

B. Geschichtliche Darstellung der Bemühungen zum Ersatze des Schwefelwasserstoffes.

Himly, ehemals Professor an der Universität in Kiel, war es, der bereits im Jahre 1842¹⁾ den Schwefelwasserstoff zu ersetzen gesucht. Als Nachteil für die Anwendung dieses Reagens führte er an, den „leicht Kopfweh erregenden Gestank desselben“, sowie den bedeutenden Zeitverlust, welcher mit dem Einleiten des Schwefelwasserstoffgases verbunden ist. Himly beschreibt die Fällungen einiger Metallsulfide, und zwar insbesondere die des Arsens, Antimons und des Kupfers durch unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Eingehender hatte dann H. Vohl²⁾ das Verhalten und die Anwendung des Natriumthiosulfats in der analytischen Chemie studiert. Dieser empfiehlt die quantitative Fällung einer Reihe von Metallsulfiden durch Natriumthiosulfat und gibt bereits an, daß sich dasselbe namentlich zur Trennung des Cadmiums, das nicht gefällt wird, von anderen leicht und vollständig fällbaren Metallen, wie des Kupfers usw., verwenden läßt.

Der erste, der meines Wissens einen systematischen Gang der qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung des Schwefelwasserstoffes und Schwefelammoniums ausarbeitete, war Emil Zettnow. Er veröffentlichte nebst einer diesbezüglichen Abhandlung³⁾ eine im Buchhandel erschienene „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium“. Zettnow führt dort auch an, daß das Natriumthiosulfat sich besonders gut zur scharfen Trennung von Kupfer und Cadmium eignet.

Flajolot⁴⁾ wendet das Natriumthiosulfat ebenfalls zur Trennung des Kupfers von allen aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metallen an, und Vortmann⁵⁾ beschreibt die Anwendung des Natriumthiosulfats zur scharfen Trennung des Kupfers vom Cadmium. Die Angaben Vortmanns wurden später durch mich und Mayrhofer⁶⁾ bestätigt. Im Jahre 1883 beschrieb A. Orłowsky⁷⁾ die Ersetzung des Schwefelwasserstoffes bei dem systematischen Gange der qualitativen chemischen Analyse durch unterschwefligsaures Ammonium.⁸⁾

Die früher genannten Autoren haben die Fällung mit Natriumthiosulfat in salzsauren oder schwefelsauren Lösungen vorgenommen. Ich habe dann später gezeigt,⁹⁾ daß man, falls die Fällungen nur bei Gegenwart von freier Essigsäure erfolgen, nachher mehrere weitere Anwendungen des Natriumthiosulfats machen kann. So läßt sich Cadmium quantitativ in essigsaurer Lösung fällen und es lassen sich sehr rasch geringe Mengen von Nickel neben großen Mengen von Kobalt nachweisen. Denn bei reinen Kobaltlösungen wird durch Natriumthiosulfat bei

1) Ann. Chem. Pharm. 1842, Bd. 43, S. 150.

2) Ann. Chem. Pharm. 1855, Bd. 96, S. 237.

3) S. dessen Abhandlung in Poggendorffs Ann. Phys. Chem. 1867, Bd. 24, S. 324.

4) Journ. prakt. Chem. 1854, Bd. 61, S. 105.

5) Monatsh. Chem. 1880, S. 952.

6) Zeitschr. analyt. Chem. 1881, Bd. 20, S. 379.

7) Zeitschr. analyt. Chem. 1883, Bd. 22, S. 357.

8) Die in vielen Fällen ganz gut anwendbare Trennung einer Reihe von Metallen, beruhend auf den Eigenschaften ihrer Oxalate siehe Luckow, Zeitschr. analyt. Chem. 1887, Bd. 26, S. 9, läßt sich zu einem systematischen Gange doch nicht mit Vorteil verwerten.

9) Zeitschr. analyt. Chem. 1901, Bd. 40, S. 141.

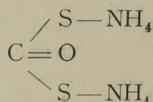
genügender Menge freier Essigsäure beim Kochen der Lösung kein Schwefelkobalt ausgefällt, wohl aber unter gleichen Umständen beim Nickel Schwefelnickel, und aus kobalthaltigen Nickellösungen kobalthaltiges Schwefelnickel. Ich habe bei dieser Gelegenheit auch darauf hingewiesen, daß bei Gegenwart anderer organischer Säuren, als Essigsäure, noch manche weitere analytische Verwendung des Natriumthiosulfats sich ergeben würde.

Vortmann hatte inzwischen 1886¹⁾ die Anwendung des Natriumthiosulfats an Stelle des Schwefelwasserstoffgases im Gange der qualitativen chemischen Analyse eingehender beschrieben, nachdem er das Verhalten dieses Körpers gegen die einzelnen Metallsalzlösungen nochmals genau untersucht hatte. Er berichtete bei diesem Anlasse einige irrige Angaben von A. Orłowsky und H. Vohl. (Bei diesem Verfahren wird zwar kein H₂S, jedoch Schwefelammonium noch mehrfach angewendet.)

Im Jahre 1885 veröffentlichte Hager²⁾ eine Reihe von Artikeln „Über den Gebrauch von Sulfo carbonaten und sulfo carbaminsäuren Salzen in der Analyse“. Durch seine Versuche kam er zu der Überzeugung, daß die Sulfo carbonate, noch mehr aber die Sulfo carbamate sehr geeignete Mittel seien, um an Stelle des Schwefelwasserstoffs die Metalle aus ihren Lösungen abzuscheiden.

Das dithiocarbaminsäure Ammonium $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SNH}_4 \end{matrix}$ entsteht nach E. Mulder,³⁾ wenn man das aus Chlorammonium und Ätzkalk entwickelte Ammoniak in Alkohol von 95 Proz. einleitet und zu dieser Lösung Schwefelkohlenstoff fügt. Bei Anwendung bestimmter Mengen obengenannter Agentien kristallisiert dann bei 30° C nur dithiocarbaminsäures Ammonium, welches man auf ein Filter sammelt, mit wenig Alkohol auswäscht und zwischen Filtrierpapier trocknet. Etwa ausgeschiedenes sulfokohlensaures Ammonium ist an der roten Farbe, welche dasselbe an der Luft annimmt, kenntlich. Das reine Salz wurde in Wasser zu einer 5 proz. Lösung gelöst. Dieselbe ist fast wasserhell und sehr beständig, während sich das kristallisierte Salz leicht zersetzt.

M. Vogtherr schlug im Jahre 1898 als Ersatz für den Schwefelwasserstoff das Ammoniumdithiocarbonat



vor, das er sich durch längeres Schütteln von 5 Teilen Schwefelkohlenstoff und 6—7 Teilen 30proz. Ammoniak und nachheriges Neutralisieren mit Salz- oder Essigsäure bereitet.

Über das Verfahren von Vogtherr hat sich J. Klein⁴⁾ abfällig geäußert. Er führte zunächst an, daß er bereits früher wie Vogtherr, nämlich 1887,⁵⁾ über die Anwendbarkeit des dithiocarbaminsäuren Ammoniums in der Analyse Mitteilung gemacht hatte. Diese soll sich allerdings nur auf seine Verwendung zur quantitativen Trennung gewisser Schwermetalle erstreckt haben. Er hält das dithiocarbaminsäure Ammonium

¹⁾ Monatsh. Chem. 1886, S. 418.

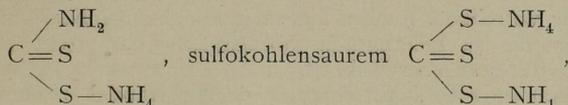
²⁾ Pharm. Zentralbl. 1885, Bd. 26, S. 368—459, siehe auch Zeitschr. f. analyt. Chem. 1889, S. 90.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. S. 103, 178. Näheres vgl. S. 27 Fußnote I.

⁴⁾ Ber. d. pharm. Ges. 1898, S. 8, 289.

⁵⁾ Rep. d. analyt. Chem. 1887.

als solches schon aus mehrfachen Gründen in der qualitativen Analyse nicht für verwendbar und hält das von Vogtherr angewendete Reagens überhaupt nicht für Ammoniumdithiocarbonat, sondern für ein Gemenge von dithiocarbaminsäurem



Rhodan- und Schwefelammonium.¹⁾ Es wäre demnach eine Mischung der unreinen Hagerschen Reagenzflüssigkeit und des von Klein in reinem Zustande angewendeten Ammoniumdithiocarbonates.

Im Jahre 1894 machten R. Schiff und N. Tarugi²⁾ auf die Übelstände beim Arbeiten mit Schwefelwasserstoff aufmerksam und schlugen vor, den Schwefelwasserstoff durch Thioessigsäure, CH_3-COSH , bzw. deren Salze zu ersetzen.

Sie sagen über ihr Verfahren (loc. cit.): „Die neue Methode ist im hiesigen Universitätslaboratorium (Pisa) schon seit einiger Zeit in Gebrauch, und zwar sind zur großen Befriedigung der Studenten und zum unberechenbaren Vortheile unserer Lungen (!) die Schwefelwasserstoffapparate schon völlig abgeschafft und außer Gebrauch gesetzt worden.“

Nach E. Ebler (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1905, Bd. 48, S. 62) hat die Thiocetatmethode sich jedoch seither wenig Eingang in die Laboratorien verschafft; dieser Umstand würde seine Erklärung finden in der Schwerzugänglichkeit der Thioessigsäure und ihrer Salze; auch die neuere von R. Schiff³⁾ etwas modifizierte Darstellungsweise der Thioessigsäure ist, zumal für Anfänger, unbequem und zeitraubend.

A. Rawitsch⁴⁾ schlug im Jahre 1899 vor, den Schwefelwasserstoff dadurch zu umgehen, daß man direkt die Analysensubstanz mit gelbem Schwefelammonium digeriert und dann sowohl die Lösung, wie den Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt.

Nachdem ich erkannt hatte, daß sich das Zettnowsche Verfahren zur Einführung des Anfängers nicht besonders gut eignet und daß die Anwendung des Schwefelwasserstoffes und Schwefelammoniums benutzende Sulfidsystem in dieser Richtung viel vorteilhafter ist, ging ich selbst zunächst zum Ersatze des Schwefelwasserstoffgases durch Schwefelammonium über.

Um bei der Darstellung des dann in noch größerer Menge notwendigen Schwefelammoniums das Schwefelwasserstoffgas bzw. die Schwefelwasserstoffapparate ganz zu umgehen, stellte ich das Schwefelammonium mit ganz vorzüglichen Eigenschaften,⁵⁾ nicht wie üblich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniak, sondern durch Destillieren von Natriumsulfidlösung mit der äquivalenten Menge Salmiak in großen Retorten dar.⁶⁾

¹⁾ Vogtherr gibt übrigens in seiner Abhandlung selbst zu, daß die von ihm angewendete Reagenslösung außer Chlorammonium, kleine Mengen Rhodan- und Schwefelammonium enthalten.

²⁾ Ber. deutsch. Chem. Ges. 27, 3437, 1894.

³⁾ Ber. deutsch. Chem. Ges. 28, 1204, 1895.

⁴⁾ Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 30, 761. (Ref. Chem. Zentralblatt 1899 (1) 376.

⁵⁾ Chem. Zeitg. 1891, S. 1021 und Zeitschr. analyt. Chem. 1892, Bd. 31.

⁶⁾ Jetzt wo ich aus vorliegendem Anlasse die einschlägige Literatur nochmals eingehender studierte, finde ich in dem Lehrbuch der analytischen Chemie von C. Barreswil und A. Sobrero, deutsch bearbeitet von F. A. Kussin (1844 Wien), S. 10, die Angabe, daß man damals schon Schwefelammonium auch durch Destillation von Schwefelbarium und Chlorammoniumlösung dargestellt hatte.

Durch Anwendung des Schwefelammoniums wird an der Grundlage dieses Systems nichts wesentliches geändert. Da aber auch das Schwefelammonium durch die Notwendigkeit seiner häufigeren Darstellung im Laboratorium selbst und hinsichtlich der Flüchtigkeit und des Geruches als nicht sehr vorteilhaft erwies, lag es nun nahe, das Natriumsulfid selbst zu verwenden, das ja bekanntlich fabrikmäßig dargestellt wird und in ganz reinem Zustande erhältlich ist.

Tatsächlich ging ich, nachdem ich das im Handel erhältliche kristallisierte Schwefelnatrium zur Darstellung von Schwefelammonium mit Erfolg verwendet hatte, dazu über, das Schwefelnatrium selbst als Fällungs- und Trennungsmittel für Sulfide bei der qualitativen Analyse zu benutzen.¹⁾ Ich habe selbst in dieser Richtung Versuche durchgeführt und auch einige geübtere Praktikanten damit arbeiten lassen, ohne jedoch einen befriedigenden Gang zu finden. Durch diese Angaben kann und soll deshalb die Priorität Vortmanns, welcher in letzter Zeit in einer Broschüre³⁾ den Ersatz des Schwefelwasserstoffs durch Schwefelnatrium eingehend behandelte, natürlich in keiner Weise beeinträchtigt werden.²⁾ Zweifellos ist der Vorschlag Vortmanns als der erfolgreichste Schritt auf diesem Gebiete zu bezeichnen. Vortmann behält eigentlich die bisherige erprobte Gruppeneinteilung im wesentlichen bei und wenn das Verfahren auch einige kleinere Nachteile in sachlicher Hinsicht gegenüber dem Schwefelwasserstoffverfahren aufweist, so treten diese doch hinter den Vorteilen desselben zurück. Schon der Umstand, daß Vortmanns Verfahren sich in einem besonders stark frequentierten akademischen Unterrichtslaboratorium vollständig bewährt hat, spricht wohl am besten für seine Verwendbarkeit.

Von größter Wichtigkeit für den Ersatz des Schwefelwasserstoffs bzw. seiner völligen Ausschließung aus der qualitativen Analyse waren die Arbeiten von P. Jannasch, E. Knoevenagel und E. Ebler. Nachdem Jannasch 1893 die Salze des Hydroxylamins und seit 1898 auch die des Hydrazins mit Erfolg in die quantitative Analyse eingeführt hatte, haben Knövenagel und Ebler unter Benutzung der gemachten Erfahrung die Hydrazin- und Hydroxylaminsalze auch in der qualitativen Analyse zu Trennungen verwendet und Ebler⁴⁾ hat einen sorgfältigst ausgearbeiteten „allgemeinen Trennungsgang ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff“ veröffentlicht. Mit dieser Arbeit Eblers beginnt in der analytischen Chemie eine neue Richtung. Das Sulfidsystem erscheint vollständig verlassen und ganz andere Eigenschaften der Metalle und dementsprechend andere Reaktionen derselben werden für die Trennungen benutzt.

¹⁾ Erst jetzt fand ich, daß 1891 auch Kunz das Natriumsulfid als Ersatz für Schwefelwasserstoff vorschlug (Pharmaz. Zentralh. 1891, S. 42).

²⁾ Ich habe seinerzeit diese Angelegenheit nicht intensiver studieren können, da ich nicht selbstständiger Chef eines Laboratoriums war, und nach dem baldigen Wechsel meiner Stellung und ausschließlicher Aufnahme meines alten Arbeitsgebietes, der chemischen Technologie, überhaupt nicht weiter verfolgt, weil ich zu keinem rechten Erfolge gelangt war. Zu meiner großen Befriedigung ersah ich nun aus der Vortmannschen Broschüre, daß ein kompetenter Fachmann diese Angelegenheit, wie bereits erwähnt, mit größerem Erfolge aufgegriffen hat.

³⁾ „Allgemeiner Gang der qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoffgas“ von Dr. Georg Vortmann o. ö. Professor der analytischen Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien, bei Franz Deuticke in Leipzig und Wien.

⁴⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie, 1905, Bd. 48 S. 61.