mittels Natriumhypochlorit abscheiden und im Filtrate Zink von Cadmium trennen.

V. Das Filtrat von IV wird zur Zerstörung des überschüssigen Schwefelammoniums mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei die Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Schwefel sich milchig trübt; sollte ein geringerer Niederschlag entstehen, so ist dieser abzufiltrieren und auf Zinn zu prüfen.

Nachdem man durch Eindampfen die Flüssigkeit konzentriert und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert hat, übersättigt man mit Ammoniak und prüft mittels Ammoniumoxalats nochmals auf Calcium, und im Filtrate des ausfallenden Calciumoxalats.

VI. Mit Ammonium- oder Natriumphosphat auf Magnesium.

VII. Die Prüfung auf Alkalien kann, falls kein durch Natriumthiosulfat fällbares Metall zugegen war, in gewohnter Weise geschehen. Anderenfalls muß man die Alkalien in einer besonderen Probe der ursprünglichen Substanz suchen, indem man diese mit Barytwasser im Überschuß kocht, filtriert, aus dem Filtrate den überschüssigen Baryt mittels Ammoniumcarbonat ausfällt, wieder filtriert, das Filtrat eindampft und den Rückstand glüht; die Alkalien hinterbleiben hierbei in Form von Carbonaten, Chloriden oder Nitraten und können in üblicher Weise nachgewiesen werden.

Auf Ammoniak muß ebenfalls in einer besonderen Probe der ur-

sprünglichen Substanz geprüft werden; zweckmäßig verbindet man diese mit der Prüfung auf Kalium und Natrium.

Anmerkungen. Beim Versetzen von Metallsalzen mit Natriumthiosulfatlösung finden mitunter charakteristische Farbenänderungen statt, welche einen Rückschluß auf das Vorhandensein einiger Metalle zulassen. Die wichtigsten Farbenänderungen sind folgende:

1. Die Lösung wird vorübergehend violett, dann blaßgrün: Eisenoxydsalze.
2. Die Lösung wird intensiv gelb: Uransalze.
3. Eine grüne Lösung wird gelb oder farblos: Kupfersalze.
4. Eine grüne Lösung wird blaßrot: Kupfer- und Kobaltsalze.
5. Eine blaugrüne Lösung wird gelbgrün: Nickel- und Kupfersalze.

Charakteristisch ist ferner das Verhalten von Kupfer- und Wismutsalzen bei Gegenwart von Zinnchlorür; es erfolgt dann beim Erwärmen auf Zusatz von Natriumthiosulfat nicht sofort ein Niederschlag, sondern es entsteht eine klare, braune Flüssigkeit, die erst nach mehreren Minuten auf einmal gerinnt.

Bei genauen Analysen muß man auch darauf achten, daß möglicherweise in dem durch Natriumthiosulfat erzeugten Niederschlage auch Spuren von Silber sich noch vorfinden können, welche in üblicher Weise aufgefunden werden können.

Vortmann bemerkt schließlich, daß er den beschriebenen Gang mit Natriumthiosulfat bei zahlreichen Versuchsanalysen erprobt habe und daß derselbe bei einiger Vorsicht und Aufmerksamkeit, die ja auch beim H_2S -Verfahren notwendig sind, stets zu richtigen Resultaten führt.

Gegen die Anwendung des Natriumthiosulfates als Sulfidfällungsmittel ließe sich einwenden, daß dieses Reagens sich gegen Lösungen von Metallen derselben Gruppe des Schwefelwasserstoffsystems verschieden verhält, abgesehen von den von Vortmann (in dessen Broschüre 1908) hervorgehobenen Nachteilen, welche durch die aus dem Natriumthiosulfat unter Umständen in großer Menge sich bildende Tetrathionsäure veranlaßt werden, weil dadurch die weitere Arbeit mit Schwefelammonium wesentlich erschwert wird. Das Thiosulfatverfahren bietet aber mannigfache Vorteile. Es sind die Thiosulfate (des Natriums bzw. Ammoniums) in vielen Fällen ein ausgezeichnete Ersatz des Schwefelwasserstoffes bei quantitativer Fällung gewisser Metallsulfide. Ich kann die in dieser Richtung gemachten Angaben von Vohl, Vortmann u. a. aus meiner eigenen Erfahrung vollständig bestätigen und muß meiner Verwunderung Ausdruck geben, daß viele der neueren Handbücher der analytischen Chemie dieses Sulfidfällungsmittel fast ganz unberücksichtigt lassen. Zur Fällung des Kupfers, des Arsens, namentlich wo diese in Form von Arsensäure vorhanden ist, des Antimons, des Quecksilbers (im Oxydzustand) und anderer Metalle, eignen sich die Thiosulfate vortrefflich.

Sehr scharf und sicher läßt sich, wie mehrfach bestätigt worden, das Thiosulfat zur quantitativen Trennung des Kupfers von Cadmium, insbesondere aber auch von Zink verwenden und wer einmal die ja häufig vorkommende Trennung des Kupfers von Zink aus salzsaurer Lösung mittels Thiosulfats vorgenommen hat, dem wird es gewiß nicht einfallen, eine andere Methode, insbesondere die von vielen Vorsichtsmaßregeln abhängige Trennung durch Fällung des Kupfers mit Schwefel-

wasserstoffgas, anzuwenden. Der Schwefelwasserstoffapparat wird auch noch in Zukunft zum ständigen Inventar der analytischen Laboratorien gehören. Allein besonders für quantitative Fällungen ist die Sulfidfällung durch Thiosulfat, abgesehen von der Bequemlichkeit der Anwendung, unbedingt vorzuziehen.

b) Thioacetatmethode nach Schiff und Tarugi.¹⁾

(1894.)

Fügt man zu einer salzsauren Lösung der Metalle der zweiten Gruppe ²⁾ eine schwach ammoniakalische Lösung von thioessigsäurem Ammonium und erwärmt bis nahezu zum Siedepunkt, so werden die Metalle augenblicklich als Schwefelmetalle ausgeschieden, während nur ein ganz schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff auftritt. Nach Abkühlung und Filtration findet sich im Filtrate keine Spur von obigen Metallen und zwar selbst, wenn anfänglich Arseniate vorhanden waren, welche nach den bisherigen Methoden sehr schwer vollständig niederzuschlagen sind.

Das Gemisch der Schwefelmetalle wird nach den bekannten Methoden weitergetrennt und das Filtrat, nachdem es einige Minuten im Sieden erhalten wurde, wird wie gewöhnlich zum Aufsuchen der dritten und folgenden Gruppen verwendet. Gewöhnlich wird zu den Analysen etwa $\frac{1}{2}$ —1 Proz. Substanz angewandt und für diese Mengen sind 1,5 bis 2 ccm 30 g Ammoniumthioacetatlösung fast stets zur vollkommenen Fällung genügend.

Ammoniumthioacetat zersetzt sich mit heißer Salzsäure unter Entziehung eines sehr aktiven naszierenden Schwefelwasserstoffs, ohne jedoch jemals bei der Reaktion Schwefel abzuscheiden. Es hat außerdem die vorteilhafte Eigenschaft, in die zu analysierenden Flüssigkeiten keine störende Produkte einzuführen; mit Ausnahme von Salmiak, der nützlich ist, und von Essigsäure, die nicht schadet.

Die Methode war nach den Autoren 1894 im Universitätslaboratorium von Pisa in Gebrauch und sind die Schwefelwasserstoffapparate außer Gebrauch gesetzt worden.

Auch in den Händen der ungeübtesten Anfänger hat sich nach den Genannten die neue Methode bewährt.

Die Raschheit und Vollständigkeit aller Fällungen sind nach den Autoren überraschend.

Das Reagens $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{O} (\text{S} \cdot \text{NH}_4)$ ist das Ammoniumsalz der Thioessigsäure, diese selbst wird leicht dargestellt durch Einwirkung von Eisessig auf Phosphorpentasulfid; sie siedet bei ca. 95°, hat einen unangenehmen Geruch und ist in Wasser wenig löslich.

R. Schiff hat im Jahre 1895 (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895 S. 1204) ein Verfahren beschrieben, größere Mengen von Thioessigsäure leichter als bis dahin darzustellen. 1 Gewichtsteil gepulvertes Phosphorpentasulfid wird mit $\frac{1}{2}$ Gewichtsteil Glasscherben (nicht zu klein) und mit 1 Teil Eisessig gemischt und die Masse in einem Glasgefäße, das mit Thermometer und absteigendem Kühler versehen ist, auf dem Drahtnetze mit der leuchtenden Flamme angewärmt. Die Reaktion beginnt alsbald

¹⁾ R. Schiff und N. Tarugi, Ber. d. deutschen Chem. Ges. 1894, Bd. 27, S. 3437 bis 3439.

²⁾ Durch Schwefelwasserstoff fällbar.

ohne irgendwie beunruhigendes Anschwellen und ist mittels der Flamme sehr leicht zu regulieren.

Wenn die Temperatur der Dämpfe auf etwa 103° gestiegen ist, bricht man die Operation ab. Das gelbe Produkt wird nochmals rektifiziert und das etwa zwischen 92 und 97° übergehende als reine Thioessigsäure entweder frei als 6proz. wässrige Lösung oder als Salz in 30proz. schwach ammoniakalischer Lösung in Anwendung gebracht. Man erhält so fast stets ein Drittel des Gewichtes der angewandten Essigsäure an reiner Thiosäure. In einem etwa 2 l fassenden Gefäße werden zu jeder Operation 300 g Phosphorpentasulfid, 150 g Scherben, 300 g Eisessig angewendet, wobei stets 97—100 g rektifizierter Thiosäure erhalten werden. Diese Menge, deren Darstellung keine Stunde in Anspruch nimmt, in 300 ccm Thioacetatlösung umgewandelt, genügt für mehr als 150 gewöhnlicher qualitativer Analysen im Unterrichtslaboratorium.

Löst man die Säure in einem geringen Überschuß verdünnten Ammoniaks, so erhält man eine gelbliche Lösung von schwachem, an Schwefelammonium erinnernden Geruch, welche man bis zum dreifachen Volum der ursprünglich angewandten Säure verdünnt. 10 ccm Säure sollen also 30 ccm Reagens liefern. Hebt man die Ammoniumthioacetatlösung längere Zeit auf, so trübt sie sich ein wenig, weshalb es vorteilhaft ist, sich durch Lösung der Säure jedesmal einen Vorrat für den Verbrauch von ca 8—10 Tagen zu bereiten. Die kalte, die fällbaren Metalle enthaltende salzsaure Lösung wird mit $1\frac{1}{2}$ —2 ccm Lösung versetzt, hierauf bis nahezu zum Siedepunkt, aber nicht bis zum Sieden, erhitzt, vollständig erkalten gelassen. In dem vom Niederschlag getrennten Filtrate ist mit einem Tropfen Reagens zu prüfen, ob die Fällung vollständig gewesen ist.

Spezielle Angaben über das Verhalten der Metalle in salzsaurer Lösung gegen Ammoniumthioacetat.

Arsenite und Arseniate. In der Kälte weißliche Trübung, in der Wärme augenblickliche und vollständige Fällung als Arsentrisulfid.

Wismut, Kupfer, Stanni- und Stannosalze. In der Kälte teilweise Fällung, in der Wärme vollständige.

Bleisalze. Kalt dunkelroter Niederschlag (vielleicht ein Sulfochlorür), welcher bei Erwärmen sich vollständig in Schwefelblei umwandelt.

Silbersalze. Chlorsilber in heißer konz. Salzsäure gelöst, wird vollständig als Schwefelsilber gefällt. Chlor-, Brom- und Jodsilber mit Thioacetatlösung erwärmt, wandeln sich vollständig in Schwefelsilber um.

Cadmiumsalze. Schwefelcadmium ist bekanntlich in warmer Salzsäure ziemlich löslich. Während des Erwärmens mit dem Reagens in salzsaurer Lösung löst sich daher der Niederschlag auf, erscheint aber bei völliger Abkühlung wieder.

Mercurisalze. Kalt roter Niederschlag (Sulfochlorid); warm Umwandlung in schwarzes Schwefelmetall.

Platinsalze. Kalt roter Niederschlag, warm vollständige Umwandlung in Schwefelplatin.

Goldsalze. Verhalten sich genau wie Platinsalze.

Ferrisalze. Werden augenblicklich zu Ferrosalzen reduziert.

Chromsäuresalze. Werden augenblicklich zu Chromsalzen reduziert.

Aluminium-, Mangan-, Nickel-, Kobalt- und Zinksalze in saurer Lösung werden nicht verändert.

Hingegen werden die Schwefelverbindungen von Nickel, Kobalt, Mangan, Zink in ammoniakalischer Lösung sogleich niedergeschlagen, aber da die übliche Anwendung von Schwefelammonium, keine Nachteile und Unannehmlichkeiten hat (!), so sahen die Autoren keine Veranlassung, in der vierten Gruppe das Schwefelammonium durch Ammoniumthioacetat zu ersetzen.

Schiff bemerkt, daß nach Privatmitteilungen der Ersatz des H_2S durch Thioessigsäure hauptsächlich wegen der durch obiges Verfahren behobenen Schwierigkeit, dieselbe in größeren Mengen darzustellen, sich nicht einbürgern konnte. Er verweist schließlich darauf, daß sich die Thioacetatmethode mit ganz besonderem Vorteil zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Arsens bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen eignet, da die Thioessigsäure unter allen Umständen absolut arsenfrei ist und in jeder Arsenlösung nach etwa 1 Minute langem Kochen das Arsen quantitativ gefällt ist.

Die Thioacetmethode scheint trotz der von den Autoren angegebenen und nicht unerheblichen Vorteile wenig Eingang in die Laboratorien gefunden zu haben. Der Hauptgrund dürfte wohl der sein, daß die Darstellung von größerer Menge Thioessigsäure, wie sie in stark frequentierten Laboratorien notwendig sein würden, unangenehm, zumindest un bequem ist ¹⁾ und die Thioessigsäure oder ihre Salze noch immer verhältnismäßig schwer erhältlich sind; zudem ist der Geruch der Thioessigsäure ebenfalls ein unangenehmer.

c) Thiocarbonat und -carbaminatmethode nach Hager und Vogtherr. (1885 und 1898.)

Hager hatte bereits 1885 (Pharm. Centralhalle 1885, Bd. 26, S. 368 bis 459) über die analytische Anwendung von Sulfo carbonaten und sulfocarbaminsäuren Salzen eine Reihe von Untersuchungen veröffentlicht. Nach Vogtherr (Ber. d. pharm. Ges. 1898 S. 23) hatte Hager die Salze der Säuren $HS-CS-SH$ und $H_2N-CS-SH$ im Sinne gehabt, ²⁾ deren Kalium- und Ammoniumsalze er darstellte. Beide Salze geben in Salzlösungen der verschiedenen Schwermetalle Sulfide dieser Metalle. Indessen bemerkt man nach Vogtherr in beiden Fällen die Widerstandsfähigkeit der CS-Gruppe bei diesen Umsetzungen. In den meisten Fällen entstehen in neutralen Lösungen zunächst Sulfo carbonate bzw. Sulfo carbamate, welche erst beim Kochen sich unter Abscheidung von Sulfiden zersetzen. Besonders stark tritt diese Erscheinung bei den Sulfo carbaminaten hervor von denen das Bleisalz einen weißen, das Kupfersalz einen gelben, das Zinksalz einen weißen Niederschlag bildet, welche erst durch längeres Kochen zersetzt werden.

Viel leichter gestaltet sich die Umsetzung des vorhandenen Schwefels in denjenigen Verbindungen, welche den Schwefel in einer Thiogruppe SH enthält. Unter diesen Körpern scheinen nach Vogt-

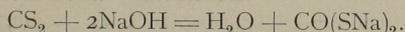
¹⁾ Siehe auch Ebler, Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 48 (1905), 61.

²⁾ Auf die nähere Charakteristik der verschiedenen schwefelhaltigen Derivate der Kohlensäure und der Carbaminsäure kann hier nicht näher eingegangen werden. (Siehe dieselben in kürzerer Fassung in den Lehrbüchern der organ. Chem. von Berntsen, sowie von Richter und Meyer-Jacobson, in eingehenderer Beschreibung in Beilsteins org. Chemie.)

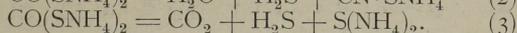
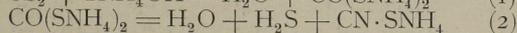
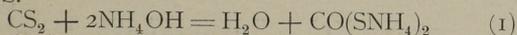
herr für analytische Zwecke besonders geeignet Dithiokohlensäure HS—CO—SH und die Thiocarbaminsäure H₂N—CO—SH.

Obzwar Klein¹⁾ eine systematische praktische Anwendung des dithiocarbaminsäuren Ammon in der qualitativen Analyse für völlig aussichtslos hält und das von Vogtherr angewandte Reagens, wie dieser selbst zugibt, neben Ammoniumdithiocarbonat noch kleine Mengen von Rhodan- und Schwefelammonium enthält, so seien die von Vogtherr mitgeteilten Versuche über das Verhalten seines Reagens gegen Metallsalzlösungen, sowie endlich der von ihm diesbezüglich angegebenen Gang der qualitativen Analyse im folgenden doch vollständig beschrieben, da Verfahren, nach welchen die Fällung und Trennung von Metallen als Sulfide mit Umgehung des Schwefelwasserstoffgases ermöglicht wird, immerhin ein Interesse für den Analytiker in der im vorliegenden behandelten Richtung besitzen werden.

Vogtherr beschreibt zunächst Darstellung und Eigenschaften des Ammoniumdithiocarbonats CO(SNH₄)₂. Schüttelt man CS₂ mit 15proz. Natronlauge, so färbt sich diese allmählich rotgelb; die Lösung enthält Natriumdithiocarbonat CO(SNa)₂:



Stellt man denselben Versuch mit Ammoniak an, so erhält man ein Gemisch verschiedener Salze. Es bilden sich neben Ammoniumdithiocarbonat CO(SNH₄)₂ noch Rhodanammonium CNS₂NH₄, Schwefelammonium S(NH₄)₂, CO₂, H₂O, H₂S.



Die Zersetzung des gebildeten Ammoniumdithiocarbonats wird vermindert, wenn man die Erhitzung vermeidet. Man verfährt so, daß man 5 Gewichtsteile Schwefkohlenstoff in einer Glasstöpselflasche mit 9 Teilen Ammoniak von 20 Proz. oder 6—7 Teile von 30 Proz. NH₃ Gehalt mischt und beide bei gewöhnlicher Temperatur so lange unter öfterem Umschütteln in Berührung läßt, als noch CS₂ aufgelöst wird. Man bemerkt dabei einen gelinden Gasdruck nach außen, welcher wahrscheinlich von entwickeltem CO₂ (s. Gleichung 3) herrührt. — Hat die Aufnahme von CS₂ ihr Ende erreicht, so ist immer noch viel freies Ammoniak vorhanden. Man neutralisiert dasselbe mit HCl oder Essigsäure so weit, daß der entstehende gelbe Niederschlag der freien Dithiokohlensäure nur noch langsam wieder gelöst wird. Schließlich verdünnt man die Flüssigkeit auf das 3—4fache Volumen mit Wasser. In dieser Form enthält das Reagens etwa 10—12 Proz. CO(SNH₄), etwa 8 Proz. NH₄Cl und kleine Mengen Rhodanammonium und Schwefelammonium.

Das Reagens bildet eine orangegelbe Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch, nur wenig an Schwefelverbindungen erinnernd. Auch bei seiner Zersetzung bemerkt man kaum den Geruch nach Schwefelwasserstoff.

Man kann nach Vogtherr tagelang damit experimentieren, ohne im geringsten durch Schwefelwasserstoffgeruch belästigt zu werden. Es ist wenigstens ebenso haltbar als Schwefelammonium und kann in einer Stärke bis zu 30 Proz. Ammoniumdithiocarbonat erhalten werden. Nur die Hände werden dadurch leicht braun gefärbt. — Es besitzt nach

¹⁾ Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. (1898), 8, 289.

Vogtherr alle Eigenschaften, die man von einem eventuell so viel gebrauchten Reagens nur irgend wünschen kann.¹⁾

Spezielle Angaben über das Verhalten des Reagens von Metallsalzlösungen gegen Ammoniumdithiocarbonat.

Alkalisalze werden weder in saurer noch in alkalischer Lösung gefällt.

Erdalkalisalze erleiden ebenfalls keine Fällung.

Magnesiumsalze werden zunächst meist schleimig gefällt; der Niederschlag, welcher wohl aus $Mg(OH)_2$ besteht, ist in Chlorammonium und Säuren leicht löslich.

Aluminiumsalze werden in saurer Lösung nicht gefällt. In alkalischer Lösung entsteht der bekannte weiße, hyaline, flockig-gelatinöse Niederschlag von $Al_2(OH)_6$, welcher in überschüssigem Reagens und in Ammoniumsalzen unlöslich ist. Säuren lösen ihn natürlich leicht.

Ferrosalze werden in saurer Lösung nicht gefällt; in alkalischer Lösung entsteht sofort ein tiefschwarzer Niederschlag, welcher an der Luft sogleich gelbbraun wird. Zu gleicher Zeit nimmt die Lösung eine mehr oder minder starke Rotfärbung an.

Ferrisalze. In stark saurer Lösung erscheint zunächst keine Fällung, wengleich sich die Flüssigkeit tiefrot färbt: in schwach saurer Lösung trifft teilweise Fällung ein, welche indessen beim Erhitzen wieder verschwindet, beim Erkalten aber wieder erscheint. In alkalischer Lösung wird ein Teil des Eisens als Ferrosulfid nebst Schwefel gefällt, ein anderer Teil bleibt als Rhodanid in Lösung.

Chromisalze werden in saurer Lösung nicht, in alkalischer Lösung dagegen vollständig gefällt; der Niederschlag besteht aus $Cr_2(OH)_6$.

Chromsaure Salze werden in saurer Lösung unter Abscheidung von Schwefel zu Chromisalzen reduziert, ohne daß Chrom gefällt wird. In alkalischen Lösungen folgt auf die Reduktion zu Chromisalzen die Fällung von Chromoxydhydrat.

Mangansalze geben in alkalischer Lösung einen gelblich fleischfarbenen Niederschlag; in saurer werden sie nicht gefällt.

Nickelsalze werden auch in schwach saurer Lösung in der Kälte braun gefällt. Beim Kochen aber löst sich der Niederschlag vollständig (Unterschied von Kobalt). Aus alkalischer Lösung wird schwarzes NiS abgeschieden, welches in 5proz. HCl unlöslich ist.

Kobaltsalze werden auch in saurer Lösung schwarz gefällt. Ist diese Lösung sehr stark sauer, so findet diese Fällung allerdings nicht statt; aus solcher Flüssigkeit sind dann indessen auch andere Metalle, wie Blei und Kupfer, nicht abscheidbar. Eine schwach angesäuerte Lösung

¹⁾ Den Gehalt an Rhodanammonium erkennt man am leichtesten auf Zusatz von Ferrichloridlösung und HCl : der zunächst auch in der Kälte entstehende schwarze Niederschlag von FeS wird durch verdünnte HCl gelöst, während die Lösung eine mehr oder minder intensive blutrote Färbung annimmt. Ein geringer Gehalt an Rhodaniden wirkt um so weniger störend, als beim Erhitzen mit dem Reagens aus Metallsalzen keine Rhodanide entstehen, sondern die Salze fast sämtlich in Sulfide verwandelt werden. Nur die Ferrisalze machen insofern eine Ausnahme, als bei ihnen selbst in der Hitze die Überführung in Sulfide eine unvollständige bleibt. Das Filtrat von Sulfidniederschlag bleibt stets dunkelrot gefärbt, wenn auch die Menge des gelösten Eisensalzes eine nur sehr geringe ist.

löst zwar beim Kochen einen Teil des Niederschlags, der größte Teil bleibt ungelöst. — Aus alkalischer Lösung wird sämtliches Kobalt als Kobaltsulfid gefällt, sowohl in der Kälte als auch beim Kochen. Bei Anwesenheit von Cyankalium im Überschuß werden Kobaltsalze durch das Reagens nicht gefällt.

Zinksalze geben in alkalischer Lösung einen weißen, flockigen Niederschlag von ZnS ; in saurer Lösung werden sie nicht verändert.

Bleisalze. Stark saure Lösungen werden nicht gefällt, auch dann nicht, wenn man die Lösungen nachträglich mit Wasser verdünnt (Unterschied von H_2S). Schwach saure Lösungen werden unter Abscheidung von schwarzem Schwefelblei vollständig gefällt. Werden saure Lösungen stark verdünnt, so werden sie durch das Reagens rotbraun gefällt; der Niederschlag geht aber beim Kochen mit Ammoniak allmählich in schwarzes PbS über. In neutralen Lösungen entsteht ein rotbrauner Niederschlag, ebenso in alkalischen; der Niederschlag wird durch wenig HCl dunkelkirschrot, aber niemals schwarz; im Überschuß von HCl löst er sich schließlich zu einer farblosen Lösung.

Kupferlösungen werden sowohl in schwach saurer, als auch aus schwach alkalischer Lösung unter Bildung von CuS gefällt. Der Niederschlag ist in überschüssiger Säure löslich. Auch ein größerer Überschuß des Reagens löst den Niederschlag und zwar in der Kälte nur zum Teil, beim Kochen dagegen vollständig (Unterschied von Schwefelammonium).

Silberlösungen geben in saurer Lösung schwarzes Ag_2S .

Mercurosalze werden in sauren Lösungen sofort schwarz gefällt

Mercurisalze verhalten sich ebenso; sie unterscheiden das Reagens von dem Schwefelwasserstoff, der sich bekanntlich nicht in basische Salze verwandelt, sie dabei weiß- und rotbraun fällt und erst bei genügendem Überschuß schwarzes HgS bildet. Auch dieser hier erhaltene Niederschlag ist HgS und verhält sich den Säuren und dem Königswasser gegenüber wie der entsprechende, durch H_2S erhaltene Niederschlag.

Cadmiumsalze. Der gelbe Niederschlag von CdS , welcher das Reagens in seiner angesäuerten Cadmiumlösung hervorbringt, ist weder in verdünnten Säuren, noch Ammoniak, noch in einem Überschuß des Reagens löslich. Er entsteht aber auch durch dasselbe Reagens in einer mit Cyankalium versetzten Lösung, d. i. also in einer Lösung von Kaliumcadmiumcyanid.

Wismutsalze werden in saurer Lösung braunschwarz gefällt.

Arsenig- und arsensaure Salze. Aus ausgesprochen saurer Lösung wird Arsen als gelbes Schwefelarsen gefällt. Der Niederschlag entsteht sofort sowohl aus Arseniten, wie Arseniaten. Im letzteren Falle findet also entweder eine sehr schnelle oder überhaupt keine Reduktion der Arsensäure zu Arsensäure statt. Der Niederschlag ist im Reagens schon in der Kälte leicht löslich und löst sich auch leicht in Ammoniak. Also auch hierin unterscheidet sich das Reagens sehr vorteilhaft von Schwefelwasserstoff.

Antimonsalze, Stanno- und Stannisalze werden aus saurer Lösung durch das Reagens als Sulfide mit denselben Farben gefällt wie durch Schwefelwasserstoff. Ein Überschuß des Reagens löst die Niederschläge erst in der Hitze.

Systematischer Gang der qualitativen Analyse.¹⁾

Man bereitet eine salzsaure Lösung des zu untersuchenden Körpers mit der gewöhnlichen Vorsicht, daß die Lösung zwar deutlich sauer sei, aber keineswegs große Mengen freier Säure enthalte.

I. In der salzsauren Lösung oder in der mit wenig Salzsäure versetzten wässerigen Lösung bleiben ungelöst oder werden gefällt: Bleisalze, Silbersalze, Mercurosalze.

Trennung nach den üblichen Methoden.

II. Man erhitzt die Lösung zum Sieden und versetzt sie so lange mit dem Reagens, als noch ein Niederschlag gebildet wird.

Es werden hierdurch gefällt:

Arsen, Kupfer, Antimon, Zinn, Wismut, Blei, Quecksilber, Cadmium, Kobalt zum Teil.

A. Den abfiltrierten und mit heißem Wasser gewaschenen Niederschlag erwärmt man mit dem Reagens und filtriert ab; das Filtrat wird mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt; man erhält im Niederschlag:

Arsen, Kupfer, Antimon, Zinn als Sulfide.

Man schüttelt den Niederschlag der Sulfide

1. mit Ammoniumcarbonat: Arsen gelöst;
2. mit kaltem Ammoniumdithiocarbonat: Kupfer gelöst;
3. unlöslicher Rückstand in heißem Ammoniumdithiocarbonat löslich: Antimon, Zinn.

Nachdem die Sulfide abermals mit Salzsäure ausgefällt sind, wird

1. Arsensulfid mit KNO_3 und Na_2CO_3 geschmolzen, die Schmelze in Wasser und Salzsäure gebracht und unter Zusatz von Zink im Marsh' Apparate geprüft. Der gewonnene Metallspiegel löst sich in Eau de Javelle: Arsen.
2. Kupfersulfid löst man in Salpetersäure, verdünnt mit Wasser. Die Lösung gibt mit Ammoniak eine tiefblaue Farbe und mit Ferrocyankalium einen kirschroten schleimigen Niederschlag: Kupfer.
3. Antimon- und Zinnsulfid schmilzt man mit NaNO_3 und Na_2CO_3 . Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen:

a) Es bleibt ungelöst: antimonsaures Natrium.

b) Es wird gelöst zinnsaures Natrium.

α) Antimonsaures Natrium wird in HCl gelöst, die Lösung mit Zink in einer Platinschale behandelt: schwarzer festhaftender Überzug am Platin: Antimon.

β) Zinnsaures Natrium wird in HCl gelöst, durch Zusatz von Zink zu Stannochlorid reduziert und das Filtrat mit HgCl_2 -Lösung versetzt, grauer Quecksilberniederschlag: Zinn.

II. B. In Ammoniumdithiocarbonat blieben unlöslich:

Die Sulfide von Wismut, Blei, Quecksilber, Cadmium und Kobalt.

1. Man kocht dieselben nach dem Auswaschen mit Wasser in Salpetersäure; es bleibt ungelöst:

a) Quecksilbersulfid. Man löst es in Königswasser und versetzt die Lösung mit Zinnchlorür: grauer Niederschlag von Hg , durch wenig HCl zu glänzender Kugel vereinbar.

b) In salpetersaurer Lösung befinden sich:

Wismut, Blei, Cadmium, Kobalt.

¹⁾ Im folgenden wörtlich wiedergegeben ohne Bemerkungen, die an manchen Stellen einzuflechten wären; auch bei Besprechungen der Untertrennungen wurde jede Kritik vermieden.

α) Man fällt die Lösung mit Ammoniak. Es fallen BiO(OH) und Pb(OH)_2 . Man löst in wenig verdünnter HNO_3 und versetzt αα) die Lösung mit viel Wasser: weißer Niederschlag daher Wismut.

ββ) das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure und Weingeist: weißer Niederschlag von PbSO_4 , daher Blei.

β) In ammoniakalischer Lösung befinden sich Kadmium und Kobalt. Man sättigt mit HCl , versetzt die neutrale Lösung mit KCN und fügt Ammoniumdithiocarbonat hinzu:

αα) Gelber Niederschlag: Cadmiumsulfid daher Cadmium.

ββ) Das Filtrat wird mit Essigsäure übersättigt konzentriert mit Kaliumnitrit in konzentrierter Lösung versetzt: nach einigen Stunden oder früher gelber Niederschlag von Kobaltdkaliumnitrit: Kobalt.

III. Die saure, von den Sulfiden abfiltrierte Lösung wird stark konzentriert, mit überschüssiger starker HNO_3 und Zinnfolie gekocht. Hierdurch wird Oxalsäure zerstört, Phosphorsäure an Zinn gebunden, Ferrosalz in Ferrisalz verwandelt. Man verdünnt mit Wasser und filtriert.

A. Das Filtrat versetzt man mit Ammoniak und kocht anhaltend:

1. Es werden gefällt: Ferrihydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Chromhydroxyd.

2. Es bleiben gelöst: Die Hydroxyde von Kobalt, Nickel, Zink, Mangan.

A. 1. Der rasch abfiltrierte Niederschlag wird ausgewaschen in Säure gelöst und mit Kalilauge gekocht.

α) Es fallen aus: Ferrihydroxyd und Chromhydroxyd. Man schmilzt den abfiltrierten und gewaschenen Niederschlag mit KNO_3 u. Na_2CO_3 .

αα) Gelbe Schmelze von Kaliumchromat, welche gelöst mit Bleiacetat einen gelben, mit Silbernitrat einen roten Niederschlag gibt: Chrom.

ββ) Brauner Rückstand von Ferrihydroxyd, welches mit HCl gelöst und mit CNSK versetzt eine blutrote Lösung gibt: Eisen.

β) Es bleibt in Lösung Aluminiumhydroxyd. Man übersättigt die alkalische Lösung mit HCl und kocht mit Ammoniak; es fällt Aluminiumhydroxyd als weißer durchscheinender gelatinöser Niederschlag: Aluminium.

A. 2. Das ammoniakalische Filtrat wird in der Kälte mit Ammoniumdithiocarbonat versetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht: es fallen Kobalt und Nickel schwarz, Mangan und Zink weißlich. — Der Niederschlag wird mit HCl von 5 Proz. Gehalt (1 off. Ac. hydrochl. + 4 Aqu.) erwärmt.

a) Es bleiben ungelöst Kobalt und Nickel.

b) Es werden gelöst Zink und Mangan.

a) Die ungelösten schwarzen Sulfide von Kobalt und Nickel löst man in Königswasser und teilt die Lösung in zwei Teile.

α) Teil 1 wird mit Natronlauge übersättigt und mit Chlorwasser, Bromwasser oder Natriumhypochloritlösung geschüttelt. Dunkelbrauner Niederschlag von NiO : Nickel.

β) Teil 2 wird konzentriert, mit Natronlauge übersättigt, mit Essigsäure im Überschuß und mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumnitrit versetzt: Gelber Niederschlag von Kobaltdkaliumnitrat: Kobalt.

- b) Die abfiltrierte saure Lösung wird mit Kalilauge versetzt:
- a) Es fällt Manganhydroxyd; eine Probe des Niederschlages wird mit Mennige gemischt und im Reagenzglas mit viel off. HNO_3 ¹⁾ gekocht: rotviolette Färbung von Übermangansäure (HMnO_4): Mangan.
 - β) Das Filtrat, welches Zink in Lösung enthält, gibt mit einigen Tropfen Ammoniumdithiocarbonat einen weißen scheinbar gelben milchigen Niederschlag von Schwefelzink; eine Probe des letzteren mit Soda vor dem Lötrohr, mit Kobaltnitratlösung befeuchtet, eine grüne Schmelze (Rinmanns Grün): Zink.

IV. Die durch Ammoniumdithiocarbonat gefällte ammoniakalische Lösung kann sofort mit Ammoniumcarbonat versetzt werden; es fallen beim Kochen die Carbonate von

Barium, Strontium, Calcium.

Die Carbonate löst man nach dem Auswaschen mit Wasser mit wenig Salzsäure, dampft ein und kocht den trockenen Rückstand mit absolutem Alkohol:

1. Es bleibt ungelöst: Bariumchlorid; dasselbe, in Wasser gelöst, färbt die Flamme grün, wird durch K_2CrO_4 gelb durch verdünnte H_2SO_4 und Strontiumsulfatlösung weiß gefällt: Barium.
2. Die eine Hälfte des Filtrats zur Trockene verdampft, der Rückstand, in Wasser gelöst, gibt mit Gipswasser einen weißen Niederschlag und am Platindraht eine purpurrote Flamme: Strontium.
3. Die andere Hälfte des Filtrats gibt mit wenig Ammoniak und viel Essigsäure versetzt auf Zusatz von Ammoniumoxalat einen weißen kristallinen Niederschlag von Calciumoxalat: Calcium.

V. Das ammoniakalische Filtrat von IV enthält noch

Magnesium, Lithium, Kalium, Natrium.

Man dampft die Flüssigkeit ein und prüft eine Probe der mit HCl übersättigten Flüssigkeit an der Flamme.

1. Flamme leuchtend goldgelb: Natrium.
2. Flamme hochrot: Lithium.
3. Eine zweite Probe wird zur Trockene verdampft und bis zur Verflüchtigung der gesamten Ammoniumsalze geglüht. Man löst in sehr wenig Wasser, filtriert einige Tropfen ab und bringt auf einen Objektträger getrennt
 1. einen Tropfen dieser Lösung;
 2. einen Tropfen Platinchloridlösung;
 3. ein Gemisch aus einem Tropfen dieser Lösung und einem Tropfen Platinchlorid. Entstehen in diesem Gemisch sofort kleine prismatische Kristalle von Kaliumplatinchlorid, die man unter der Lupe oder bei schwacher Vergrößerung unter dem Mikroskop auch gegen dunklen Untergrund als gelbe Trübung erkennt, so weist dies auf: Kalium.
4. Die etwas konzentrierte übrige Flüssigkeit wird ohne weiteres mit Natriumphosphat versetzt und auf Magnesium geprüft.

Nach Vogtherr erscheint das Ammoniumdithiocarbonat tatsächlich geeignet, den Schwefelwasserstoff und das Schwefelammonium, wenn nicht in allen, so doch in sehr vielen Fällen zu ersetzen.

¹⁾ Entsprechend den Angaben der Original-Abhandlung.

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.

1. Es ist kein Schwefelwasserstoffapparat notwendig.
2. Es wird kein Schwefelammon angewandt; die Atmosphäre im Arbeitssaal ist daher reiner als bei Anwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammon.¹⁾
3. Die Arbeiten können fast alle auf dem Arbeitsplatze ausgeführt werden, nur das Abdampfen von Lösungen geschieht unter dem Abzuge.
4. Die Ausführung einer qualitativen chemischen Analyse läßt sich in kürzerer Zeit vornehmen als nach dem sonst üblichen Verfahren.
5. Die Anwesenheit organischer Substanzen, wie Wein-, Zitronen-, Oxalsäure, Zucker, Glycerin u. a. stört nicht, da dieselben die Fällung von Metallen als Sulfide nicht beeinträchtigen und gleich anfangs in die sulfalkalische Lösung übergehen und so entfernt werden; nur die Prüfung auf Aluminium erleidet eine kleine Abänderung.
6. Die Prüfung auf Wolfram, Molybdän und Vanadin macht keine Schwierigkeiten, während beim Schwefelwasserstoffverfahren Wolfram und Vanadin überhaupt nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.
7. Die Änderung, welche dieser Gang bezüglich der Gruppeneinteilung erfährt, ist unwesentlich.

Der Gang soll nach Vortmann den Anfänger bei der Aufsuchung der häufiger vorkommenden Elemente (Ionen) in Gemengen im wesentlichen leiten; hat der Anfänger auf diese Weise arbeiten gelernt, so wird er imstande sein, in besonderen Fällen den allgemeinen Gang abzuändern und zu ergänzen.

Bei qualitativen Analysen kann man, wie Vortmann mit Recht hervorhebt, nicht blind nach einer bestimmten Vorschrift arbeiten, sondern man muß stets alle Vorgänge genau beobachten und kombinieren und man muß häufig vom normalen Gange in geringem Maße abweichen.

Systematischer Gang der qualitativen Analyse.

Die salpetersaure oder salzsaure durch Erwärmen mit Kaliumchlorat oder durch Zusatz von Bromwasser oxydierte²⁾ Lösung versetzt man mit festem Natriumcarbonat, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt,³⁾ macht mit einigen Kubikzentimetern Natronlauge stark alkalisch und erwärmt. Man prüft die Dämpfe mit feuchtem rotem Lackmuspapier sowie durch den Geruch auf Ammoniak.⁴⁾

Man setzt nun eine Lösung von Natriumsulfid (Dichte 1,07, frei von Sulfaten) im Überschuß zu und erwärmt einige Minuten ohne bis zum Kochen zu erhitzen und filtriert sodann ab.

¹⁾ Trotzdem das von Vortmann geleitete analytische Laboratorium an der technischen Hochschule in Wien 120 Arbeitspläne besitzt und durchschnittlich 60—70 Praktikanten mit qualitativen Analysen beschäftigt waren, merkte man im Hause die Existenz des Laboratoriums fast gar nicht und niemals wurden von seiten anderer im Hause untergebrachter Lehrkanzeln Klagen laut.

²⁾ Die Oxydation ist notwendig, um Arsen, Antimon und Zinn in die höchsten Oxydationsstufen überzuführen, da sonst bei Zusatz von Chlorammonium zur sulfalkalischen Lösung Arsen und Antimon als Trisulfide ausfallen können. Auch das Quecksilber muß vollkommen als Oxydsalz zugegen sein.

³⁾ Nach persönlichen Mitteilungen der Herrn Prof. Dr. Vortmann ist damit ein Überschuß von kohlensaurem Natrium gemeint, wodurch die alkalischen Erden als Carbonate gefällt werden.

⁴⁾ Ist Ammoniak zugegen, so ist es gut, dasselbe durch Kochen der mit Natriumcarbonat und etwas Natronlauge alkalisch gemachten Flüssigkeit zum größten Teil zu verjagen.

Ist das Filtrat braun gefärbt, so ist Nickel zugegen.

Den auf dem Filter verbleibenden Niederschlag wäscht man mit verdünnter Schwefelnatriumlösung aus; ist Nickel zugegen, so setzt man der Schwefelnatriumlösung noch Natriumsulfid hinzu, wodurch es möglich wird, das Nickelsulfid vollständig in das Filtrat überzuführen. Die Waschflüssigkeit lasse man nicht zum Hauptfiltrat fließen.¹⁾

I. Niederschlag Der in Schwefelnatrium unlösliche Niederschlag I wird mit stark verdünnter Salzsäure (1:20), die mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist,²⁾ in der Kälte übergossen.

a) In Lösung gehen:

Ur, Cr, Fe, Mn, Zn, Ca, Ba, Sr, Mg, eventuell PO_4 , Ni und Spuren von Co.

War die Säure nicht mit H_2S gesättigt, so kann auch etwas Cd in Lösung gehen.

(Untersuchung der Lösung siehe unter A S. 31.)

b) Unlöslich bleiben die Sulfide von:

Cu, Bi, Ag, Cd, Pb, Co, Ni, Spuren Hg, eventuell Spuren von Cr_2O_3 .

(Untersuchung des Niederschlages siehe unter B S. 32.)

II. Filtrat. Das Filtrat kann enthalten:

Hg, As, Sb, Sn, Al, und, wenn braun auch: Ni, ferner von weniger häufigen Elementen Mo, Wo, V, Au, Pt.

Das Filtrat ist bisweilen durch Spuren von Eisen grün gefärbt, das FeS scheidet sich beim Erwärmen nach verdünnter Flüssigkeit leicht ab.

Man versetzt das Filtrat mit festem Salmiak, von dem man bei Anwesenheit von Nickel mehr nimmt als sonst und erwärmt gelinde.³⁾

¹⁾ Bei Anwesenheit von Nickel ist das sulfoalkalische Filtrat nicht immer braun; sind Eisen, Zink, Uran usw. zugegen, so ist das Filtrat auch bei einem großen Überschuß von Natriumsulfid nur gelblich gefärbt, während, wenn nur Nickel oder Nickel und Kobalt vorhanden sind, das Filtrat kaffeebraun gefärbt ist. Was die Menge der anzuwendenden Natriumsulfidlösung anbetrifft, so nehme man bei einem Volumen der Lösung von etwa 50 cm^3 (von 1 bis 2 g ursprünglicher Substanz herrührend) auch etwa dasselbe Volumen Natriumsulfidlösung.

²⁾ Man trägt in 100 cm^3 der verdünnten Salzsäure (1:20) 10 cm^3 der Natriumsulfidlösung ein, indem man letztere mittels einer Pipette am Boden des Gefäßes langsam einfließen läßt. Man läßt die Säure etwa 5 Minuten mit dem Niederschlag in Berührung. Man kann auch stärkere Säure (1:10) anwenden, doch ist dann zu befürchten, daß Sulfide des Bleies, Kobalts, Nickels und Cadmiums in erheblicher Menge in Lösung gehen.

Man kann auch so verfahren, daß man den Niederschlag mit etwa 50 bis 80 cm^3 einer 8proz. Essigsäure, welcher man etwa 3 g Natriumacetat und 10 cm^3 Natriumsulfidlösung zugesetzt hat auf dem Wasserbade einige Minuten erwärmt und dann filtriert.

a) Das Filtrat enthält Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Mangan und Chrom, eventuell Spuren von Eisen. War Phosphorsäure zugegen, so ist diese ganz oder teilweise auch in diesem Filtrat vorhanden. Zur Auffindung dieses Körpers verfährt man wie A (Seite 31) angegeben.

b) Der in Essigsäure unlösliche Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure (5 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure auf 100 cm^3 verdünnt und mit 10 cm^3 Natriumsulfidlösung versetzt) etwa 5 Minuten in der Kälte digeriert und dann filtriert: das Filtrat enthält Uran (Phosphorsäure), Chrom, Eisen, Zink, wenig Kobalt, Reste von Mangan; der in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Rückstand enthält Kobalt, Nickel, Cadmium, Kupfer, Wismut, Blei, Silber.

Filtrat und Niederschlag werden wie in A (Seite 31) beziehungsweise B (Seite 32) weiter untersucht.

³⁾ Ist das Filtrat durch Nickelsulfid stark braun gefärbt und wird es auf Zusatz von Chlorammonium nicht wesentlich heller, so setze man etwas frisch gefälltes Zinksulfid (durch Fällung einer ammoniakalischen Zinksulfatlösung mit Natriumsulfid erhalten) zu und berücksichtige später bei der Prüfung auf Aluminium (C Seite 33) die Anwesenheit des Zinks. Das in Lösung befindliche beziehungsweise kolloidale Nickelsulfid wird durch das Zinksulfid niedergeschlagen.

a) Ein Niederschlag kann enthalten: HgS , NiS , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Spuren von FeS . (Siehe C S. 33.)

b) Das Filtrat von a) kann enthalten: Sb , As , Sn und die weniger häufigen Elemente. (Siehe D S. 33.)

A. Untersuchung der Lösung Ia. Man verjagt den Schwefelwasserstoff durch Kochen, läßt erkalten, setzt einen Überschuß von festem Natriumcarbonat, dann Brom zu und erwärmt.

In Lösung gehen: Cr , Ur (Mn).

Ist die Lösung gelb gefärbt, so deutet die sauf Anwesenheit von Chrom .

Bei Anwesenheit von Mangan erhält man oft eine rote Lösung von Permanganat; man setzt einige Tropfen von Alkohol zu und erwärmt, wodurch das Permanganat zerstört wird und das Mangan als MnO_2 sich abscheidet.

Zur Prüfung auf Chrom säuert man die Lösung mit Essigsäure an und prüft mit Bleiacetat.

Zur Prüfung auf Uran säuert man die Lösung mit Essigsäure an und prüft mit Ferrocyankalium.

Oder man säuert mit Salzsäure an, kocht auf zur Versagung der Kohlensäure und fällt das Uran mit Ammoniak, filtriert vom Uranat ab und prüft das Filtrat auf Chrom durch Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Bleiacetat.

Ungelöst bleiben: Mn , Fe , Zn , Ba , Sr , Ca , Mg , PO_4 .

Man löst eine Probe des Niederschlages in Salpetersäure und prüft mit Ammonmolybdat auf Phosphorsäure.¹⁾

Den ganzen Rest des Niederschlages löst man in möglichst wenig verdünnter Salzsäure.

Bei Anwesenheit von Phosphorsäure prüft man eine Probe der Lösung mit Ferrocyankalium auf Eisen und gleichgültig, ob solches vorhanden ist oder nicht, setzt man der Lösung Eisenchlorid zu (bis eine Probe der Flüssigkeit, mit einem Tropfen Ammoniak versetzt, einen braunen Niederschlag gibt), neutralisiert nahezu mit Natriumcarbonat, setzt einige Gramm Natriumacetat zu, verdünnt mit Wasser und erhitzt einige Minuten zum Kochen. Die Phosphorsäure wird hierbei mit dem basischen Eisenacetat ausgefällt.²⁾

Bei Abwesenheit von Phosphorsäure neutralisiert man die Lösung mit Natriumcarbonat, setzt Natriumacetat hinzu und kocht, wodurch das Eisen als basisches Acetat gefällt wird. Man filtriert ab, setzt zum Filtrat Bromwasser dann Ammoniak und erwärmt; ein brauner Niederschlag zeigt Mangan an. Das Filtrat fällt man mit Ammoniumcarbonat.

a) Niederschlag = Barium, Strontium, Calcium als Carbonate.

b) Filtrat = Zink, Magnesia (Co , Ni = Spuren).

a) Den Niederschlag löst man in Essigsäure und prüft mit Kaliumbichromat auf Baryum: Das Filtrat von Baryumchromat macht man mit Ammoniak alkalisch und erhitzt zum Kochen. Ein Niederschlag zeigt Strontium an. Oder: die essigsäure Lösung

¹⁾ Enthält die Probe Arsen, so ist der durch Ammonmolybdat erzeugte Niederschlag noch weiter zu untersuchen, da Verbindungen der alkalischen Erden mit Arsensäure möglicherweise durch Natriumcarbonat und Natriumsulfid nicht vollständig zerlegt worden sein könnten.

²⁾ Die Ausscheidung der Phosphorsäure kann auch durch Zinn aus salpetersaurer Lösung geschehen.

des Niederschlages prüft man mit Kieselfluorwasserstoffsäure auf Barium. Das Filtrat von Kieselfluorbarium prüft man mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol auf Strontium und das Filtrat von SrSO_4 mit Ammonoxalat auf Calcium (eventuell setzt man erst Natriumacetat, dann Ammonoxalat zu).

β) Das Filtrat versetzt man mit Schwefelnatrium; ein Niederschlag zeigt die Anwesenheit von Zink an¹⁾; es wird abfiltriert und das Filtrat mit Natriumphosphat auf Magnesium geprüft.

Die Trennung des Eisens und Mangans von den alkalischen Erden und vom Zink kann bei Abwesenheit von Phosphorsäure auch auf folgende Weise vorgenommen werden:

A. Man setzt der Lösung Brom, dann Ammoniak zu und erwärmt:

a) Niederschlag braun, enthält Eisenoxyd und Mangansuperoxyd;

b) Lösung enthält Zink, Ba, Sr, Ca, Mg.

B. Oder man fällt mit NH_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, das Fe, Mn, Zn, und trennt durch Filtration vom Ba, Sr, Ca, Mg.

Der Niederschlag von FeS , MnS , ZnS , wird nach dem Auswaschen mit Essigsäure und Natriumacetat erwärmt; die Lösung enthält das Mangan, der Rückstand wird in Salzsäure gelöst, gekocht, mit etwas Bromwasser oxydiert und das Eisen vom Zink durch Fällung mit Ammoniak oder Natronlauge getrennt.

B. Untersuchung des Niederschlages von Ib. Man kocht den Niederschlag mit Salpetersäure, verdünnt mit wenig Wasser und filtriert:

a) Das Ungelöste kann außer Schwefel eventuell noch enthalten: geringe Mengen Quecksilbersulfid oder weißes Doppelsalz ($2\text{HgS} \cdot \text{HgN}_2\text{O}_6$), Bleisulfat, eventuell Silbersulfid.

Man digeriert ihn mit Ammonacetat, filtriert und prüft das Filtrat mit Kaliumbichromat auf Blei, den Rest erwärmt man mit wenig Königswasser, verdünnt mit Wasser und filtriert; das Filtrat wird mit Zinnchlorür auf Quecksilber geprüft.

Den unlöslichen Rückstand prüft man auf trockenem Wege auf Silber (oder man digeriert ihn mit Ammoniak und prüft die Lösung auf Chlorsilber).

b) Die Lösung prüft man mit Salzsäure auf Silber. Das Filtrat vom Chlorsilber dampft man mit Schwefelsäure ein, nimmt den Rückstand in Wasser auf und filtriert; unlöslich bleibt Bleisulfat.

Im Filtrate fällt man mit Ammoniak im Überschuß das Wismut aus;

¹⁾ Bei Anwesenheit von Kobalt, Nickel, Cadmium können diese Metalle ebenfalls im Niederschlag enthalten sein. Man untersucht denselben folgendermaßen: Der Niederschlag wird nach dem Filtrieren und Auswaschen in Salpetersäure gelöst. Man fällt diese Lösung mit Natronlauge und wenig Bromwasser in gelinder Wärme und filtriert ab: Die alkalische Lösung prüft man mit Natriumsulfid auf Zink; den Niederschlag löst man in wenig Salzsäure auf. Zur Nachweisung des Cadmiums neben Kobalt und Nickel benutzt man eine der folgenden Reaktionen:

a) Man übersättigt die Lösung mit Ammoniak, setzt Cyankalium zu und prüft mit Natriumsulfidlösung: ein gelber Niederschlag zeigt Cadmium an.

b) Man setzt Kaliumnatriumtartrat zu der Lösung, macht sie mit Natronlauge stark alkalisch und kocht: bei Anwesenheit von Cadmium entsteht ein weißer Niederschlag von Cadmiumhydroxyd.

c) Bei Anwesenheit von Nickel und Abwesenheit von Kobalt setze man Kaliumnatriumtartrat, dann Natronlauge zu der Lösung und prüfe mit Natriumsulfid, durch welches bloß das Cadmium gefällt wird.

die Anwesenheit von Kupfer gibt sich durch die blaue Färbung der ammoniakalischen Lösung zu erkennen. Man fällt durch wenig Schwefelnatrium das Cu, Cd, Co, als Sulfide, filtriert ab und kocht den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure — die Lösung enthält das Cadmium, den in Schwefelsäure unlöslichen Niederschlag löst man in Salpetersäure, fällt das Kupfer durch Rhodankalium (oder Jodkalium) und schwefliger Säure (oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) aus, filtriert ab und fällt das Kobalt mit NaOH und Br als Oxyd. (Der Niederschlag kann auch Nickeloxyd enthalten; man prüft ihn mit der Boraxperle auf Kobalt.)

C. Untersuchung des Niederschlages aus IIa. Man erwärmt den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure und filtriert die Lösung ab:

a) Das Filtrat prüft man mit Ammoniak auf Aluminium (weißer Niederschlag).

b) Das Ungelöste kocht man mit verdünnter Salpetersäure und untersucht die Lösung mit Natronlauge und Br auf Nickel, den Rückstand auf trockenem Wege auf Quecksilber (oder man löst den Rückstand in wenig Königswasser auf und prüft die Lösung mit Zinnchlorür auf Quecksilber).

D. Untersuchung der Lösung IIb. Man säuert die Lösung mit verdünnter Salzsäure an und filtriert,¹⁾ falls ein gefärbter flockiger Niederschlag entsteht, von diesem ab (Vorprobe mit einem Teil der Lösung!)²⁾

Der Niederschlag wird mit Salzsäure (1:1) gekocht und die Lösung filtriert.

Antimon- und Zinnsulfid lösen sich hierbei auf, während Arsensulfid (Wolfram-, Molybdän-, Vanadin-, Platin-, Goldsulfid) ungelöst bleibt.

a) Das Filtrat versetzt man mit Eisendraht und erwärmt: bei Anwesenheit von Antimon entsteht ein schwarzer pulveriger Niederschlag, während das in der Lösung enthaltene Zinnchlorid in Zinnchlorür übergeführt wird. Man filtriert ab, prüft das Filtrat mit wenig Quecksilberchloridlösung auf Zinn (weißer bald grau werdender Niederschlag), den schwarzen pulverigen Niederschlag aber löst man in einer Mischung von verdünnter Salpetersäure und Weinsäure und prüft die Lösung mit Schwefelnatrium auf Antimon (orangeroter flockiger Niederschlag).

d) Den in Salzsäure unlöslichen Niederschlag wäscht man mit Ammoniumcarbonat, kocht ihn mit Salpetersäure und dampft die Lösung im Wasserbade zur Trockene ein; den Verdampfungsrückstand löst man in wenig Wasser, filtriert und übersättigt die Lösung mit Ammoniak, setzt eine mit Chlorammonium und Ammoniak versetzte Magnesiumchloridlösung (Magnesiamixtur) hinzu und schüttelt: bei Anwesenheit von Arsen entsteht ein weißer kristallinischer Niederschlag. Wird dieser Niederschlag auf einem Filter gesammelt und nach dem Auswaschen mit wenig Wasser, mit einer neutralen Silbernitratlösung tropfenweise übergossen,

¹⁾ Bei Anwesenheit von Vanadin ist das Filtrat stets bläulich gefärbt, bei Anwesenheit von Molybdän oft bräunlich.

²⁾ Enthält der zu untersuchende Körper organische Substanzen, durch welche die Fällung des Aluminiums durch Ammoniak verhindert wird, so ist das saure Filtrat noch auf Aluminium zu prüfen; man übersättigt es mit Ammoniak, säuert dann mit Essigsäure an und versetzt mit Natriumphosphatlösung: ein flockiger weißer Niederschlag (Aluminiumphosphat) zeigt die Anwesenheit des Aluminiums an.

Tabellarische Übersicht zum Analysengang

nach der Natriumsulfidmethode von Vortmann.

Lösung der Analysenprobe (mit KClO_3 oder Br oxydiert) im Überschuß) mit festem Na_2CO_3 versetzt, mit Natronlauge (stark alkalisch gemacht) und Na_2S im Überschuß zugesetzt, einige Minuten erwärmt und abfiltriert. (Niederschlag = N und Filtrat = F)

a) Untersuchung des Niederschlages N_1 .

N_1 kann enthalten:

Cu, Bi, Ag, Cd, Pb, Co, Ni, Spuren von Hg (eventuell von Cr_2O_3)
 Ur, Cr, Fe, Mn, Zn, Ca, Ba, Sr, Mg, eventuell PO_4 wird mit stark verdünnter (1:20) (mit H_2S) gesättigter Salzsäure übergossen.

N_2

die Sulfide Cu, Bi, Ag, Cd, Pb, Co, Ni, Spuren von Hg (eventuell von Cr_2O_3).

mit Salpetersäure gekocht, mit wenig Wasser verdünnt und filtriert.

N_3

S, etwas HgS oder weißes 2HgS , $\text{Hg}_2\text{N}_2\text{O}_6$, PbSO_4 , ev. Silbersulfid mit Ammonacetat digeriert, das Filtrat mit $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ auf Pb geprüft, den Rest von N_3 mit etwas Königswasser gelöst, verdünnt und mit SnCl_2 auf Hg geprüft, den unlöslichen Rückstand auf trockenem Wege an Ag geprüft oder in ammoniakalischem Auszuge auf Chlorsilber.

F_3

Lösung mit HCl auf Ag geprüft, AgCl von abfiltriert, mit H_2SO_4 eingedampft und filtriert: ungelöst PbSO_4 im Filtrat mit NH_3 im Überschuß des Bi gefällt, das ev. blaue Filtrat mit wenig NaOH versetzt, wobei ausfallen Sulfide von Cu, Cd, Co, diese nach dem Abfiltrieren mit verdünnter H_2SO_4 gekocht, in Lösung geht Cd, das ungelöste in Salpetersäure gelöst, Cu durch Rhodankalium und SO_2 (oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$) gefällt, im Filtrat Co, event. noch etwas Ni, mit Bromwasser gefällt, Niederschlag in der Boraxperle geprüft.

F_2

Ur, Cr, Fe, Mn, Zn, Ca, Ba, Sr, Mg, event. PO_4 , Ni und Spuren von Co (ev. Cd)

H_2S durch Kochen verjagen, dann einen Überschuß von festem Natriumcarbonat zusetzen, dann Bromwasser und Erwärmen. Dann filtrieren

N_4

Mn (teilweise), dann Fe, Zn, Ba, Sr, Ca, Mg, PO_4 . Zunächst wird auf PO_4 in salpetersaurer Lösung eines Teiles des Niederschlages mit Ammoniumbromid geprüft. Der ganze Rest des Niederschlages in wenig verdünnter Salzsäure gelöst. Nach Prüfen der Lösung mit Ferroryankalium auf Eisen (blauer Niederschlag) wird Eisenchlorid zugefügt, mit Na_2CO_3 neutralisiert, Natriumacetat zugesetzt, verdünnt und gekocht. Dadurch wird PO_4 mit dem sich abscheidenden basischen Eisenacetat ausgefällt. War PO_4 nicht da, mit Na_2CO_3 neutralisiert, gekocht und vom ausfallenden basischen Eisenacetat abfiltriert in Filtrate. Von diesem wird mit Bromwasser und Ammoniak MnO_2 abgeschieden und im Filtrat von diesem mit Ammoniumcarbonat unter Erwärmen gefällt.

N_5

Carbonate von Ba, Sr, Ca, werden in Essigsäure gelöst, mit Kieselflußsäure versetzt; Abscheidung von Kieselfluorbarium, im Filtrat von diesem mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol SrSO_4 abgeschieden, und im Filtrat von SrSO_4 nach Zusatz von Natriumacetat und Ammonoxalat, Calciumoxalat gefällt.

F_4

Ur, (Mn). War Mn da, so entsteht eine rote Lösung von Permanganat, welche durch Erwärmen mit einigen Tropfen Alkohol zerstört und MnO_2 abfiltriert wird. Im Filtrat prüft man auf Chrom durch Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Bleiacetat (Abscheiden von gelbem Bleichromat). In derselben Lösung prüft man auf Uran durch Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Ferroryankalium (robbraune Fällung oder wenigstens Färbung). Oder dieselbe Lösung mit Salzsäure angesäuert, CO_2 weggekocht und Uran mit Ammoniak gefällt, im Filtrat auf Chrom mit Ansäuern von Essigsäure auf Bleiacetat geprüft.

F_5

Zn, Mg (Spuren von Co, Ni), wird mit Schwefelammonium versetzt, Abscheidung von Zinksulfid. Im Filtrat von diesem wird mit Natriumphosphat auf Mg geprüft.

Fortsetzung zur Tabellarischen Übersicht des Analyseanges nach der Natriumsulfidmethode von Vortmann.

b) Untersuchung des Filtrates F_1 .

F_1 kann enthalten:

Hg, As, Sb, Sn, Al und, wenn braun auch Ni, ferner von weniger häufigen Elementen: Mo, Wo, V, Au, Pt (ist bisweilen durch Spuren von Fe grün gefärbt, das sich als FeS beim Erwärmen und Verdünnen der Flüssigkeit abscheidet.) Mit festem Salmiak versetzt (bei Anwesenheit von Ni mehr) und erwärmt.

N_6

HgS, NiS, Al(OH)₃ Spuren von FeS mit verdünnter Salzsäure erwärmt und abfiltriert.

N_7

Das ungelöste mit heißer verdünnter NO_3H gelöst, die Lösung mit Bromwasser und Natronlauge auf Ni geprüft, den Rückstand in wenig Königswasser gelöst und mit SnCl_2 auf Hg geprüft.

F_7

Lösung mit NH_3 auf Tonerde geprüft.

F_6

Sb, As, Sn und die weniger häufigen Elemente, mit verdünnter kann enthalten säuert und filtriert.

N_7

Ungelöst bleiben Arsensulfid (Wolfram-, Molybdän-, Vanadin-, Platin- und Goldsulfid) werden nach dem Auswaschen durch Kochen mit Salpetersäure gelöst und die Lösung eingedampft. Rückstand in wenig Wasser gelöst, filtriert, mit Ammoniak, Salmiak und Chlor-magnesium versetzt, gibt bei Anwesenheit von Arsen weißem, kristallinischen Niederschlag (auf die Bildung von rotbraun), arsensaures Silber zu prüfen.

F_8

das Sb und Sn enthalten kann, wird mit Eisendrat versetzt und erwärmt; Sb gibt einen schwarzen, pulverigen Niederschlag, der abfiltriert wird. Im Filtrat, das SnCl_2 enthalten kann, wird mit wenig HgCl_2 -Lösung geprüft; bei Anwesenheit von Sn entsteht ein anfangs weiß, dann grauer Niederschlag. Den obigen Sb-Niederschlag löst man in etwas NO_3H (verdünnt) und Weinsäure und prüft mit etwas Na_2S -Lösung auf orangefarbenes Schwefelantimon.

so färbt er sich durch Bildung von arsensaurem Silber rotbraun. (Siehe Tab. S. 34 u. 35.)

Hinsichtlich der Auffindung der Basen in einer sauren Lösung möchte ich jedoch den von Vortmann angegebenen Gang auf Seite 16 seiner Schrift in folgendem abändern. Es würde sich doch empfehlen, die erste Fällung der Chloride mit Salzsäure beizubehalten und das Chlorsilber und Quecksilberchlorür nebst einem Teile des Bleies abzuschneiden, wenn auch das Blei später noch einmal auftritt; denn das wiederholte Auftreten eines Körpers kommt auch bei dem Vortmannschen Gange auch noch ein anderes Mal vor, und zudem haben selbst die Autoren der gebräuchlichsten analytischen Lehrbücher, welchen das Schwefelwasserstoffsystem zugrunde gelegt ist, diese Fällung der Chloride beibehalten. Zum Nachweis sehr kleiner Silbermengen, welche sich sonst nach dem Ansäuern der betreffenden ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure nur durch eine stärkere Opalisierung zu erkennen geben, kann man die ammoniakalische Lösung mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Kalilauge und einigen Tropfen Glycerin erhitzen. Selbst bei sehr geringen Mengen tritt dabei noch eine ganz deutliche Ausscheidung von grau-schwarzem Silber ein.¹⁾

Die häufige Anwendung des Bromwassers, wie sie in dem Vortmannschen Gange vorgeschrieben ist, ist in der Hand des Anfängers nicht von Vorteil. Das Bromwasser²⁾ läßt sich in vielen Fällen durch Wasserstoffsperoxyd ersetzen. Das Wasserstoffsperoxyd oxydiert bei Gegenwart von Alkalihydroxyd Chromoxyd zu Chromat, Mangan auch in ammoniakalischer Lösung, zu Mangansperoxyd, Kobalt zu Kobaltoxyd (oder einem intermediären Oxyd) in saurer Lösung Eisenoxydul rasch zu Eisenoxyd. Man bringt durch den Wasserstoffsperoxyd keine weiteren Körper in die Flüssigkeit und der Überschuß derselben läßt sich viel leichter entfernen.³⁾ Besonders vorteilhaft erweist sich die Anwendung des Wasserstoffsperoxyds bei der Prüfung auf Arsen. Zu diesem Zweck läßt Vortmann den in Salzsäure unlöslichen Sulfidniederschlag nach dem Auswaschen mit Salpetersäure kochen und die Lösung zur Trockene eindampfen, in den gelösten Verdampfungsrückstand fällt er auf bekannte Weise arsensaures Ammonium-Magnesium heraus. Statt dessen ist es jedoch viel bequemer, den Arsensulfidniederschlag mit wenig Ammoniak zu extrahieren und die ammoniakalische Lösung des Arsensulfids mit Wasserstoffsperoxyd unter Erwärmen bis zum Kochen etwas einzudampfen. In derselben Weise kann dann nach dem Abkühlen das arsensaure Ammonmagnesium gefällt werden.

¹⁾ Siehe Ed. Donath, Trennung des Silbers, insbesondere von Blei, Monatshefte Chem. 1880, S. 733.

²⁾ Zur Oxydation in alkalischen Lösungen mit Bromwasser könnte wohl auch vorteilhafter das leicht herzustellende unterchlorigsaure Natron verwendet werden.

³⁾ Siehe über die Anwendung von Wasserstoffsperoxyd in der analytischen Chemie die umfassende Arbeit von A. Claßen u. O. Bauer in Ber. d. chem. Ges., Berlin 1883, S. 1061, sowie eine Mitteilung hierüber von mir in der Chem. Zeitg. 1891, S. 1085. Auf weitere sehr bequeme und gute qualitative Trennungen mittels Wasserstoffsperoxyds will ich hier gar nicht näher eingehen. Es sei nur an die von Jannasch und seinen Mitarbeitern angegebene Trennung mit Wasserstoffsperoxyd erinnert, aber auch zu qualitativen Trennungen eignet sich mitunter Wasserstoffsperoxyd sehr gut, wie z. B. zur Trennung des Zinks von Mangan in der ammoniakalischen Lösung.