Notiz zur qualitativen Analyse der schwefelsauren, schwefligsauren und thioschwefelsauren Salze.

Von

Wladimir Alexandrow.

Zur Trennung und zum Nachweis der oben genannten Salze sind mehrere Methoden in Vorschlag gebracht worden. So empfiehlt Treadwell¹⁾ die Ausfällung der schwefligen Säure als schwer lösliches Strontiumsulfid, um sie von der Thioschwefelsäure zu trennen. Frank E. Weston und C. W. Jeffreys²⁾ geben eine Methode zum Nachweis von Natriumsulfid neben dem Sulfat und Thiosulfat des Natriums oder anderer Alkalimetalle an, welche darauf beruht, dass Bleisulfat, -sulfid und -thiosulfat in Wasser unlöslich sind, dass sich aber Bleisulfat und -thiosulfat in einer Natriumthiosulfatlösung lösen, während Bleisulfid in Natriumthiosulfatlösung unlöslich ist.

Nach meinen Erfahrungen ist Strontiumsulfid allerdings in Wasser schwer löslich, aber doch löslicher als für eine wirkliche Trennung von schwefliger Säure und Thioschwefelsäure erwünscht, und auch Bleisulfid ist in Natriumthiosulfatlösung keineswegs unlöslich; ich finde deshalb, dass die beiden genannten Methoden nicht vollkommen richtig sind.

Die nachstehend mitgeteilte Methode erachte ich für genauer. Ich gründe sie auf die verschiedene Löslichkeit der Baryumsalze der Schwefelsäure, schwefligen Säure und Thioschwefelsäure, sowie auf das Verhalten der Silbersalze der beiden letztgenannten Säuren.

1 Teil Baryumsulfat	löst sich in 429700 Teilen Wasser.
1 < Baryumsulfid	< < < 46000 < <
1 < Baryumthiosulfat	< < < 450 < <

Thioschwefelsaures Silber zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Schwefelsilber, Silbersulfid verändert sich aber nicht.

Man verfährt folgendermaßen. Von der Mischung löst man etwa 0,1 g in etwas Wasser und giesst allmählich in kleinen Mengen in die kochende Lösung eines Überschusses von Baryumnitrat in 50 ccm. Wasser. Nach völligem Zusatz kocht man noch einige Zeit und lässt einige Stunden stehen. Das Baryumsulfat scheidet sich vollständig ab, Baryumsulfid teilweise, Baryumthiosulfat bleibt in Lösung. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und in bekannter Weise auf schweflige Säure

1) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie 6. Aufl., Bd. I, S. 345 (1908).

2) Chem. News 97, 85; Chem. Zentralblatt 79, I, 1210 (1908).

und Schwefelsäure untersucht. Das Filtrat fällt man mit Silbernitratlösung und lässt 30.—40 Minuten stehen, bis sich das Silberthiosulfat zersetzt hat. Dann wird ein wenig Ammoniak zugesetzt und von dem schwarzen, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag von Schwefelsilber abfiltriert. Das schwefligsaures Silber enthaltende Filtrat säuert man mit Salzsäure an, worauf sich Chlorsilber ausscheidet. Man filtriert ohne zu erhitzen. Zum Filtrat setzt man, falls es trübe wird — was gewöhnlich geschieht — Chlorammonium, bis die Trübung verschwindet, und oxydiert die klare Flüssigkeit mit Bromwasser. Falls schweflige Säure zugegen ist, scheidet sich Baryumsulfat aus.

Da Baryumsulfid sich wenig in Wasser löst und das später gebildete Silbersulfid eine weisse Farbe hat, so verdeckt anwesende schweflige Säure die Reaktion auf Thioschwefelsäure nicht. Baryumsulfid ist fast zehnmal so löslich als Baryumsulfat, deshalb entsteht in einer nahezu gesättigten Lösung von Baryumsulfid bei der Oxydation natürlich ein Niederschlag von Baryumsulfat.

Serdobsk (Gouvernement Saratow) Laboratorium der Realschule.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Automatischer Probenehmer und Mischapparat für Laboratoriumszwecke.

Mit Abbildung und 1 lithograph. Tafel.

Von

O. Binder.

Zur Ausführung von Analysen werden bekanntlich immer nur verhältnissmässig sehr kleine Mengen verwendet, gewöhnlich 0,5—3 g, während im Grossbetrieb die betreffenden Stoffe tonnenweise verarbeitet werden; es ist daher die grösste Aufmerksamkeit darauf zu richten, dass diese kleine zur Analyse angewendete Menge auch so genau als möglich der wirklichen Zusammensetzung im grossen entspricht.

Dieses wird erreicht durch eine sorgfältige systematische Teilung und eine vollkommene Mischung.

Es ist zum Beispiel einleuchtend, dass, wenn mit dem Gehalt eines Erzes auf $\frac{1}{10}\%$ genau gerechnet wird, die Probe aber 1 bis 2% von der Wirklichkeit abweicht, im Betriebe Ergebnisse erhalten werden, die