

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