

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 getrübten 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).