

Verwendung von Schwefelwasserstoff in Pulver- oder Tablettenform zur geruchfreien Ausfällung leichtfiltrierbarer Sulfid-Niederschläge der H₂S-Gruppe

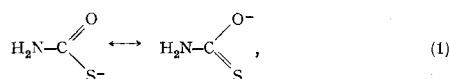
Von Prof. Dr. E. WIBERG und Dr. R. BAUER
Institut für anorganische Chemie der Universität München

Die Unannehmlichkeiten und Nachteile der Fällung von Metallsulfiden mit Schwefelwasserstoff-Gas lassen sich durch die Verwendung von latent gebundenem Schwefelwasserstoff leicht beseitigen. Besonders geeignet ist für diesen Zweck das Ammoniumthiocarbaminat, das aus sauren Metallsalzlösungen unter Übergang in unschädliches Kohlendioxyd und Ammonsalz die Metalle der H₂S-Gruppe ohne Geruchsbelästigung und bei konstantem p_H-Wert in Form rasch absitzender Sulfide quantitativ ausfällt und aus dem Filtrat (Schwefelammon-Metalle) durch einfaches Kochen (Entweichen von geruchlosem Kohlenoxysulfid) zu entfernen ist.

Die Verwendung von gasförmigem Schwefelwasserstoff zur Ausfällung von Metallen der „H₂S-Gruppe“ muß zwangsläufig mit einer Reihe von Nachteilen und Unannehmlichkeiten erkaufte werden, die durch die Giftigkeit und den üblen Geruch des Gases, durch Ausscheidungsverzögerungen, Nach- und Mitfällungen unerwünschter Sulfide usw. bedingt werden. Man ist genötigt, mit — unangenehm zu reinigenden — Schwefelwasserstoff-Kippes in besonderen Abzügen oder mit komplizierten Entwicklungsanlagen in eigenen Schwefelwasserstoffräumen zu arbeiten und Fällungsstörungen durch jeweils angepaßte Sondervorschriften zu beseitigen. Trotz dieser Nachteile und ungeachtet zahlreicher Vorschläge zum Ersatz des Schwefelwasserstoffs durch andere Fällungsmittel hat sich aber bisher diese klassische Methode der Ausfällung nicht aus der analytischen Praxis verdrängen lassen, ein Beweis für die Zweckmäßigkeit der qualitativen und quantitativen Trennung von Metallen über die Verbindungsform der Sulfide.

Es liegt nun nahe, die genannten Nachteile dadurch zu umgehen, daß man „latent“ gebundenen Schwefelwasserstoff verwendet, also das Schwefelwasserstoff-Gas durch Verbindungen ersetzt, welche Schwefelwasserstoff nach Maßgabe des Verbrauchs bei konstantem, vorbestimmtem p_H-Wert abgeben.

Hierfür geeignete Verbindungen fanden wir in den Thiocarbaminaten¹⁾:



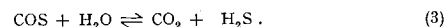
den Salzen der Thiocarbaminsäure, unter denen für die vorliegende Untersuchung das aus Kohlenoxysulfid und Ammoniak besonders leicht zugängliche Ammoniumsalz [NH₂COS]NH₄ (Versuch 1, S. 272) gewählt wurde²⁾.

Die Thiocarbamate zerfallen in saurer Lösung in Umkehrung der Bildungsreaktion auf dem Wege über die freie Thiocarbaminsäure (NH₂COS⁻ + H⁺ → NH₂COSH

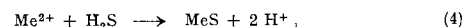
⇌ NH₃·COS → NH₃ + COS) leicht wieder unter Freisetzen von Kohlenoxysulfid³⁾:



das in wässriger Lösung über die Thiokohlensäure (COS + H₂O ⇌ H₂CO₃S ⇌ CO₂ + H₂S) mit Schwefelwasserstoff im Gleichgewicht steht:



Bei Gegenwart von Metall-Ionen wird letzterer unter Sulfid-Bildung und Neueinstellung des Hydrolysegleichgewichts (3) verbraucht:



wobei sich die bei der Zersetzung des Thiocarbaminats in Reaktion getretene Säure (2) wieder rückbildet. Somit verläuft die Ausfällung der Sulfide mit Ammoniumthiocarbaminat zum Unterschied von der durch Gleichung (4) allein zum Ausdruck gebrachten Fällung mit Schwefelwasserstoffgas bei gleichbleibendem p_H-Wert, sofern durch entsprechende Maßnahmen (s. unten) dafür Sorge getragen wird, daß keine Störung des Wasserstoffionen-Haushalts (z. B. durch Entweichen von unzersetztem Kohlenoxysulfid oder durch oxydativen Verbrauch von Schwefelwasserstoff) eintritt.

Als günstigste Wasserstoffionen-Konzentration für die Fällung von Metallen der H₂S-Gruppe erwies sich der p_H-Bereich einer 0.2–0.5 n-Salzsäure (p_H=0.7–0.3). Bei Abwesenheit von Cadmium kann man bis auf 1 n-Salzsäure-Lösungen (p_H = 0) heraufgehen (Versuch 2). In starker saurer Lösung ([H⁺] > 1) ist infolge zu geringer S²⁻-Konzentration mit unvollständiger Fällung der leichter löslichen Sulfide, in schwächer saurer Lösung ([H⁺] < 0.2) wegen zu großer S²⁻-Konzentration mit beginnender Fällung von Zinksulfid zu rechnen. Auf die genaue Einstellung und Erhaltung des angegebenen p_H-Bereiches ist dementsprechend großer Wert zu legen. Es ist also alles zu vermeiden, was eine Änderung des für die Fällung gewählten p_H-Wertes herbeiführen könnte. So soll das Ammoniumthiocarbaminat (~ 1 g auf 1 g Analysesubstanz) der Lösung nicht auf einmal, sondern in kleinen Anteilen und nicht in der Siedehitze, sondern zunächst in der Kälte zugefügt werden, damit möglichst kein Kohlenoxysulfid unzersetzt entweicht (2) und so für die Rückbildung von Säure bei der Sulfid-Fällung (4) verloren geht.

¹⁾ K. Gleu u. R. Schwab (diese Ztschr. 62, 320 [1950]) haben vor einiger Zeit die Verwendung disubstituierter Dithiocarbamate zur Fällung von Metallen vorgeschlagen. Ihr Vorschlag ist von dem unsrigen grundsätzlich insofern verschieden, als dort die Sulfidfällungsform durch eine andere Fällungsform (Metalldithiocarbamate) ersetzt werden soll, während hier gerade die — geruchfreie — Ausfällung von Sulfiden erstrebt wird vgl. S. 272.

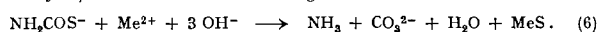
²⁾ Will man einen größeren Thiocarbaminat-Vorrat längere Zeit lagern, so empfiehlt es sich, an Stelle der weniger lagerbeständigen Ammoniumverbindung stabilere Salze zu verwenden, wie sie für die Zwecke der Sulfid-Fällung demnächst in den Handel kommen werden.

³⁾ A. Stock u. E. Kuss, Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 159 [1917].

Weiterhin sind die in höheren Oxydationsstufen vorliegenden Kationen vor der Fällung zu reduzieren⁴⁾, damit nicht durch Wegoxydation des „naszierenden“ Schwefelwasserstoffs (3) zu Schwefel eine Änderung der — ein ungestörtes Wechselspiel der Reaktionen (2) bis (4) voraussetzenden — stationären Wasserstoffionen-Konzentration hervorgerufen wird. Nach der Ausfällung der Sulfide in der Kälte empfiehlt sich ein kurzes Aufkochen der Reaktionsmischung, da hierdurch die Umwandlung der in der Kälte primär ausfallenden, unbeständigen Metall-thiocarbamate in die Sulfide rascher vervollständigt und die — an sich schon ausgezeichnete — Filtrierbarkeit der gebildeten Sulfide noch weiter erhöht wird. Die ganze Prozedur, die nur wenige Minuten in Anspruch nimmt, kann auf dem normalen Arbeitsplatz außerhalb des Abzugs vorgenommen werden, da bei der Fällung nicht die geringste Geruchsbelästigung wahrzunehmen ist.

Während bei der Fällung in der Siedehitze die äußeren Erscheinungen der Sulfid-Fällung vollkommen denen der Fällung mit Schwefelwasserstoff gleichen — vgl. speziell die Fällung von Molybdän (Versuch 3) —, fallen in der Kälte primär schwerlösliche, charakteristisch gefärbte⁵⁾ Metall-thiocarbamate aus, welche rasch unter Bildung von Metallsulfid und Kohlendioxyd zerfallen: $\text{NH}_2\text{COS}^- + \text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CO}_2 + \text{MeS}$. (5)

Die Zersetzung, die der des Ammonium-thiocarbamins (2) (3) entspricht, aber wesentlich leichter als bei diesem eintritt, wird durch Temperaturerhöhung und durch Alkali (Bindung des Kohlendioxyds) noch weiter beschleunigt:



So färbt sich der weiße Kupfer-thiocarbaminat-Niederschlag beim Erhitzen in der Reaktionslösung oder beim Übergießen mit Natronlauge auf dem Filter augenblicklich schwarz (Versuch 4).

Enthält die Analysesubstanz neben Metallen der Alkali- und Erdalkaligruppe nur Metalle der Schwefelwasserstoff-, also keine Metalle der Schwefelammon-Gruppe, so fällt man die Sulfide aus saurer Lösung (0.2n-HCl) zweckmäßig von vorneherein in der Siedehitze, da hier ja wegen der Abwesenheit von Metallen der Schwefelammon-Gruppe auch bei etwaiger Verschiebung des p_{H} -Wertes keine „falschen“ Sulfide mit ausfallen können. Die Fällungsmethode mit Ammonium-thiocarbaminat ist dann besonders bequem und rasch (Versuch 5).

Sind auch Metalle der Schwefelammon-Gruppe vorhanden, so wird zur Erhaltung des eingestellten p_{H} -Wertes aus obenerwähnten Gründen in der Kälte und unter vorsichtigem, schrittweisem Zusatz des Fällungsmittels gearbeitet, wobei die Metalle der Schwefelwasserstoff-Gruppe als hellfarbige Thiocarbamate ausfallen, welche im Verlaufe einer Viertelstunde unter Dunkelfärbung in — rasch absitzende — Sulfide übergehen. Fällt man bei einem p_{H} -Wert von 0.6 ($\frac{1}{4}$ n-HCl), so bleibt hierbei neben den Metallen der Schwefelammon-Gruppe auch das Cadmium mit in Lösung, so daß der Niederschlag nur die Sulfide des Arsens, Antimons, Zinns, Quecksilbers, Bleis, Wismuts und Kupfers enthält. Das Cadmium kann getrennt dadurch ausgefällt werden, daß man das Filtrat mit weiterem Ammonium-thiocarbaminat versetzt⁶⁾ und durch vorsichtiges Erwärmen (Entweichen von unzersetztem COS) den p_{H} -Wert vergrößert. Sobald hierbei die gelbe Cadmiumsulfid-Fällung auftritt, unterbricht man das Erwärmen und filtriert den Niederschlag nach 2 min langem Stehen ab. Bei

anschließendem stärkeren Erhitzen des Filtrats bis zum Kochen (weitere p_{H} -Vergrößerung) scheidet sich rein weißes Zinksulfid aus, dem dann nach Größe der Löslichkeitsprodukte die übrigen Schwefelammon-Metalle folgen, welche aber zweckmäßiger mit Schwefelammon gefällt werden (Versuch 6). Gibt man das Ammonium-thiocarbaminat in die Analysenlösung bei Zimmertemperatur nicht mit der erforderlichen Sorgfalt (COS-Gasentwicklung), so fällt das Cadmiumsulfid und gegebenenfalls auch das Zinksulfid mit den übrigen Sulfiden der Schwefelwasserstoff-Gruppe aus. Dies ist aber keineswegs tragisch, da das Zinksulfid durch Digerieren des Niederschlags mit $\frac{1}{4}$ n-HCl leicht wieder in Lösung gebracht und so getrennt weiter verarbeitet werden kann, während das Cadmium bei den übrigen Sulfiden nach der klassischen Methode unschwer nachzuweisen ist. Ein etwaiger Überschuß an Fällungsreagens im salzsauren Filtrat (Schwefelammon-Metalle) ist durch einfaches Kochen zu beseitigen, wobei das Ammonium-thiocarbaminat unter Entwicklung von geruchlosem COS-Gas (2) in Ammoniumchlorid übergeht, das für die anschließende Schwefelammon-Fällung sowieso hinzugefügt werden muß.

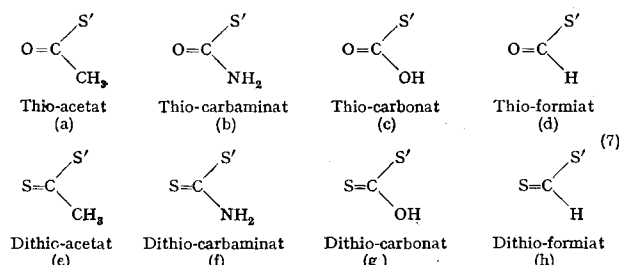
Eine Trennung des Cadmiums (oder Zinks) von den anderen Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe kann statt durch Erwärmen der Analysenlösung ($[\text{H}^+]$ -Verringerung durch COS-Entwicklung) natürlich auch durch Verdünnen der Lösung ($[\text{H}^+]$ -Verringerung durch Wasserzusatz) nach Fällung der übrigen Schwefelwasserstoff-Metalle bewirkt werden. Versetzt man z. B. eine Lösung von Kupfer- und Cadmiumsalz in der Kälte beim p_{H} -Wert 0.5 ($\frac{1}{3}$ n-HCl) schrittweise mit einer ausreichenden Menge Ammonium-thiocarbaminat und kocht die Lösung nach 1 min langem Stehen kurz auf, so fällt reines schwarzes Kupfersulfid aus, während das Cadmiumsulfid nach erneuter Zugabe von Fällungsmittel⁶⁾ erst nach vorheriger Verdünnung der Lösung aufs Doppelte in der Siedehitze ausfällt⁷⁾ (Versuch 7). Diese Art der Trennung von Kupfer und Cadmium ist einfacher und eindeutiger als die klassische Methode der Trennung über die komplexen Cyanide, welche bei zu niedrigem p_{H} -Wert Veranlassung zur Bildung von gelbem, Cadmiumsulfid vortäuschenden Flaveanwasserstoff geben kann. Ebenso kann man z. B. Kupfer und Zink einfach dadurch quantitativ voneinander trennen, daß man die Lösung bei einem p_{H} -Wert von 0.5 ($\frac{1}{3}$ n-HCl) in der Kälte schrittweise mit Ammonium-thiocarbaminat versetzt und nach viertelstündigem Stehen lassen zum Sieden erhitzt, wobei mit quantitativer Ausbeute reines, leicht filtrierbares Kupfersulfid ausfällt⁸⁾, während sich das Zinksulfid, mit ebenfalls quantitativer Ausbeute, erst nach Verdünnen des Filtrats aufs Doppelte in der Siedehitze ausscheidet⁹⁾ (Versuch 8).

⁷⁾ Selbstverständlich ist bei der Fällung des Kupfersulfids ein allzugroßer Überschuß an Ammonium-thiocarbaminat tunlichst zu vermeiden, um ein teilweises Ausfallen des Cadmiumsulfids mit dem Kupfersulfid zu verhindern. Bei einiger Übung läßt sich leicht erkennen, ob neben dem Kupfersulfid auch das Cadmiumsulfid auszufallen beginnt, weil Kupfersulfid sich zu großen schwarzen Flocken zusammenballt, während Cadmiumsulfid feiner verteilt bleibt und dadurch die überstehende Lösung gelb färbt.

⁸⁾ Die Wägung des durch Glühen des Kupfersulfids bei 850° erhaltenen Kupferoxyds ergab bei einem diesbezüglichen Trennungsversuch (Versuch 8) 291,5 mg Cu (berechnet: 292,4 mg).

⁹⁾ Das Zinksulfid kann wohl nur in den seltensten Fällen durch Trocknen bei 140° in die Wäageform übergeführt werden, da diese Bestimmungsform ein schwefelfreies Ammonium-thiocarbaminat voraussetzt, das normalerweise nicht vorliegen dürfte, da sich Ammonium-thiocarbaminat beim Stehen an Luft und Licht mehr oder weniger unter Abscheidung von Schwefel autoxydiert. So ergab beispielsweise die Wägung des Zinksulfids in einem diesbezüglichen Trennungsversuch (Versuch 8) 357 statt berechneter 331 mg Zn (es wurde zu diesem Versuch absichtlich ein nicht besonders gereinigtes Ammonium-thiocarbaminat verwendet). Will man trotzdem das Zink als Zinksulfid wägen, so glüht man es zweckmäßig in üblicher Weise im Rose-Tiegel nach Übersichten des Niederschlags mit der vierfachen Menge Schwefel im Wasserstoff-Strom.

Selbstverständlich gibt es neben dem Ammonium-thiocarbaminat noch viele andere schwefelhaltige Verbindungen, die den gestellten Anforderungen auf eine geruchfreie Ausfällung von Metallsulfiden entsprechen. So sind für diesen Zweck beispielsweise Verbindungen denkbar, die sich vom Thiocarbaminat (7b) durch Ersatz der NH_2 -Gruppe durch CH_3 , OH oder H und/oder Ersatz des O-Atoms durch S ableiten:



Von diesen sind, wie eine nachträgliche Durchsicht der Literatur ergab, bereits einige als Ersatz für Schwefelwasserstoff vorgeschlagen worden.

So haben z. B. R. Schiff und N. Tarugi¹⁰⁾ schon vor fast 60 Jahren (1894) den Ersatz von Schwefelwasserstoff durch Thioessigsäure (7a) in Form von Ammonium-thioacetat empfohlen und in ihren Laboratorien eingeführt. Die beim Versetzen saurer Metallsalzlösungen mit Ammonium-thioacetat in der Kälte primär ausfallenden Metall-thioacetate¹¹⁾ sind beständiger als die entsprechenden Thiocarbaminat, so daß man zur Umwandlung in die Sulfide zum Sieden erhitzen muß. Außerdem tritt die Sulfid-Bildung nicht wie im Falle des Thiocarbaminats bei konstantbleibendem pH -Wert ein. Dementsprechend entfallen hier die auf die Sulfid-Fällung in der Kälte und auf die Einstellung bestimmter pH -Werte gegründeten Trennungsmethoden. H. Flaschka und H. Jacobljevič¹²⁾ haben kürzlich (1950) den Vorschlag von Schiff und Tarugi variiert, indem sie die Thioessigsäure $\text{CH}_3\text{CS}(\text{OH})$ durch ihr Amid $\text{CH}_3\text{CS}(\text{NH}_2)$ (Thioacetamid) ersetzten.

P. Wenger, R. Duckert und E. Ankadjis¹³⁾ wiesen auf die Möglichkeit der Verwendung von Dithiokohlenstoff (7g) in Form von Kalium-äthylxanthogenat hin. Die beim Versetzen saurer Metallsalzlösungen mit Kalium-äthylxanthogenat in der Kälte ausfallenden Metall-xanthogenate sind so beständig, daß ihre Umwandlung in die Sulfide ein 20 min langes Erhitzen mit Lauge erfordert. Hier ist also die Fällung von Sulfiden nicht wie beim Thiocarbaminat in einem Arbeitsgang möglich. Auch läßt sich in diesem Falle ein Überschuß an Fällungsmittel nicht wie beim Thiocarbaminat durch einfaches Kochen, sondern nur durch oxydative Zerstörung beseitigen, was zur Ausfällung von Erdalkalisulfaten führen kann, die daher vorher abgetrennt werden müssen.

K. Gleu und R. Schwab¹⁴⁾ empfehlen die Verwendung der Dithiocarbaminsäure (7f) in Form N-disubstituierter Natriumdithiocarbaminat. Die beim Versetzen schwachsaurer bis alkalischer Metallsalzlösungen mit alkyliertem Natriumdithiocarbaminat in der Kälte ausfallenden Metall-dithiocarbaminat sind in alkalischer Lösung beständig, während sie in saurer Lösung unter Bildung von Schwefelkohlenstoff, Amin und Metallsalz zersetzt werden. In diesem Falle findet also keine Umwandlung in Sulfide statt.

Versuche

1) Darstellung von Ammonium-thiocarbaminat

In eine gesättigte Lösung von trockenem Ammoniak in absolutem Alkohol wurde Kohlenoxysulfid (dargestellt durch Einwirkung von 50proz. Schwefelsäure auf gesättigte Ammoniumrhodanid-Lösung) eingeleitet. Nach einigen Stunden begann die Ausscheidung eines schwach gelblichen Kristallpulvers, das abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und schließlich mit Äther getrocknet wurde. Das so erhaltene, ungereinigte Präparat diente für die folgenden Versuche.

2) Fällung einzelner Sulfide der Schwefelwasserstoffgruppe

200 mg Kupfersulfat wurden in 10 cm³ 1 n-Salzsäure gelöst und bei etwa 60° mit 200 mg Ammonium-thiocarbaminat (Molverhältnis $\text{Cu}^{2+} : \text{COS}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 2,66$) in kleinen Anteilen ver-

setzt. Unter Aufschäumen (Kohlendioxid-Entwicklung) bildete sich hierbei schwarzes, außerordentlich leicht filtrierbares Kupfersulfid. Während der Reaktion, die nur etwa 2 min in Anspruch nahm, war nicht der geringste Schwefelwasserstoff-Geruch wahrnehmbar. Das Filtrat ergab beim Versetzen mit Ammoniak und Schwefelammon keinerlei Nachfällung, ein Beweis für die Vollständigkeit der Sulfid-Fällung. Eine analoge Fällung von Kupfersulfid in der Siedehitze hatte das gleiche Ergebnis.

In derselben Weise und mit demselben Resultat ließen sich je 200 mg HgCl_2 , PbCl_2 , BiOCl , SnCl_2 , $\text{KSb}(\text{OH})_6$ und $\text{Cu}_4(\text{AsO}_2)_6$ ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$)₂ mit je 200 mg¹⁵⁾ Ammonium-thiocarbaminat sowohl bei 60° wie in der Siedehitze quantitativ als Sulfide fällen. Auch die Fällung von Kombinationen wie $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{As}^{3+}$ oder $\text{Pb}^{2+}/\text{Hg}^{2+}/\text{Sb}^{3+}$ führte zu gleichen Ergebnissen. Cadmium fiel aus 1 n-Salzsäure noch nicht aus, sondern schied sich erst bei Säurekonzentrationen < 0,2 aus. Zink lieferte in < 0,1 n-Salzsäure in der Siedehitze einen weißen, carbonat-freien Sulfid-Niederschlag; in 0,2 n-Säure trat dieser Niederschlag noch nicht auf.

3) Fällung von Molybdänsulfid

200 mg Ammonium-molybdat wurden in 2 n-Salzsäure gelöst und mit Ammonium-thiocarbaminat versetzt, wobei keine Reaktion festzustellen war. Beim Verdünnen aufs Doppelte (1 n-Salzsäure) trat Reduktion zu Molybdänblau ein. Weitere Verdünnung aufs Doppelte (0,5 n-Salzsäure) führte in der Siedehitze zu Braunfärbung, jedoch nicht zum Ausfallen von Sulfid. Bei Zugabe von viel Ammonium-thiocarbaminat in der Wärme (pH -Vergrößerung durch Thiocarbaminat-Zersetzung) färbte sich die Lösung unter Aufschäumen (CO_2 - und COS -Entwicklung) und Thiomolybdat-Bildung blutrot. Durch Ansäuern konnte aus dem Thiosalz das braune Molybdänsulfid MoS_3 gefällt werden. Die äußeren Erscheinungen der Sulfid-Fällung mit Ammonium-thiocarbaminat entsprachen also vollkommen denen der Fällung mit Schwefelwasserstoffgas.

4) Reaktionsmechanismus der Sulfid-Fällung

Eine Lösung von Kupfersulfat in 1proz. Salzsäure (0,3 n-HCl; $\text{pH} = 0,5$) wurde in der Kälte mit einer ausreichenden Menge Ammonium-thiocarbaminat versetzt. Hierbei fiel ein weißer Niederschlag (Kupfer-thiocarbaminat) aus, der sich schon nach wenigen Sekunden bräunte und nach 15 min braun, nach 8 h tief-schwarz (Kupfersulfid) war. Wurde der Niederschlag gleich nach der Fällung abfiltriert und ausgewaschen¹⁶⁾, so färbte er sich beim Übergießen mit Natronlauge unter gleichzeitiger Ammoniak-Entwicklung sofort schwarz (6). Ebenso ging er beim Erhitzen in saurer Lösung unter gleichzeitiger Kohlendioxid-Entwicklung momentan in schwarzes Kupfersulfid über (5).

5) Fällung der H_2S -Gruppe bei Abwesenheit der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe

2 g der Analysensubstanz (enthaltend alle Metalle der H_2S -Gruppe) wurden in starker Salzsäure gelöst und die Lösung solange gekocht, bis sie durch Verdampfen den HCl-Gehalt der konstant siedenden Salzsäure (20 Gew.-% $\text{HCl} = 6 \text{ n-HCl}$) erreicht hatte. Das hierbei vorliegende Volumen betrug 10 cm³. 1 cm³ dieser Lösung (entspr. 200 mg Analysensubstanz) wurde dann mit destilliertem Wasser auf 25 cm³ verdünnt (0,24 n-HCl; $\text{pH} = 0,6$), in der Kälte mit 400 mg Ammonium-thiocarbaminat versetzt und nach kurzem Stehen zum Sieden erhitzt, wobei die Sulfide in ausgezeichnet filtrierbarer Form ausfielen.

6) Fällung der H_2S -Gruppe bei Gegenwart der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe

2 g der Analysensubstanz (enthaltend alle Metalle der H_2S - und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe) wurden wie zuvor behandelt und die erhaltene Endlösung (200 mg Substanz in 25 cm³; $\text{pH} = 0,6$) in der Kälte unter kräftigem Schütteln mit 400 mg Ammonium-thiocarbaminat in kleinen Anteilen versetzt, wobei peinlichst darauf geachtet wurde, daß keine Gasentwicklung (unzersetztes Kohlenoxysulfid) eintrat. Dann wurde die Reaktionsmischung 15 min stehen gelassen, wobei sich die zunächst ausgefallenen hellfarbigen Thiocarbaminat unter Kohlendioxid-Entwicklung in die dunkelfarbigen, leicht filtrierbaren Sulfide (alle H_2S -Metalle außer Cadmium) umwandelten. Das Filtrat der Fällung ergab beim Zusatz von weiteren 100 mg Ammonium-thiocarbaminat keine Fällung mehr und wurde dann vorsichtig solange erwärmt, bis ein gelber Niederschlag (Cadmiumsulfid) ausfiel, worauf das Er-

¹⁰⁾ Gaz. chim. ital. 24, II, 551 [1894]; Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 3437 [1894]. Vgl. E. Selvatici, Bol. Chim. Farm. 47, 73 [1908]; Bull. de l'Assoc. Chim. Sucr. et Dist. 27, 361 [1909].

¹¹⁾ N. Tarugi, Gaz. chim. ital. 25, 341 [1895].

¹²⁾ Analyt. Chim. Acta 4, 247, 351, 356 [1950].

¹³⁾ Helv. Chim. Acta 28, 1316, 1592 [1945].

¹⁴⁾ Diese Ztschr. 62, 320 [1950].

¹⁵⁾ Im Falle der Antimon-Verbindung $\text{KSb}(\text{OH})_6$ wurde wegen der Oxydationswirkung des fünfwertigen Antimons die doppelte Menge Ammonium-thiocarbaminat (400 mg) verwendet.

¹⁶⁾ In den wenigen Minuten des Filtrierens und Auswaschens verfärbte sich der weiße Niederschlag bereits nach braun hin.

wärmen unterbrochen wurde. Nach 2 min langem Stehen wurde abfiltriert und das Filtrat zum Sieden erhitzt, wobei sich rein weißes Zinksulfid abschied, dem später die übrigen Sulfide der Schwefelammon-Gruppe folgten.

7) Trennung von Kupfer und Cadmium

200 mg einer aus Kupfersulfat und Cadmiumchlorid bestehenden Analysesubstanz in 25 cm³ 0.3n-Salzsäure wurden in der Kälte schrittweise mit 100 mg Ammonium-thiocarbaminat versetzt, die Reaktionsmischung 1 min stehen gelassen und dann kurz aufgeköcht, wobei reines schwarzes Kupfersulfid entstand. Das Filtrat, das bei weiterem Zusatz von 50 mg Ammonium-thiocarbaminat kein weiteres Kupfersulfid mehr ergab, wurde dann aufs Doppelte verdünnt und zum Sieden erhitzt, wobei reines gelbes Cadmiumsulfid ausfiel.

8) Trennung von Kupfer und Zink

Eine 292.4 mg Cu²⁺ und 330.7 mg Zn²⁺ enthaltende Lösung wurde mit 12.5 cm³ 20proz. Salzsäure versetzt und mit dest. Wasser auf 250 cm³ verdünnt, entsprechend einem Gehalt von 1% HCl (0.3 n-HCl). Zu 50 cm³ der so erhaltenen Lösung wurden dann in der Kälte schrittweise 400 mg (ungereinigtes) Ammonium-thiocarbaminat hinzugegeben. Das nach viertelstündigem Stehen und anschließendem Aufkochen abfiltrierte Kupfersulfid ergab nach dem Glühen bei 850° 72.9 mg CuO, entsprechend 291.5 mg Cu (theoretisch: 292.4 mg). Das Filtrat wurde mit weiteren 200 mg Ammonium-thiocarbaminat versetzt, wobei keine weitere Fällung eintrat, aufs Doppelte verdünnt und zum Sieden erhitzt. Hierbei fiel rein weißes Zinksulfid aus, das nach dem Trocknen bei 140° 106.5 mg wog, entsprechend 357.0 mg Zn (theoretisch: 330.7 mg). Das Mehrgewicht war – erwartungsgemäß – auf den Schwefelgehalt des verwendeten ungereinigten Ammonium-thiocarbaminats zurückzuführen³⁾.

Zusammenfassung

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Verwendung von Thiocarbaminaten zur Fällung von Metallsulfiden der H₂S-Gruppe gegenüber der Fällung mit Schwefelwasserstoff-Gas und gegenüber anderen in der Literatur als Ersatz für Schwefelwasserstoff vorgeschlagenen Fällungsmitteln eine Reihe bedeutender Vorteile mit sich bringt:

1) Die Ausfällung der Sulfide geschieht ohne jede Geruchsbelästigung. Sie kann daher auf dem Arbeitsplatz vorgenommen werden. Besondere Schwefelwasserstoff-Abzüge oder eigene Schwefelwasserstoff-Räume mit

Kipps oder Zentralentwicklungsanlagen werden damit entbehrlich.

2) Die Niederschläge fallen sowohl in der Kälte wie in der Wärme in besonders leicht filtrierbarer, rasch absitzender Form aus.

3) Arsen fällt nicht nach, was bei Verwendung von Schwefelwasserstoff erfahrungsgemäß nur schwer verhindert werden kann.

4) Die Ausfällung und Verarbeitung der Sulfid-Niederschläge erfordert nur kurze Zeit und ist normalerweise in wenigen Minuten beendet.

5) Da neben Schwefelwasserstoff bei der sauren Zersetzung von Ammonium-thiocarbaminat nur Kohlendioxyd und Ammonsalz entstehen, werden keine störenden Ionen eingeschleppt, wie dies bei vielen anderen Vorschlägen zum Ersatz des Schwefelwasserstoffs der Fall ist¹⁷⁾.

6) Der vorgegebene p_H-Wert bleibt während der Sulfid-Fällung konstant. Durch Variation der p_H-Werte (Erwärmung, Verdünnung) können somit in einfachster Weise quantitative Trennungen von Metallen erreicht werden.

7) Ein Überschuß an Fällungsreagens ist durch einfaches Erwärmen der sauren Lösung (Entweichen von geruchlosem Kohlenoxysulfid-Gas) zu beseitigen.

Man sollte daher allmählich dazu übergehen, die etwas antiquierte klassische Methode der Sulfid-Fällung mit gasförmigem Schwefelwasserstoff zugunsten der wesentlich vorteilhafteren Fällung mit latent gebundenem Schwefelwasserstoff, z. B. in Form von Ammonium-thiocarbaminat oder anderer Thiocarbaminaten aufzugeben. Selbstverständlich steht nichts im Wege, das verwendete Thiocarbaminat statt als Pulver in Form von Tabletten der Analysenlösung zuzugeben. Um hierbei das Fällungsmittel in genügend feiner Dosierung zufügen zu können, empfiehlt es sich dabei, Tabletten von etwa 50 mg Gewicht oder weniger anzuwenden.

Eingeg. am 23. Januar 1952

[A 413]

¹⁷⁾ Erwähnt sei etwa noch die Sulfid-Fällung mit Phosphorpentasulfid (A. Purgotti, Gazz. chim. ital. 42, 11, 58 [1912]), die zur Bildung von Phosphorsäure, und die Fällung mit Natriumthiosulfat (E. Defrance, J. Pharmac. Belg. 13, 711 [1931]), die zur Bildung von Schwefelsäure Veranlassung gibt.

Zuschriften

Beobachtungen bei der photochemischen Sulfochlorierung von Kohlenwasserstoffen¹⁾

Von Prof. Dr. H. KROEPPELIN, Dipl.-Chem. A. F. Frh. v. EBERSTEIN, Dr. W. FREISS, Dipl.-Chem. G. KÄBISCH und Dr. W. OPITZ

Aus dem Institut für Chem. Technologie der Techn. Hochschule Braunschweig

Wir bearbeiten die Sulfochlorierung von Kohlenwasserstoffen seit längerer Zeit. Über die Dunkelreaktion haben wir bereits berichtet²⁾. — Die Versuche wurden im allgem. in Glasgefäßen unter Belichtung mit einer Osram-HNT-Leuchtröhre vorgenommen. Die Gase wurden durch eine Glasfritte eingeleitet. Die Kühlung der Gefäße war nach Bedarf veränderlich; die Temperaturen des Reaktionsgemisches wurden mit Thermoelement oder 1/10°-Thermometer verfolgt. SO₂ und Cl₂ wurden meist im Verhältnis 1,3:1 eingeleitet. Die auf das Reaktionsgefäß auffallende Lichtenergie wurde gemessen. Die absorbierte Energie wurde wegen der starken Streuung an den Gasbläschen bisher nicht bestimmt. — Die wichtigsten unserer Ergebnisse sind:

1) Die Löslichkeiten von Cl₂, SO₂ und HCl in Reinstkogasinn wurde bei 20°, 40° und 60° und bei Drucken von 100 bis 1000 mm Hg bestimmt; sie verhalten sich wie ca. 9:3:1.

¹⁾ Im Auszug vorgetr. vor dem GDCh-Ortsverband Freiburg am 15. Febr. 1952.

²⁾ H. Kroepelin, W. Opitz u. W. Freiss, Erdöl u. Kohle 2, 498 [1949].

2) Je nach der Einleitungsgeschwindigkeit der Gase ist eine bestimmte Mindestintensität des auffallenden Lichtes notwendig, wenn alles Chlor umgesetzt werden soll. Eine Steigerung der Intensität über diesen „Bestwert“ ergibt keine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und keine Änderung im Reaktionsverlauf mehr.

3) Unterhalb des „Bestwertes“ beobachtet man bei abnehmen der Intensität nicht nur eine Abnahme des Gesamtumsatzes, sondern auch eine Verschlechterung des Chlor/Schwefel-Verhältnisses in den erhaltenen Produkten. (Bekanntlich geht neben der Sulfochlorierung auch stets eine Chlorierung einher).

Das Cl/S-Verhältnis (abgekürzt Cl:S) wurde stets gewichtsanalytisch bestimmt, da die Unterscheidung „verseifbares/unverseifbares Chlor“ nicht genügt.

4) Bei gleicher auffallender Intensität ergibt Licht kürzerer Wellenlänge (z. B. 400–436 mμ) ein niedrigeres Cl:S als längerwelliges Licht. Nach Filterung durch eine gesättigte Cl₂-Lösung in CCl₄ und K₂Cr₂O₇-Lösung wird keine Lichtreaktion mehr beobachtet.

5) Eine Verkleinerung des Verhältnisses Cl₂:SO₂ im eingeleiteten Gasgemisch verbessert das Cl:S in den Produkten bis zu einem Verhältnis im Frischgas von 1:1,3 merklich; danach wird die Abhängigkeit schwächer, so daß die Anwendung eines starken SO₂-Überschusses unwirtschaftlich erscheint.

6) Mit steigender Temperatur wird Cl:S im Produkt ungünstiger; so beträgt es unter sonst gleichen Versuchsbedingungen z. B. bei 25° C 1,2:1, bei 50° C 1,45:1.