

Über die Anwendung des Natriumthiosulfats an Stelle des Schwefelwasserstoffgases im Gange der qualitativen chemischen Analyse.

Von G. Vortmann.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1886.)

Zu wiederholten Malen wurde das Natriumthiosulfat als Ersatzmittel des Schwefelwasserstoffs empfohlen, theils zur Erkennung einzelner Metalle, theils auch zur gruppenweisen Ausfällung derselben in ähnlicher Weise, wie dies sonst durch Schwefelwasserstoffgas bewerkstelligt wird. So hat vor einigen Jahren A. Orłowski¹ einen systematischen Gang ausgearbeitet mit Anwendung von Ammonium- oder Natriumthiosulfat; es ist jedoch nicht begreiflich, wie Orłowski nach diesem Gange Analysen ausführen konnte, da in demselben einige Unrichtigkeiten vorkommen, welche wohl nicht auf Rechnung von Druckfehlern zu setzen sind, und auch das Verhalten der Metalle der Schwefelammoniumgruppe zu Natriumthiosulfat nicht gehörig berücksichtigt wurde. Orłowski fällt z. B. als erste Gruppe Blei, Baryum, Strontium und Calcium durch gelindes Erwärmen der schwach sauren Lösung nach Zusatz von Ammoniumthiosulfat, wobei, nach seiner Angabe, die Sulfate der genannten Metalle niederfallen; er erwähnt aber nicht, dass hiebei auch Schwefelverbindungen anderer Metalle gebildet werden können, da manche derselben schon in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen mit Ammoniumthiosulfat sich bilden.

Seit mehreren Jahren bin ich mit Versuchen beschäftigt, einen systematischen Gang mit Anwendung von Natriumthiosulfat auszuarbeiten, wobei ich durchaus nicht der Ansicht bin, den Schwefelwasserstoff gänzlich aus der Liste der Reagentien zu

¹ Z. f. a. Ch. 1883, XXII, 357.

streichen. Der nachfolgend ausgearbeitete Gang soll nur den Zweck haben, die Anwendung des Schwefelwasserstoffs als Gas zu umgehen; die wässrige Lösung desselben aber ist ein so ausgezeichnetes Reagens, dass sie nicht entbehrt werden kann.

Die Vortheile der Methode sind 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 Practicanten 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 Practicanten haben mit den Schwefelwasserstoffapparaten nichts mehr zu thun;
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.

Bei Anwendung des Natriumthiosulfats hat man gerade so wie beim Schwefelwasserstoffverfahren gewisse Vorsichtsmassregeln zu beobachten; aus stark saurer, concentrirter 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 mittelst 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, Baryum, Strontium, Calcium;
- III. durch Natriumthiosulfat fällbar: Kupfer, Quecksilber (als Oxyd), Wismuth, Arsen, Antimon, Zinn;

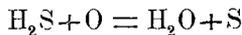
- IV. durch Schwefelammonium fällbar: Aluminium, Eisen, Chrom, Uran, Cobalt, Nickel, Mangan, Zink, Cadmium;
 V. durch Ammoniumoxalat fällbar: Rest des Calciums;
 VI. durch Natrium-, beziehungsweise Ammoniumphosphat fällbar: Magnesium;
 VII. durch die genannten Reagentien nicht fällbar: Kalium, Natrium, Ammonium.

Bevor ich den analytischen Gang mittheile, will ich noch das Verhalten der Metallsalze zu Natriumthiosulfat in Kürze erörtern; ich beabsichtige, dasselbe ausführlicher zum Gegenstande einer besonderen Arbeit zu machen, die, wie ich hoffe, im Laufe dieses Jahres noch erscheinen dürfte, und will hier nur soviel erwähnen, als zum Verständniss des Ganges nöthig ist.

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



Diese Zersetzungsproducte wirken nun auf einander 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 Zersetzungsproducten der Thioschwefelsäure zu finden, Schwefelsäure jedoch nicht.

Ist nun gleichzeitig ein durch H_2S fällbares Metallsalz zugegen, so wird der Schwefelwasserstoff durch dieses gebunden, der frei werdende Sauerstoff hingegen oxydirt einen Theil 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 werden durch Natriumthiosulfat zu Oxydul reducirt (CuO , Fe_2O_3), wobei tetrathionsaures Natron entsteht, wie dies schon Oudemans u. A. gefunden haben. Stark

oxydirende Körper, wie Chromsäure, Übermangansäure bilden je nach Umständen viel Tetrathionsäure und wenig Schwefelsäure oder oxydiren die Thioschwefelsäure vollständig zu Schwefelsäure.

Verhalten des Natriumthiosulfats zu Metallsalzen.

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, orangeroth, 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. Wismuthsalze werden vollständig gefällt; der Niederschlag ist braunschwarz und es erfolgt die Fällung etwas schwieriger, als bei den vorgenannten Metallen.
5. Silbersalze¹ 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 orangeroths Sulfür gefällt; vortheilhaft ist es, die Flüssigkeit bei der Fällung mit Wasser zu verdünnen.
10. Zinn zeigt, wenn es als Oxydul vorhanden ist, ein eigenthümliches Verhalten; erwärmt man eine saure Zinchlorür-lösung mit Natriumthiosulfat, so erfolgt zunächst keine

¹ Silber und Blei werden vor der Fällung mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ durch HCl und H_2SO_4 abgeschieden.

Fällung, es entweicht Schwefeldioxyd und erst nach einiger Zeit entsteht ein weisser, sich leicht absetzender Niederschlag. Indem ich von Zeit zu Zeit eine Probe der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser prüfte, gelang es mir nachzuweisen, dass die Bildung des Niederschlages stets dann erfolgte, wenn sämtliches Zinnoxydul in Zinnoxyd übergegangen war; es hat in diesem Falle also eine Oxydation des Zinnoxyduls zu Zinnoxyd stattgefunden. Es ist demnach irrig, dass, wie H. Vohl¹ angibt, Zinnoxydsalze zuerst reducirt und dann gefällt werden, es findet gerade das Gegentheil statt.

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 hinzuffügt, damit die freie Säure durch das Natrium des letzteren neutralisirt werde.

11. Von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe werden Chromoxyd, Aluminium- und Uranoxyd aus saurer Lösung nicht, aus neutraler theilweise 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; 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 theilweise als Sulfide. Es ist mir bei zahlreichen Versuchsanalysen nie vorgekommen, dass der Niederschlag

¹ Ann. Chem. Pharm. 96, 240.

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.

13. Mangan- und Zinksalze erleiden keine Veränderung.

Systematischer Gang der Analyse.

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

I. Man prüft einen Theil der Lösung mit verdünnter Salzsäure, und wenn diese einen Niederschlag erzeugt, versetzt man die Lösung mit Salzsäure, bis kein Niederschlag mehr entsteht und filtrirt 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, Baryum, Strontium und Calcium enthalten.

Nach dem Auswaschen kocht man ihn mit einer concentrirten Natriumcarbonatlösung, wodurch Blei-, Strontium- und Calciumsulfat vollständig, Baryumsulfat spurenweise in Carbonate verwandelt werden. Man filtrirt 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 die geringen Mengen Baryumcarbonat);

b) ungelöst bleibt Baryumsulfat.

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

Um letztere nachzuweisen, filtrirt man ab, löst den Niederschlag in wenig Salzsäure, kocht nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol und scheidet das Blei durch bleifreies Zink aus; im Filtrate vom Blei lässt sich das Baryum durch Gypswasser oder verdünnte Schwefelsäure nachweisen.

Die vom Bleichromat abfiltrirte 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 vom Strontiumchromat kann Calcium mittelst Ammoniumoxalat aufgefunden werden (das Calcium kann selbstverständlich auch durch Kochen der Sulfate mit Wasser in der wässrigen Lösung nachgewiesen werden).

Ad b) Der aus Baryumsulfat bestehende Rückstand kann in üblicher Weise weiter geprüft werden.

III. Das Filtrat von II wird nun in der Proberöhre mit Natriumthiosulfatlösung (1 Th. kryst. Salz : 5 Th. 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 Antheilen hinzu, koche nach jedem Zusatz auf, lasse 2—3 Minuten kochen, dann den Niederschlag absitzen und prüfe nun

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 Kaliumchromatatlösung besonders bei Gegenwart $\frac{1}{4}$ Volums Weingeist sehr gering ist.

einen Theil der überstehenden Flüssigkeit im Proberröhrchen 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, Wismuth, Kupfer; ferner

Arsen, Antimon, Zinn als Schwefelmetalle, letzteres auch als Oxyd, möglicherweise auch

Cadmiumsulfid, Thonerde, Chromoxyd, Uranoxyd. Man digerirt ihn in der Wärme mit Schwefelammonium und filtrirt von einem etwa bleibenden Rückstande ab.

A. Der Niederschlag enthält:

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

B. Die Lösung enthält:

Arsen, Antimon und Zinn.

Ad A. Man kocht den Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure und filtrirt 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 mittelst Chlorammonium nach, letzteres mittelst Bleiacetat in der mit Essigsäure übersättigten Probe.

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

- b) Der Niederschlag kann Quecksilber, möglicherweise auch etwas Zinnoxid enthalten, welches vom Schwefelammonium nicht vollständig aufgelöst wurde. Man löst ihn in Königswasser und weist das Quecksilber mit Zinnchlorür, das Zinn, nach dessen Reduction zu Chlorür, mittelst 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 hiebei entstehender Niederschlag kann ausser den Metallen der Schwefelammoniumgruppe auch Cadmiumsulfid enthalten.

Behandelt man die Schwefelmetalle mit einem Gemenge gleicher Raumtheile verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure und Schwefelwasserstoffwasser, so bleibt nahezu sämmtliches Cadmiumsulfid beim Cobalt- 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 gar keine Schwierigkeit, das Cadmium neben Cobalt 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 mittelst 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 geringer Niederschlag entstehen, so ist dieser abzufiltriren und auf Zinn zu prüfen.

Nachdem man durch Eindampfen die Flüssigkeit concentrirt und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt hat, übersättigt man mit Ammoniak und prüft mittelst Ammoniumoxalats nochmals auf Calcium und im Filtrate.

- 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, filtrirt, aus dem Filtrate den überschüssigen Baryt mittelst Ammoniumcarbonat ausfällt, wieder filtrirt, das Filtrat eindampft und den Rückstand glüht; die Alkalien hinterbleiben hiebei in Form von Carbonaten, Chloriden oder Nitraten und können in üblicher Weise nachgewiesen werden.

Auf Ammoniak muss ebenfalls in einer besonderen Probe der ursprünglichen 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 blassroth: Kupfer- und Kobalt-
salze.
5. Eine blaugrüne Lösung wird gelbgrün: Nickel- und Kupfer-
salze.

Charakteristisch ist ferner das Verhalten von Kupfer- und Wismuthsalzen 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.

Vorstehenden Gang habe ich in zahlreichen Versuchsanalysen erprobt; bei einiger Vorsicht und Aufmerksamkeit, welche ja auch beim Schwefelwasserstoffverfahren nothwendig sind, wird man stets zu richtigen Resultaten gelangen.
