

Wasseranalyse ist es oft schwer, vereinzelte pathogene Bakterien aus Wasser mit in die Culturen zu bringen, und eine Concentration der Bakterien wäre oft wünschenswerth. Durch plötzliches Gefrierenlassen bis auf eine tiefe Temperatur könnte das zu untersuchende Wasser bis auf einen kleinen Rest in Klareis verwandelt werden, worauf in diesem kleinen Wasserrest die sporadisch vorkommenden Bakterien jedenfalls dichter auftreten würden, wodurch sicher auch in die Probetropfen noch Repräsentanten gelangen müssten. Es wäre leicht, passende kleine Gefrierapparate zu diesem Behufe zu construiren. Bei der conservirenden Wirkung des Eises wäre auch keine die Untersuchung störende Veränderung der Bakterien während des Gefrierens zu befürchten.

Athen, Universitätslaboratorium, November 1894.

635. Robert Schiff und N. Tarugi: Ausschluss des Schwefelwasserstoffstroms aus der qualitativen Analyse. Dessen Ersatz durch Thioessigsäure.

(Eingegangen am 19. December.)

Alle Lehrenden und Lernenden der analytischen Chemie kennen die vielfachen Unannehmlichkeiten, welche die Anwendung des Schwefelwasserstoffs in den Unterrichtslaboratorien mit sich bringt, und wie viele haben schon den Wunsch geäußert, sich von diesem unbeliebten Reagens befreien zu können, ohne jedoch die allgemeinen analytischen Methoden hierdurch zu beeinträchtigen oder zu compliciren.

Durch die in den folgenden Zeilen beschriebene Methode, welche weit davon entfernt zu compliciren, die qualitative Untersuchung vielmehr vereinfacht und abkürzt, glauben wir das Problem gelöst zu haben.

Fügt man zu einer salzsauren Lösung der Metalle der zweiten Gruppe eine schwach ammoniakalische Lösung von thioessigsäurem Ammoniak und erwärmt bis nahe zum Siedepunkt, so werden 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, wenn anfänglich Arseniate vorhanden waren, welche, wie alle wissen, mit den bisherigen Methoden sehr schwer vollständig niederzuschlagen sind.

Das Gemisch der Schwefelmetalle wird nach den gewohnten Methoden weiter getrennt und das Filtrat, nachdem es einige Minuten gesiedet hat, wird wie gewöhnlich zum Aufsuchen der dritten und

folgenden Gruppen verwandt. Gewöhnlich wird zu den Analysen etwa $\frac{1}{2}$ —1 g Substanz angewandt und für diese Mengen sind 1.5 bis 2 ccm 30 proc. Ammonthioacetatlösung fast stets zur vollkommenen Präcipitirung genügend.

Ammonthioacetat zersetzt sich mit heisser Salzsäure unter Entstehung eines sehr activen, nascirenden Schwefelwasserstoffs, ohne jedoch jemals bei der Reaction Schwefel abzuscheiden. Es hat ausserdem die vortheilhafte Eigenschaft, in die zu analysirenden Flüssigkeiten keine störenden Producte einzuführen; nur Salmiak, der nützlich ist, und ein wenig Essigsäure, die nicht schadet.

Die neue Methode ist im hiesigen Universitätslaboratorium schon seit einiger Zeit im Gebrauch, und zwar sind zur grossen Befriedigung der Studenten und zum unberechenbaren Vortheile unserer Lungen die Schwefelwasserstoffapparate schon völlig abgeschafft und ausser Gebrauch gesetzt worden.

Auch in den Händen der ungeübtesten Anfänger hat sich die neue Methode tadellos bewährt und stets die besten Resultate geliefert.

Die Raschheit und Vollständigkeit aller Präcipitirungen sind überraschend.

Das Reagens $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{O} (\text{S} \cdot \text{NH}_4)$.

Thioessigsäure wird leicht dargestellt durch Einwirkung von Eisessig auf Phosphorpentasulfid, sie siedet bei ca. 95° , hat einen unangenehmen Geruch und ist in Wasser wenig löslich. Hoffentlich werden die chemischen Fabriken dafür Sorge tragen, die Säure bald den Unterrichtslaboratorien zur Verfügung zu stellen.

Löst man die Säure in einem geringen Ueberschuss 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 Ammonthioacetatlösung längere Zeit auf, so trübt sie sich ein wenig, weshalb es vortheilhaft sein wird, sich durch Lösung der Säure jedesmal einen Vorrath für den Verbrauch von ca. 8—10 Tagen zu bereiten. Man vertheilt das Reagens an die Practicanten in kleinen Fläschchen, durch deren Kork eine ca. 2 ccm haltende kleine Pipette gesteckt ist, und schreibt den Schülern vor, der kalten, fällbare Metalle enthaltenden, salzsauren Lösung $1\frac{1}{2}$ —2 ccm Lösung zuzusetzen, hierauf bis nahe zum Siedepunkt, aber nicht bis zum Sieden, zu erhitzen, vollständig erkalten zu lassen und in dem vom Niederschlage getrennten Filtrate mit einem Tropfen Reagens zu prüfen, ob die Präcipitation vollständig gewesen ist.

Verhalten der Metalle in Salzsäurelösung gegen Ammonthiacetat.

Arsenite und Arseniate. In der Kälte weissliche Trübung, in der Wärme augenblickliche und vollständige Präcipitirung als Arsentrisulfid.

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

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

Silbersalze. Chlorsilber, in heisser conc. Salzsäure gelöst, wird vollständig als Schwefelsilber gefällt. Chlor-, Brom- und Jodsilber mit Thiacetatlösung 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 welchen später berichtet werden wird; warm, vollständige Umwandlung in Schwefelplatin.

Goldsalze. Verhalten sich genau wie die Platinsalze.

Ferrisalze. Werden augenblicklich zu Ferrosalzen reducirt.

Chromsäuresalze. Werden augenblicklich zu Chromsalzen reducirt.

Aluminium-, Mangan-, Nickel-, Kobalt-, Zink- etc. Salze in saurer Lösung werden, wie vorauszusehen war, 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 und auch aus anderen, später mitzutheilenden Gründen, sehen wir keine Veranlassung, in der vierten Gruppe das Schwefelammonium durch Ammonthiacetat zu ersetzen.

Pisa, 15. December 1894.