

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).