

### Spezielle Angaben über das Verhalten von Metallsalzlösungen gegen Natriumthiosulfat.

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, orange-rot, 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. Wismutsalze werden vollständig gefällt, der Niederschlag ist braunschwarz und es erfolgt die Fällung etwas schwieriger als bei den vorgenannten Metallen.

5. Silbersalze 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 orangefarbenes Sulfür gefällt; vorteilhaft ist es, die Flüssigkeit bei der Fällung mit Wasser zu verdünnen.

10. Zinn zeigt, wenn es als Oxydul vorhanden ist, ein eigentümliches Verhalten; erwärmt man eine saure Zinnchlorürlösung mit Natriumthiosulfat, so erfolgt zunächst keine Fällung, es entweicht Schwefeldioxyd und erst nach einiger Zeit entsteht ein weißer, sich leicht absetzender Niederschlag. Die Bildung des Niederschlages erfolgt stets, wenn sämtliches Zinnoxidul in Zinnoxid übergegangen war; es hat in diesem Falle also eine Oxydation des Zinnoxiduls zu Zinnoxid stattgefunden. Es ist demnach, nach Vortmann irrig, daß, wie H. Vohl angibt, Zinnoxidsalze zuerst reduziert dann gefällt werden, es findet gerade das Gegenteil statt.<sup>1)</sup>

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 hinzufügt, damit die freie Säure durch das Natrium des letzteren neutralisiert werde.

11. Von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe werden Chromoxyd, Aluminium- und Uranoxyd aus saurer Lösung nicht, aus neutraler teilweise 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;

<sup>1)</sup> Über das Verhalten von Schwefeldioxyd gegen Zinnchlorür vgl. Ed. Donath, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1897, 663.

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.