

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 Kobaltdikaliumnitrit: 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 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. 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.