

# Beiträge zur Spurensuche.

Von **F. Feigl**.

Aus dem 2. chem. Universitäts-Institut, Wien.

*(Eingelangt am 26. April 1930.)*

Alle Methoden der qualitativen Mikroanalyse, durch die eine weitgehende Unabhängigkeit von der Menge des Untersuchungsmaterials herbeigeführt werden soll, haben zwei grundsätzlich verschiedene Aufgaben in Betracht zu ziehen.

Zunächst die, in möglichst kleinen Substanzmengen solche Bestandteile schnell und sicher zu erkennen, die nach ihrer absoluten Menge nicht wesentlich voneinander verschieden sind. Zahlreiche Arbeiten und eine umfangreiche Literatur<sup>1)</sup> berücksichtigen diese Aufgabe; wengleich zur Lösung derselben, durch optische Betrachtung von Niederschlägen, durch besondere Art der Filtration usw., vielfach andere Methoden zur Anwendung gelangen als in der Makroanalyse, so stellt diese Art der mikrochemischen Analyse hinsichtlich der Forderung, die man an ihre Ergebnisse stellt, im wesentlichen nichts anderes dar als eine Parallelverschiebung der Makroanalyse in das Gebiet kleinster Substanzmengen. Es ist wohl überflüssig, an dieser Stelle zu betonen, welchen Wert diesbezügliche mikrochemische Methoden in Hinblick auf Material- und Zeitersparnis besitzen. Vielfach bieten sie ja die einzige Möglichkeit, um ohne Beschädigung des Untersuchungsmaterials oder beim Vorliegen geringer Quantitäten desselben exakte Schlüsse zu ziehen.

Die zweite Aufgabe der qualitativen Mikroanalyse betrifft die Auffindung geringer Stoffmengen, die mit großen Mengen anderer

---

<sup>1)</sup> Vgl. vor allem F. EMICH, Lehrbuch der Mikrochemie, II. Aufl. (1926); Mikrochemisches Praktikum (1924).

Stoffe vergesellschaftet vorliegen. F. EMICH<sup>2)</sup> hat hierfür die treffende Bezeichnung „Spurensuche“ eingeführt. Es scheint, daß dieser Aufgabe der mikrochemischen Analyse bisher nicht dieselbe Aufmerksamkeit zugewendet worden ist wie der zuerst genannten. Zum Teile rührt dies davon her, daß früher nicht so häufig wie jetzt ein aktuelles Bedürfnis dafür bestand, nach Stoffen zu suchen, deren Menge nur einen außerordentlich kleinen Bruchteil eines anderen Stoffes ausmacht. Sofern sich daher die Notwendigkeit ergab, geringfügige Verunreinigungen oder Beimengungen in Stoffen zu erkennen, wurden in der Regel größere Mengen des Untersuchungsmateriales zur Aufarbeitung gebracht. Die Erkenntnis der Wichtigkeit kleinster Stoffmengen für Eigenschaftswerte ist erst jüngerer Datums. Heute wissen wir, daß vielfach geringfügige Beimengungen die physikalischen Eigenschaften von Werkstoffen im günstigen und ungünstigen Sinne zu beeinflussen vermögen, und daß auch in Arzneimitteln (Reinheitsreaktionen der Arzneibücher) sowie im belebten Organismus geringe Mengen bestimmter Stoffe von größerer Bedeutung sein können als viele Stoffe, deren Nachweis keinerlei Schwierigkeiten bereitet. An die Analytiker ergeht daher immer häufiger die Forderung nach der schnellen und sicheren Erkennung von Stoffspuren.

Von chemischen Untersuchungen, die der Spurensuche dienen sollen, muß größtmögliche Empfindlichkeit und weitgehende Spezifität verlangt werden. Die Befürchtung, daß eine Reaktion „überempfindlich“ sein könne, fällt bei der Spurensuche wohl ganz weg. Vielmehr ist der Umstand zu beachten, daß hierbei das Gebiet der „unsicheren Reaktion“, wie F. EMICH<sup>3)</sup> den Bereich der ungewissen Nachweisbarkeit genannt hat, im ungünstigen Sinne verschoben wird, das heißt, daß die Empfindlichkeit eines Nachweises herabgesetzt wird. Leider sind die Fälle recht selten, in denen man von einer völligen Unbeirrbarkeit einer Reaktion sprechen darf; auch gänzlich „indifferente“ Stoffe können in mitunter gar nicht allzu großen Konzentrationen aus zum Teil noch unbekanntem Gründen eine wesentliche Herabsetzung der Empfindlichkeit von Nachweisen bewirken; daß dies gerade bei Spurennach-

---

<sup>2)</sup> Lehrbuch der Mikrochemie, Vorwort zur 2. Aufl., 5 (1926).

<sup>3)</sup> Ber., 43, 10 (1919).

weisen von Wichtigkeit ist, bedarf keiner Erläuterung und es erhellt daraus die Wichtigkeit der Kenntnis derzeit noch vielfach fehlender statistischer Daten bei Nachweisreaktionen, vor allem die Kenntnis der sogenannten „Grenzverhältnisse“<sup>4)</sup>. Von besonderem Werte für Spurennachweise dürften solche Reaktionen sein, bei denen ein Stoff durch seine katalytische Wirkung erkennbar wird, denn im Wesen der Katalyse liegt ja gerade die spezifische Wirkung kleiner Stoffmengen. In allen Fällen, in denen katalytische Reaktionen verwendet worden sind, haben sich auch tatsächlich stets so niedere Erfassungsgrenzen erzielen lassen, wie es mikrochemische Nachweise verlangen.

Um Spurennachweise durchzuführen, werden wir demnach alles daranzusetzen haben, um die Empfindlichkeit und Spezifität von Reaktionen zu erhöhen; im nachfolgenden sei als Erläuterung zu dieser Forderung über einige Versuche berichtet, bei denen es gelungen ist, durch geeignete Maßnahmen bestimmte Aufgaben der Spurensuche zu lösen.

## 1. Nachweis von Spuren Chromat in Kaliumpermanganat.

In der chemischen Literatur sind keine Angaben darüber enthalten, auf welche Weise Spuren von Chromat in Kaliumpermanganat (fest oder in Lösung) nachweisbar sind. Um die Lösung dieser Aufgabe handelte es sich gelegentlich einer Schiedsanalyse, durch die der Nachweis eines geringfügigen Chromatgehaltes in Permanganatlaugen einwandfrei zu führen war.

Für den Nachweis von Chromat steht die von P. CAZENEUVE<sup>5)</sup> beschriebene, überaus empfindliche und auch weitgehend spezifische Reaktion mit Diphenylkarbazid zur Verfügung, die bekanntlich in schwefelsaurer Lösung zu intensiv gefärbten Verbindungen führt, deren Konstitution bisher nicht bekannt ist. Bei Anwesenheit von Permanganaten ist dieser Nachweis sowohl wegen der Eigenfarbe des Permanganations als auch wegen dessen Oxydationswirkung nicht möglich. Die Reduktion von  $MnO_4^-$  zu  $Mn^{2+}$ -Ion bietet im vorliegenden Falle insofern Schwierigkeiten, als durch die Mehrzahl aller Reduktionsmittel in saurer Lösung nicht nur Perman-

<sup>4)</sup> Vgl. N. A. SCHOORL, Ztschr. f. analyt. Chem., **47**, 209 (1908).

<sup>5)</sup> C. rend., **131**, 346 (1900).

ganate, sondern auch Chromate reduziert werden; eine Reduktion in alkalischer Lösung war aber deshalb nicht angängig, weil, wie diesbezügliche Versuche ergaben, der hierbei entstehende Braunstein kleine Chromatmengen hartnäckig zurückzuhalten vermag. Nach zahlreichen Versuchen wurde schließlich festgestellt, daß Natriumazid, bzw. die Stickstoffwasserstoffsäure ein Reduktionsmittel darstellt, welches bei Zimmertemperatur auf Chromat nicht einwirkt, hingegen Permanganat momentan in Manganosalz überführt, wonach sich dann die Diphenylkarbazidreaktion unmittelbar anschließen läßt.

Der Nachweis von Spuren Chromat neben Permanganat läßt sich als Tropfenreaktion auf einer Tüpfelplatte folgendermaßen ausführen:

In die Vertiefung einer Tüpfelplatte wird ein Tropfen der Probelösung mit einem Tropfen Schwefelsäure (1 : 1) vermennt und ein Stäubchen Natriumazid eingetragen; es erfolgt sofort Reduktion von Permanganat unter lebhafter Stickstoffentwicklung und Entfärbung der vordem violetten Lösung. Wird nun ein Tropfen einer alkoholischen Diphenylkarbazidlösung zugesetzt, so tritt, je nach der Menge des etwa anwesenden Chromats, sofort oder nach einer Minute langem Stehen eine Violett- bis Rotfärbung auf.

Mit Hilfe dieser Reaktion konnten noch 0,5  $\gamma$  Kaliumchromat neben der 6000fachen Menge Kaliumpermanganat erkannt werden.

## 2. Nachweis von Nickelspuren in Kobaltsalzen.

(Nach Versuchen von Herrn H. J. KAPULITZAS.)

Als empfindliche und weitgehend spezifische Reaktion auf Nickel gilt die Umsetzung mit  $\alpha$ -Dioxymen, z. B. mit Dimethylglyoxim, die zu roten unlöslichen Nickelverbindungen führt. In reinen Nickellösungen als Tüpfelreaktion durchgeführt, ergibt sich eine Erfassungsgrenze von 1,5  $\gamma$  Nickel. Beim Aufbringen eines Tropfens einer Nickelsalzlösung auf mit Dimethylglyoxim durchtränktem Papier ist sogar noch die Erkennung von Nickel bei einer Verdünnung 1 : 3,300.000 möglich. In der chemischen Literatur ist nicht nachdrücklich darauf verwiesen, daß die Erkennung kleiner Nickelmenngen bereits neben relativ nicht allzu großen Mengen Kobalt versagt. Ursache hierfür ist einerseits der Verbrauch an

Reagens infolge Bildung löslicher Komplexsalze des Kobalts, andererseits der Umstand, daß Nickeldimethylglyoxim durch Kobalt-Dimethylglyoximverbindungen peptisiert oder sonstwie in Lösung gehalten wird. Beim Nachweis von kleinen Nickelmengen ist ferner der Umstand zu beachten, daß Kobalt- und Eisen(III)salze, die für sich allein mit Dimethylglyoxim keine unlöslichen Verbindungen liefern, bei gleichzeitiger Gegenwart einen braunen Niederschlag bilden, der nach J. G. WEELDENBURG<sup>6)</sup> eine Komplexverbindung zwischen Eisen, Kobalt und Dimethylglyoxim darstellt.

Für den Nachweis von wenig Nickel neben viel Kobalt ist von P. A. ROLLET<sup>7)</sup> ein Verfahren ausgearbeitet worden, dem eine Farb-reaktion zwischen Nickel, Dimethylglyoxim bei Gegenwart von Oxydationsmitteln zugrunde liegt, auf die der eine von uns<sup>8)</sup> zuerst aufmerksam gemacht hat. Nach unseren Erfahrungen versagt die erwähnte Reaktion zuweilen, wenn es sich darum handelt, in Kobaltsalzen Spuren von Nickel nachzuweisen. Zur Lösung dieser Aufgabe hat sich das nachstehend beschriebene Verfahren bewährt, mit dessen Hilfe es gelingt, Nickel neben beliebig großen Kobaltmengen zu erkennen.

Der Ausarbeitung dieses Spurennachweises sind folgende Überlegungen zugrunde gelegt worden:

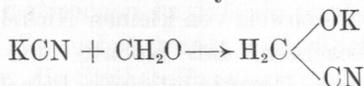
Nickel- und Kobaltsalze bilden mit Kaliumcyanid stabile Komplexverbindungen, und zwar entsteht einerseits  $K_2[Ni(CN)_4]$ , andererseits zunächst  $K_2[Co(CN)_4]$ , das bei Gegenwart von Luft oder von Oxydationsmitteln schnell in die Verbindung  $K_3[Co(CN)_6]$  übergeht. Die letztgenannte Verbindung ist gegenüber Dimethylglyoxim vollständig stabil. Hingegen ist das Nickelcyanid,  $Ni(CN)_2$ , mit Dimethylglyoxim in die bekannte rote Nickelverbindung überführbar, und lediglich bei Anwesenheit von überschüssigem Kaliumcyanid wird durch Komplexbildung die Konzentration des Nickelions so weit herabgesetzt, daß das Löslichkeitsprodukt des Nickeldimethylglyoxims nicht mehr erreicht werden kann. Es ist demnach möglich, aus einer kaliumcyanidhaltigen Nickellösung das Nickel mittels Dimethylglyoxim zu fällen, wenn man für eine

<sup>6)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **43**, 465 (1924).

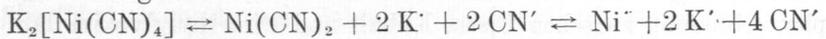
<sup>7)</sup> C. rend., **183**, 212 (1926); c. B., II, 1671 (1926).

<sup>8)</sup> F. FEIGL, Ber., **57**, 758 (1924).

Entfernung des überschüssigen Kaliumcyanids Sorge trägt. Diese Entfernung gelingt leicht und schnell durch Zusatz von Formaldehyd. Bekanntlich bildet Kaliumcyanid mit Formaldehyd gemäß



Cyanhydrin<sup>8a)</sup>, und durch die Bildung dieser Verbindung wird nun das Gleichgewicht



so weit zugunsten der Nickelionbildung verschoben, daß eine vollständige Fällung des Nickels auf Zusatz von Dimethylglyoxim erfolgen kann. Da die Verbindung  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  auch gegenüber Formaldehyd völlig beständig ist, so kommt es beim Nachweis von Nickelspuren in Kobaltsalzen lediglich darauf an, die Aldehyd- und Dimethylglyoximeinwirkung erst zu einem Zeitpunkt einsetzen zu lassen, in dem bereits alles Kobalt in das stabile Kobaltcyanid übergeführt ist. Dies kann in einfacher Weise sowohl in Form einer Epruvetten- (a) als auch in Form einer Tüpfelreaktion (b) erfolgen:

a) Etwa 5 ccm der zu prüfenden Lösung werden mit Kaliumcyanid versetzt, bis der zunächst entstehende Niederschlag wieder gelöst ist. Hierauf werden einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt und erwärmt, bis eine gelbe Lösung, herrührend von  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , entsteht. Zu der noch warmen Lösung wird eine Messerspitze festes Dimethylglyoxim zugesetzt und solange eingeeengt, bis die Lösung dickflüssig geworden ist; hierauf werden einige Tropfen Formaldehyd (40%ig) zugesetzt; die Lösung wird nun erkalten gelassen und dann mit Äther ausgeschüttelt; bei Anwesenheit von Nickel entsteht an der Trennungsfläche Äther—Wasser ein roter Saum von Nickeldimethylglyoxim.

b) Ein etwa linsengroßes Korn des zu prüfenden wasserlöslichen Kobaltsalzes (ca. 0,05 bis 0,06 g) sowie eine ebenso große Menge von nickelfreiem Kobaltsalz werden in zwei nebeneinander liegenden Vertiefungen der Tüpfelplatte in je 1 bis 2 Tropfen Wasser gelöst und dann tropfenweise mit einer konzentrierten Kaliumcyanidlösung unter Umrühren versetzt, bis der zunächst entstandene Niederschlag wieder in Lösung gebracht ist. Dann

<sup>8a)</sup> Vgl. hierzu die Angaben von E. SCHULEK, S. 260 dieser Zeitschrift.

werden zur Überführung in die Kobaltverbindung 1 bis 2 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt und unter Umrühren stehengelassen, bis die Lösung hellgelb (Farbe des  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ions) geworden ist, was in wenigen Minuten der Fall ist. Nun wird eine Messerspitze festes Dimethylglyoxim und hernach Formaldehyd (einige Tropfen) zugegeben und umgerührt. Bei Anwesenheit von Nickel färbt sich die Lösung orangerot, bezw. es fällt rotes Nickel-dimethylglyoxim aus. Die mit dem nickelfreien Präparat angestellte Parallelprobe bleibt unverändert gelb und gestattet, durch Vergleich sehr geringe, durch Nickelspuren bedingte Farbunterschiede zu erkennen.

Zum Nachweis von Nickelspuren in Lösungen, die gleichzeitig Kobalt- und Eisen(3)salze enthalten, hat sich folgendes Verfahren bewährt: 1 bis 2 Tropfen der zu untersuchenden Lösung werden in ein EMICH'sches Spitzenröhrchen gebracht, erwärmt und mit gesättigter Kaliumcyanidlösung versetzt, bis der zunächst entstehende Niederschlag wieder in Lösung geht; hierauf wird eine Messerspitze festes Dimethylglyoxim und einige Tropfen Formaldehyd zugegeben, mit einem dünnen Glasstäbchen verrührt und zentrifugiert. Bei Anwesenheit von Nickel ist das abgesetzte Dimethylglyoxim durch das Nickeldimethylglyoxim rot angefärbt.

#### **Darstellung von absolut nickelfreien Kobaltsalzen.**

10 g eines „nickelfreien“ Kobaltsalzes werden in Wasser gelöst und in der Wärme solange mit einer konzentrierten Kaliumcyanidlösung versetzt, bis der zunächst entstandene Niederschlag wieder gelöst und eine klare, grügelbe Lösung entstanden ist. Hierauf wird zwecks Überführung in  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  3%iges Wasserstoffsuperoxyd zugefügt und einige Minuten gekocht. Die Lösung soll honiggelb werden. Tritt die Umfärbung nicht ein, so ist noch Wasserstoffsuperoxyd zuzufügen. Sollte es zur Bildung geringer Niederschlagsmengen kommen, so filtriert man ab und engt das Filtrat so weit ein, bis es dickflüssig wird. Dann wird ein Überschuß von festem Dimethylglyoxim zugesetzt und zu der lauwarmen Lösung unter gutem Umrühren 40%iges Formaldehyd zugefügt. Es fällt nun beim Erkalten Nickeldimethylglyoxim neben festem Dimethylglyoxim aus. Nach einstündigem Stehen wird filtriert, das nickelfreie Filtrat am Sandbad zur Trockene verdampft und unter ständigem Rühren vorsichtig weiter erhitzt, bis die Masse zu verkohlen beginnt und ganz schwarz erscheint. Man läßt ein wenig erkalten, verrührt mit warmem Wasser zu einem Brei, setzt dann konzentrierte Salzsäure hinzu und erwärmt 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbad. Hierauf wird verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird aufgehoben. Der Rückstand wird nach Trocknen abgeglüht, mit Wasser zu einem Brei verrührt, mit Salzsäure behandelt,

nach Verdünnung filtriert und die beiden Filtrate vereinigt. Aus ihnen läßt sich nun durch Kalilauge Kobalhydroxyd fällen, welches nach gründlichem Waschen durch Abglühen in das Oxyd und durch Reduktion im Wasserstoffstrom in metallisches Kobalt überführbar ist. Durch Auflösen des gewaschenen Oxyds oder des Metalles in Säure und Auskristallisation lassen sich dann nickelfreie Kobaltsalze herstellen, die zur Anstellung der Parallelversuche (siehe oben) erforderlich sind.

### 3. Nachweis von Spuren Schwefelwasserstoff im Wasser.

(Nach Versuchen von Fr. L. WEIDENFELD.)

Zum Nachweis von Spuren Schwefelwasserstoff in Gebrauchswässern wird bekanntlich die Methylenblaureaktion nach E. FISCHER<sup>9)</sup> verwendet, welche in 1 Liter Wasser noch einen Gehalt von 0,018 mg Schwefelwasserstoff durch die Farbstoffbildung aufzufinden erlaubt. Bei Schwefelwasserstoffmengen, die von der obigen Erfassungsgrenze nicht zu weit entfernt sind, ist es stets erforderlich, den Nachweis in einem halben bis einem Liter Wasser zu führen; geringere Mengen können nicht erkannt werden, da ein Einengen sowohl wegen der Verflüchtigung von Schwefelwasserstoff als auch wegen der hierbei erfolgenden Oxydation untunlich ist. Bei getrübbten Wasserproben ist ferner die Erkennung einer geringfügigen Methylenblaubildung naturgemäß erschwert. Es dürfte deshalb der nachfolgend beschriebene Schwefelwasserstoffnachweis von einigem Interesse sein, da er es gestattet, in sehr einfacher Weise noch kleinere Schwefelwasserstoffmengen zu erfassen, als es durch die Methylenblaureaktion möglich ist.

Dem Nachweis liegt die dem sulfidisch gebundenen Schwefel eigentümliche, zuerst von E. RASCHIG<sup>10)</sup> beobachtete, katalytische Beschleunigung der Reaktion  $2\text{NaN}_3 + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{NaJ} + 3\text{N}_2$  zugrunde, worüber an anderer Stelle berichtet worden ist. Spuren von Sulfiden setzen die vorstehende, für sich allein nur unmeßbar langsam verlaufende Reaktion in Gang und können durch die Bildung des bei der Katalysenreaktion entstehenden Stickstoffes erkannt werden<sup>11)</sup>. Versucht man, durch unmittelbaren Zusatz einer Natriumazid-Jodjodkalilösung Schwefelwasserstoffsäure im Wasser nachzuweisen, so versagt dieser Nachweis infolge der Verdünnung bereits bei einer Grenzkonzentration 1 : 400.000. Hin-

<sup>9)</sup> Ber., 16, 2234 (1883).

<sup>10)</sup> Ber., 48, 2088 (1915).

<sup>11)</sup> F. FEIGL, Ztschr. f. analyt. Chem., 73, 321 (1928).

gegen läßt sich durch einen einfachen Kunstgriff in noch verdünnteren Lösungen eine Anreicherung des Sulfidschwefels erzielen, und zwar durch Ausschütteln einer Wasserprobe mit einem Tropfen Quecksilber. Durch diese Behandlung bildet sich auf der Oberfläche des Quecksilbers ein bei kleinen Schwefelwasserstoffmengen dem freien und bewaffneten Auge nicht sichtbares Sulfidhäutchen, das aber bereits ausreichend ist, um nach Abgießen des Wassers durch die Azid-Jod-Katalyse erkannt zu werden.

Die Ausführung des Schwefelwasserstoffnachweises ist folgendermaßen vorzunehmen:

10 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit einem Quecksilbertropfen in einer mit einem eingeriebenen Stöpsel verschließbaren Hartglaseprouvette geschüttelt; hiernach wird die über dem Quecksilbertropfen stehende Lösung abgegossen und das Quecksilber in einem kleinen Glasschälchen oder auf einem Uhrglas mit Jod-Azid-Lösung überdeckt. Durch das Auftreten von Stickstoffbläschen werden noch  $0,05 \gamma$  Schwefelwasserstoff in 10 ccm Wasser angezeigt. Durch die Methylenblaureaktion lassen sich im gleichen Volumen lediglich  $2,5 \gamma$  Schwefelwasserstoff erkennen.

Noch kleinere Schwefelwasserstoffgehalte können in einer großen Wassermenge erkannt werden, wenn man das Wasser portionenweise mit dem gleichen Quecksilbertropfen ausschüttelt und diesen mit der Jod-Azid-Reaktion prüft.

#### **4. Nachweis von Spuren freien Schwefels in Schwefelkohlenstoff.**

Für den Nachweis von freiem Schwefel in Schwefelkohlenstoff kann das unter 3. beschriebene Verfahren Anwendung finden, das heißt Anreicherung von Schwefel an einem Quecksilbertropfen in Form von Quecksilbersulfid und Identifizierung desselben durch die Jod-Azid-Reaktion. Die Umsetzung von Quecksilbermetall mit in Schwefelkohlenstoff gelöstem Schwefel ist erstmalig von E. OBACH<sup>12)</sup> beobachtet und zum Nachweis von Schwefel in Schwefelkohlenstoff herangezogen worden; bekanntlich erfolgt ja auch die Reinigung des Schwefelkohlenstoffes von darin gelöstem Schwefel durch Ausschütteln mit Quecksilber. Die Bildung von Quecksilber-

---

<sup>12)</sup> Journ. f. prakt. Chem., 18, 258 (1878).

sulfid ist bei beträchtlichen Schwefelmengen durch das Auftreten eines schwarzen Häutchens, bei kleineren Schwefelmengen durch einen irisierenden Belag auch ohne Jod-Azid-Reaktion zu erkennen; die Angaben OBACH's, daß durch diesen Quecksilbersulfidbelag in 30 ccm Schwefelkohlenstoff noch 0,0003 mg Schwefel zu erkennen seien, konnten wir jedoch nicht bestätigen; schon weitaus größere Mengen sind optisch nicht mehr zu erkennen. Lediglich durch die Jod-Azid-Reaktion ist eine für die Aufgabe der Spurensuche ausreichende Erfassungsgrenze zu erreichen. Der Quecksilbertropfen, welcher nach Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff auf Anwesenheit von Quecksilbersulfid zu prüfen ist, muß von Schwefelkohlenstoff vollständig befreit werden, da Schwefelkohlenstoff gleichfalls die Jod-Azid-Reaktion zu katalysieren vermag<sup>13)</sup>; dieser Umstand wird bei der nachfolgenden Ausführungsform beachtet:

10 ccm der Schwefelkohlenstofflösung werden mit einem Tropfen Quecksilber in einer eingeschliffenen Hartglaseprouvette geschüttelt, die Lösung abgegossen, das Quecksilber zur Entfernung des daran haftenden Schwefelkohlenstoffes in ein Schälchen gebracht und dieses in ein siedendes Wasserbad getaucht. Nach Verdampfung des Schwefelkohlenstoffes und Erkalten wird der Quecksilbertropfen auf einem Uhrglas mit Jod-Azid-Lösung übergossen, wobei sich bei Anwesenheit von Quecksilbersulfid Stickstoffbläschen an der Metalloberfläche festsetzen:

Auf diese Weise können noch 0,01  $\gamma$  Schwefel in 10 ccm Schwefelkohlenstoff nachgewiesen werden.

Statt des vorstehend beschriebenen Verfahrens zur Auffindung von in Schwefelkohlenstoff gelöstem Schwefel kann auch so vorgegangen werden, daß man zirka 1 ccm eines auf Schwefel zu prüfenden Schwefelkohlenstoffes in einem kleinen Schälchen eindunstet und die Spuren eines etwa verbleibenden Rückstandes mit alkalischer Natriumsulfidlösung kocht; dadurch wird Natriumthiosulfat gebildet, welches sich durch die Jod-Azid-Reaktion sicher identifizieren läßt. Wir konnten bei dieser Durchführung noch 0,5  $\gamma$  Schwefel in 1 ccm Schwefelkohlenstoff nachweisen.

---

<sup>13)</sup> F. FEIGL und E. CHARGAFF, Ztschr. f. analyt. Chem., 74, 376 (1928).