

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 Strontium<sup>1)</sup> 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.)

<sup>1)</sup> 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 salzsaure 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.<sup>1)</sup>

(1894.)

Fügt man zu einer salzsauren Lösung der Metalle der zweiten Gruppe <sup>2)</sup> 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

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

<sup>2)</sup> Durch Schwefelwasserstoff fällbar.