

wasserstoffgas, anzuwenden. Der Schwefelwasserstoffapparat wird auch noch in Zukunft zum ständigen Inventar der analytischen Laboratorien gehören. Allein besonders für quantitative Fällungen ist die Sulfidfällung durch Thiosulfat, abgesehen von der Bequemlichkeit der Anwendung, unbedingt vorzuziehen.

b) Thioacetatmethode nach Schiff und Tarugi.¹⁾

(1894.)

Fügt man zu einer salzsauren Lösung der Metalle der zweiten Gruppe ²⁾ eine schwach ammoniakalische Lösung von thioessigsäurem Ammonium und erwärmt bis nahezu zum Siedepunkt, so werden die Metalle augenblicklich als Schwefelmetalle ausgeschieden, während nur ein ganz schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff auftritt. Nach Abkühlung und Filtration findet sich im Filtrate keine Spur von obigen Metallen und zwar selbst, wenn anfänglich Arseniate vorhanden waren, welche nach den bisherigen Methoden sehr schwer vollständig niederzuschlagen sind.

Das Gemisch der Schwefelmetalle wird nach den bekannten Methoden weitergetrennt und das Filtrat, nachdem es einige Minuten im Sieden erhalten wurde, wird wie gewöhnlich zum Aufsuchen der dritten und folgenden Gruppen verwendet. Gewöhnlich wird zu den Analysen etwa $\frac{1}{2}$ —1 Proz. Substanz angewandt und für diese Mengen sind 1,5 bis 2 ccm 30 g Ammoniumthioacetatlösung fast stets zur vollkommenen Fällung genügend.

Ammoniumthioacetat zersetzt sich mit heißer Salzsäure unter Entziehung eines sehr aktiven naszierenden Schwefelwasserstoffs, ohne jedoch jemals bei der Reaktion Schwefel abzuscheiden. Es hat außerdem die vorteilhafte Eigenschaft, in die zu analysierenden Flüssigkeiten keine störende Produkte einzuführen; mit Ausnahme von Salmiak, der nützlich ist, und von Essigsäure, die nicht schadet.

Die Methode war nach den Autoren 1894 im Universitätslaboratorium von Pisa in Gebrauch und sind die Schwefelwasserstoffapparate außer Gebrauch gesetzt worden.

Auch in den Händen der ungeübtesten Anfänger hat sich nach den Genannten die neue Methode bewährt.

Die Raschheit und Vollständigkeit aller Fällungen sind nach den Autoren überraschend.

Das Reagens $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{O} (\text{S} \cdot \text{NH}_4)$ ist das Ammoniumsalz der Thioessigsäure, diese selbst wird leicht dargestellt durch Einwirkung von Eisessig auf Phosphorpentasulfid; sie siedet bei ca. 95°, hat einen unangenehmen Geruch und ist in Wasser wenig löslich.

R. Schiff hat im Jahre 1895 (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895 S. 1204) ein Verfahren beschrieben, größere Mengen von Thioessigsäure leichter als bis dahin darzustellen. 1 Gewichtsteil gepulvertes Phosphorpentasulfid wird mit $\frac{1}{2}$ Gewichtsteil Glasscherben (nicht zu klein) und mit 1 Teil Eisessig gemischt und die Masse in einem Glasgefäße, das mit Thermometer und absteigendem Kühler versehen ist, auf dem Drahtnetze mit der leuchtenden Flamme angewärmt. Die Reaktion beginnt alsbald

¹⁾ R. Schiff und N. Tarugi, Ber. d. deutschen Chem. Ges. 1894, Bd. 27, S. 3437 bis 3439.

²⁾ Durch Schwefelwasserstoff fällbar.

Hingegen werden die Schwefelverbindungen von Nickel, Kobalt, Mangan, Zink in ammoniakalischer Lösung sogleich niedergeschlagen, aber da die übliche Anwendung von Schwefelammonium, keine Nachteile und Unannehmlichkeiten hat (!), so sahen die Autoren keine Veranlassung, in der vierten Gruppe das Schwefelammonium durch Ammoniumthioacetat zu ersetzen.

Schiff bemerkt, daß nach Privatmitteilungen der Ersatz des H_2S durch Thioessigsäure hauptsächlich wegen der durch obiges Verfahren behobenen Schwierigkeit, dieselbe in größeren Mengen darzustellen, sich nicht einbürgern konnte. Er verweist schließlich darauf, daß sich die Thioacetatmethode mit ganz besonderem Vorteil zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Arsens bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen eignet, da die Thioessigsäure unter allen Umständen absolut arsenfrei ist und in jeder Arsenlösung nach etwa 1 Minute langem Kochen das Arsen quantitativ gefällt ist.

Die Thioacetmethode scheint trotz der von den Autoren angegebenen und nicht unerheblichen Vorteile wenig Eingang in die Laboratorien gefunden zu haben. Der Hauptgrund dürfte wohl der sein, daß die Darstellung von größerer Menge Thioessigsäure, wie sie in stark frequentierten Laboratorien notwendig sein würden, unangenehm, zumindest un bequem ist ¹⁾ und die Thioessigsäure oder ihre Salze noch immer verhältnismäßig schwer erhältlich sind; zudem ist der Geruch der Thioessigsäure ebenfalls ein unangenehmer.

c) Thiocarbonat und -carbaminatmethode nach Hager und Vogtherr. (1885 und 1898.)

Hager hatte bereits 1885 (Pharm. Centralhalle 1885, Bd. 26, S. 368 bis 459) über die analytische Anwendung von Sulfo carbonaten und sulfocarbaminsäuren Salzen eine Reihe von Untersuchungen veröffentlicht. Nach Vogtherr (Ber. d. pharm. Ges. 1898 S. 23) hatte Hager die Salze der Säuren $HS-CS-SH$ und $H_2N-CS-SH$ im Sinne gehabt, ²⁾ deren Kalium- und Ammoniumsalze er darstellte. Beide Salze geben in Salzlösungen der verschiedenen Schwermetalle Sulfide dieser Metalle. Indessen bemerkt man nach Vogtherr in beiden Fällen die Widerstandsfähigkeit der CS-Gruppe bei diesen Umsetzungen. In den meisten Fällen entstehen in neutralen Lösungen zunächst Sulfo carbonate bzw. Sulfo carbamate, welche erst beim Kochen sich unter Abscheidung von Sulfiden zersetzen. Besonders stark tritt diese Erscheinung bei den Sulfo carbaminaten hervor von denen das Bleisalz einen weißen, das Kupfersalz einen gelben, das Zinksalz einen weißen Niederschlag bildet, welche erst durch längeres Kochen zersetzt werden.

Viel leichter gestaltet sich die Umsetzung des vorhandenen Schwefels in denjenigen Verbindungen, welche den Schwefel in einer Thiogruppe SH enthält. Unter diesen Körpern scheinen nach Vogt-

¹⁾ Siehe auch Ebler, Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 48 (1905), 61.

²⁾ Auf die nähere Charakteristik der verschiedenen schwefelhaltigen Derivate der Kohlensäure und der Carbaminsäure kann hier nicht näher eingegangen werden. (Siehe dieselben in kürzerer Fassung in den Lehrbüchern der organ. Chem. von Berntsen, sowie von Richter und Meyer-Jacobson, in eingehenderer Beschreibung in Beilsteins org. Chemie.)