

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 <sup>1)</sup> 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, <sup>2)</sup> 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-

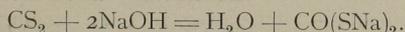
<sup>1)</sup> Siehe auch Ebler, Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 48 (1905), 61.

<sup>2)</sup> 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.)

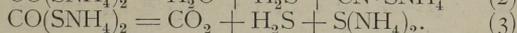
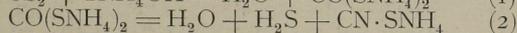
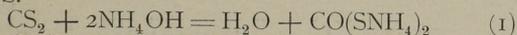
herr für analytische Zwecke besonders geeignet Dithiokohlensäure HS—CO—SH und die Thiocarbaminsäure H<sub>2</sub>N—CO—SH.

Obzwar Klein<sup>1)</sup> 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(SNH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Schüttelt man CS<sub>2</sub> mit 15proz. Natronlauge, so färbt sich diese allmählich rotgelb; die Lösung enthält Natriumdithiocarbonat CO(SNa)<sub>2</sub>:



Stellt man denselben Versuch mit Ammoniak an, so erhält man ein Gemisch verschiedener Salze. Es bilden sich neben Ammoniumdithiocarbonat CO(SNH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> noch Rhodanammonium CNS<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>, Schwefelammonium S(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S.



Die Zersetzung des gebildeten Ammoniumdithiocarbonats wird vermindert, wenn man die Erhitzung vermeidet. Man verfährt so, daß man 5 Gewichtsteile Schwefelkohlenstoff in einer Glasstöpselflasche mit 9 Teilen Ammoniak von 20 Proz. oder 6—7 Teile von 30 Proz. NH<sub>3</sub> Gehalt mischt und beide bei gewöhnlicher Temperatur so lange unter öfterem Umschütteln in Berührung läßt, als noch CS<sub>2</sub> aufgelöst wird. Man bemerkt dabei einen gelinden Gasdruck nach außen, welcher wahrscheinlich von entwickeltem CO<sub>2</sub> (s. Gleichung 3) herrührt. — Hat die Aufnahme von CS<sub>2</sub> 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(SNH<sub>4</sub>), etwa 8 Proz. NH<sub>4</sub>Cl 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

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. (1898), 8, 289.

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

### **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

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

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  $\text{KNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen:

a) Es bleibt ungelöst: antimonsaures Natrium.

b) Es wird gelöst zinnsaures Natrium.

$\alpha$ ) Antimonsaures Natrium wird in  $\text{HCl}$  gelöst, die Lösung mit Zink in einer Platinschale behandelt: schwarzer festhaftender Überzug am Platin: Antimon.

$\beta$ ) Zinnsaures Natrium wird in  $\text{HCl}$  gelöst, durch Zusatz von Zink zu Stannochlorid reduziert und das Filtrat mit  $\text{HgCl}_2$ -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  $\text{Hg}$ , durch wenig  $\text{HCl}$  zu glänzender Kugel vereinbar.

b) In salpetersaurer Lösung befinden sich:

Wismut, Blei, Cadmium, Kobalt.

<sup>1)</sup> 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  $\text{BiO(OH)}$  und  $\text{Pb(OH)}_2$ . Man löst in wenig verdünnter  $\text{HNO}_3$  und versetzt αα) die Lösung mit viel Wasser: weißer Niederschlag daher Wismut.

ββ) das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure und Weingeist: weißer Niederschlag von  $\text{PbSO}_4$ , daher Blei.

β) In ammoniakalischer Lösung befinden sich Kadmium und Kobalt. Man sättigt mit  $\text{HCl}$ , versetzt die neutrale Lösung mit  $\text{KCN}$  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 Kobaltdikaliumnitrit: Kobalt.

III. Die saure, von den Sulfiden abfiltrierte Lösung wird stark konzentriert, mit überschüssiger starker  $\text{HNO}_3$  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  $\text{KNO}_3$  u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

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  $\text{HCl}$  gelöst und mit  $\text{CNSK}$  versetzt eine blutrote Lösung gibt: Eisen.

β) Es bleibt in Lösung Aluminiumhydroxyd. Man übersättigt die alkalische Lösung mit  $\text{HCl}$  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  $\text{HCl}$  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  $\text{NiO}$ : Nickel.

β) Teil 2 wird konzentriert, mit Natronlauge übersättigt, mit Essigsäure im Überschuß und mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumnitrit versetzt: Gelber Niederschlag von Kobaltdikaliumnitrat: 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.  $\text{HNO}_3$  <sup>1)</sup> gekocht: rotviolette Färbung von Übermangansäure ( $\text{HMnO}_4$ ): Mangan.
  - $\beta$ ) 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  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  gelb durch verdünnte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{HCl}$  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.

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

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. Rawitsch<sup>2)</sup> 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.<sup>3)</sup> Rawitsch gibt folgendes Schema an:

<sup>1)</sup> 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.

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

<sup>3)</sup> 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.