

ohne irgendwie beunruhigendes Anschwellen und ist mittels der Flamme sehr leicht zu regulieren.

Wenn die Temperatur der Dämpfe auf etwa  $103^{\circ}$  gestiegen ist, bricht man die Operation ab. Das gelbe Produkt wird nochmals rektifiziert und das etwa zwischen  $92$  und  $97^{\circ}$  übergehende als reine Thioessigsäure entweder frei als 6proz. wässrige Lösung oder als Salz in 30proz. schwach ammoniakalischer Lösung in Anwendung gebracht. Man erhält so fast stets ein Drittel des Gewichtes der angewandten Essigsäure an reiner Thiosäure. In einem etwa 2 l fassenden Gefäße werden zu jeder Operation 300 g Phosphorpentasulfid, 150 g Scherben, 300 g Eisessig angewendet, wobei stets 97—100 g rektifizierter Thiosäure erhalten werden. Diese Menge, deren Darstellung keine Stunde in Anspruch nimmt, in 300 ccm Thioacetatlösung umgewandelt, genügt für mehr als 150 gewöhnlicher qualitativer Analysen im Unterrichtslaboratorium.

Löst man die Säure in einem geringen Überschuß verdünnten Ammoniaks, so erhält man eine gelbliche Lösung von schwachem, an Schwefelammonium erinnernden Geruch, welche man bis zum dreifachen Volum der ursprünglich angewandten Säure verdünnt. 10 ccm Säure sollen also 30 ccm Reagens liefern. Hebt man die Ammoniumthioacetatlösung längere Zeit auf, so trübt sie sich ein wenig, weshalb es vorteilhaft ist, sich durch Lösung der Säure jedesmal einen Vorrat für den Verbrauch von ca 8—10 Tagen zu bereiten. Die kalte, die fällbaren Metalle enthaltende salzsaure Lösung wird mit  $1\frac{1}{2}$ —2 ccm Lösung versetzt, hierauf bis nahezu zum Siedepunkt, aber nicht bis zum Sieden, erhitzt, vollständig erkalten gelassen. In dem vom Niederschlag getrennten Filtrate ist mit einem Tropfen Reagens zu prüfen, ob die Fällung vollständig gewesen ist.

### **Spezielle Angaben über das Verhalten der Metalle in salzsaurer Lösung gegen Ammoniumthioacetat.**

Arsenite und Arseniate. In der Kälte weißliche Trübung, in der Wärme augenblickliche und vollständige Fällung als Arsentrisulfid.

Wismut, Kupfer, Stanni- und Stannosalze. In der Kälte teilweise Fällung, in der Wärme vollständige.

Bleisalze. Kalt dunkelroter Niederschlag (vielleicht ein Sulfochlorür), welcher bei Erwärmen sich vollständig in Schwefelblei umwandelt.

Silbersalze. Chlorsilber in heißer konz. Salzsäure gelöst, wird vollständig als Schwefelsilber gefällt. Chlor-, Brom- und Jodsilber mit Thioacetatlösung erwärmt, wandeln sich vollständig in Schwefelsilber um.

Cadmiumsalze. Schwefelcadmium ist bekanntlich in warmer Salzsäure ziemlich löslich. Während des Erwärmens mit dem Reagens in salzsaurer Lösung löst sich daher der Niederschlag auf, erscheint aber bei völliger Abkühlung wieder.

Mercurisalze. Kalt roter Niederschlag (Sulfochlorid); warm Umwandlung in schwarzes Schwefelmetall.

Platinsalze. Kalt roter Niederschlag, warm vollständige Umwandlung in Schwefelplatin.

Goldsalze. Verhalten sich genau wie Platinsalze.

Ferrisalze. Werden augenblicklich zu Ferrosalzen reduziert.

Chromsäuresalze. Werden augenblicklich zu Chromsalzen reduziert.

Aluminium-, Mangan-, Nickel-, Kobalt- und Zinksalze in saurer Lösung werden nicht verändert.

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 <sup>1)</sup> 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, <sup>2)</sup> 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-

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

<sup>2)</sup> 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.)