

durchgeführt. Hierbei ergab sich, dass dreimaliges Eindampfen mit 97 procentigem Alkohol am günstigsten wirkt. Nach dem vierten Eindampfen mit Alkohol löste sich der Rückstand nicht mehr klar auf. Das Verdunsten vollzieht sich sehr schnell, falls während desselben Luft auf die Oberfläche der Flüssigkeit geblasen wird. Sulfate werden mit Baryumchlorid und Salzsäure vorher in säurehaltige Chloride umgewandelt, am besten in einem Maasskolben, und dann wird ein abpipettirter aliquoter Theil, wie oben beschrieben, behandelt.

Nitrate müssen zweimal mit concentrirter Salzsäure eingedampft und darauf in der mitgetheilten Weise säurefrei gemacht werden. Diese Methode wird da anwendbar sein, wo es sich darum handelt, ganze Reihen von Lösungen reiner Salze zu analysiren.

Ersatz des Schwefelwasserstoffs durch Thioessigsäure. Robert Schiff und N. Tarugi¹⁾ fügen zu einer kalten, salzsauren Lösung der Metalle eine schwach ammoniakalische Lösung von thioessigsäurem Ammon und erwärmen bis nahe, jedoch nicht ganz bis zum Siedepunkt. Es werden dann die Metalle augenblicklich als Schwefelmetalle ausgeschieden, während ein nur ganz schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff auftritt. Nach Abkühlung und Filtration findet sich im Filtrate keine Spur von Metallen, und zwar selbst dann nicht, wenn anfänglich Arseniate vorhanden waren.

Das Gemisch der Schwefelmetalle wird nach den gewohnten Methoden weiter getrennt und das Filtrat, nachdem es einige Minuten gekocht hat, wie gewöhnlich verwandt. Auf etwa 0,5 bis 1g Substanz genügen 1,5 bis 2 cc 30 procentige Ammoniumthioacetatlösung fast stets zur vollkommenen Fällung. Ammoniumthioacetat zersetzt sich mit heisser Salzsäure unter Entstehung eines sehr activen nascirenden Schwefelwasserstoffs, ohne jedoch jemals bei der Reaction Schwefel abzuscheiden; nebenbei bilden sich Chlorammonium und Essigsäure. Die Thioessigsäure wird leicht dargestellt durch Einwirkung von Eisessig auf Phosphor-pentasulfid; sie siedet bei 95⁰ C., hat einen unangenehmen Geruch und ist in Wasser wenig löslich.

Löst man die Säure in einem geringen Ueberschusse verdünnten Ammoniaks, so erhält man eine gelbliche Lösung von schwachem, an Schwefelammonium erinnernden Geruch, welche man bis zum dreifachen

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **27**, 3437. — Gazz. chim. ital. **24**, 551.

Volumen der ursprünglich angewandten Säure verdünnt. Hebt man die Ammoniumthioacetatlösung längere Zeit auf, so trübt sie sich ein wenig, weshalb es vortheilhaft sein wird, sich durch Lösen der Säure nur einen Vorrath für den Verbrauch von 8—10 Tagen zu bereiten.

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.

Wismuth-, Kupfer-, Stanni- und Stannosalze. In der Kälte theilweise Fällung, in der Wärme vollständige.

Bleisalze. In der Kälte dunkelrother Niederschlag (vielleicht ein Sulfochlorür), welcher sich bei dem Erwärmen vollständig in schwarzes Schwefelblei umwandelt.

Silbersalze. Chlorsilber, in heisser concentrirter 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 bisweilen auf, erscheint aber bei völliger Abkühlung wieder.

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

Platinsalze. Kalt, rother Niederschlag, über dessen Zusammensetzung die Verfasser eine weitere Veröffentlichung in Aussicht stellen; warm, vollständige Umwandlung in Schwefelplatin.

Goldsalze. Verhalten sich genau wie die Platinsalze.

Ferrisalze. Werden augenblicklich zu Ferrosalzen reducirt.

Chromsäuresalze. Werden augenblicklich zu Chromoxydsalzen reducirt.

Aluminium-, Mangan-, Nickel-, Kobalt-, Zink- etc. Salze werden in saurer Lösung nicht verändert. Dagegen werden die Schwefelverbindungen von Nickel, Kobalt, Mangan und Zink in ammoniakalischer Lösung sogleich niedergeschlagen.