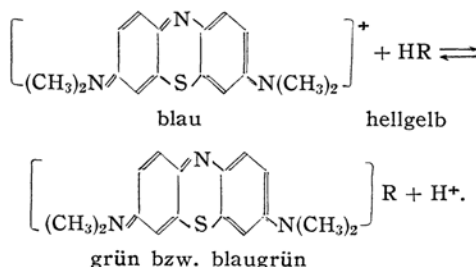


- 7) Vgl. E. Fischer, *Ber.* 16, 2234 (1883), sowie F. Feigl, „Spot Tests. I. Inorganic Applications,“ übersetzt von R. E. Oesper, 4. engl. Aufl., Amsterdam (1954), S. 283.

Die so gebildeten chinoiden Farbstoffkationen werden ins hellgelbe starksaure Kationenaustauschharz adsorbiert, und geben der Harzphase eine grüne oder blaue Färbung, die entschieden deutlicher im Vergleich mit der von Lösungsphase ist. Z. B.:



HR bedeutet ein starksaures Kationenaustauschharz von freier Säureform.

Dass das obige Ionenaustauschgleichgewicht wegen des grösseren Ionengewichts des Farbstoffkations beträchtlich auf der rechten Seite liege, trotzdem dieses Gleichgewicht verhältnismässig langsam erreicht werde, ist vor allem für den Nachweis des Sulfides sehr günstig<sup>8)</sup>.

#### Das in dieser Untersuchung benutzte Kationenaustauschharz

**Dowex 50W-X8<sup>9)</sup>**: Ein farbloses aus Styrol und Divinylbenzol dargestelltes starksaures Harz von Sulfonsäuretypus, das vor dem Gebrauch durch zweimaliges Durchlaufen der 2 N Salzsäure oder 2 N Lösung von Natriumchlorid und destilliertes Wassers in die HR- oder NaR-Form übergeführt wurde. Die Korngrösse ist 50 bis 100 Maschen von Tylerschem Normalsieb.

#### Versuchsanordnung

Auf einer weissen Tüpfelplatte<sup>2)</sup> versetzt man zuerst kleinste Menge vom festen Reagens mit einem Tropfen (0.04 cm<sup>10)</sup> mit Kapillarpipette) der Salzsäurelösung des Eisen(III)chlorides. Nach einige Minuten lang stehen gelassen, fügt man dazu einige Körnchen von Kationenaustauschharz, schüttelt danach um, und versetzt man mit einem

Tropfen der Probelösung. Von einigen Minuten bis einer Stunde nach, je nach der Sulfidmenge der Probelösung, entsteht am Rande oder über das Ganze der Harzkörnchen eine grüne bzw. blaugrüne Färbung, welche mit einer Lupe von etwa zwanzigfacher Vergrösserung wohl nachweisbar ist.

#### Bestimmung der Bedingungen höchster Empfindlichkeit

**1. Massflüssigkeit.**—Eine Reihe der Massflüssigkeiten wurde aus der wässrigen Lösung des extrareinen Natriumsulfides dargestellt, deren 1 ccm 7.85 mg von Sulfide (als S<sup>2-</sup>) enthielt<sup>11)</sup>. Alle folgende Vergleichen der Experimentalbedingungen wurden mit einer Lösung ausgeführt, deren ein Tropfen (0.04 ccm) 3.14 r von Sulfide enthielt.

**2. Schematische Darstellung von der scheinbaren Intensität der Färbung<sup>1)</sup>.**—Um die Versuchsergebnisse halbquantitativ zu bestimmen, stellte der Verfasser die scheinbare Intensität der Färbung durch eine Reihe der Zahlen, d. h., die Zeichen, —, ±, (+), + usw.<sup>12)</sup> durch 0, 1, 1.5, 2 usw. dar, und betrachtete die Gesamtsumme dieser Zahlen an allen für die Reaktion benutzten Vertiefungen von der Platte, die durch die Zahl der Vertiefungen geteilt wurde, als die scheinbare Durchschnittsintensität der Färbung. Nach diesem Verfahren kann man beispielsweise die Erfassungsgrenze der Reaktion durch die Durchschnittszahl „2“ deutlich bezeichnen.

**3. Die Bedingungen höchster Empfindlichkeit.**—Die Resultate der Vergleich der Empfindlichkeiten unter verschiedenen Bedingungen ausgeführter Reaktionen werden in Abb. I und Tabelle I kurz gefasst:

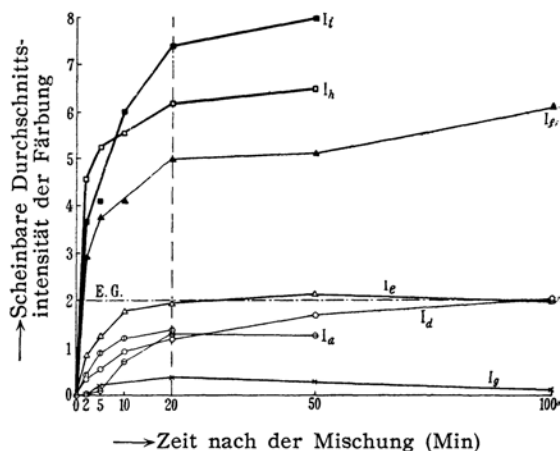


Abb. 1. Vergleich verschiedener Bedingungen.

11) Die Menge von Sulfide wurde folgenderweise einfach bestimmt: Nach der Oxydation der Probelösung mit bestimmtem Überschuss der 0.1 N Massflüssigkeit des Jodes, wurde deren Überschuss mit einer Massflüssigkeit des 0.1 N Natriumthiosulfats umgekehrt titriert.

12) In Bezug auf die Zeichen, —, ±, (+), 主, 半, usw., vergleiche Tabelle II von Fussnote 1).

8) Vgl. z. B. R. W. Richardson, *Nature*, **164**, 916 (1949) sowie M. Honda, „Ionenaustausch (Ion-kōkan)“ 1. Aufl. (japanisch), Tokyo (1954), S. 59.

9) Dowex 50 von verschiedenem Divinylbenzolgehalt, sowie Amberlite IR-120 und IR-112, die durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Natronlauge und ungefähr zehnprozentiger Lösung des Wasserstoffperoxyds fast völlig entfärbt werden, wurden gleichfalls benutzt, wobei befriedigende Ergebnisse erhalten wurden. In Bezug auf die Entfärbung der gefärbten starksauren Kationenaustauschharze, vergleiche M. Honda, H. Kakihana und Y. Yoshino, „Ionenaustauschharze (Ion-kōkan Jushi)“ 1. Aufl. (japanisch), Tokyo (1955), S. 48.

10) Da 0.02 ccm, der in den vorhergehenden Mitteilungen als ein Tropfen der Mikropipette verwendet wurde, für gewöhnliches mikroanalytisches Verfahren allzu klein ist, wählt der Verfasser von nun an „0.04 ccm“ als ein Tropfenmenge der Mikropipette aus.

TABELLE I  
VERSCHIEDENE REAKTIONSBEDINGUNGEN VON ABB. I

Nr. des Expts.	Zeichen	Ordnung der Versetzung von Reagenzien	und Probeflösung	Anmerkungen über die Resultate*	
		1.	2.	3.	4.
I <sub>a</sub>	⊕	Probelsg.**	1proz. Lsg. (3 N HCl) des <i>p</i> -Phenylendiamins	0.05 M Lsg. (6 N HCl) des Eisen(III)chlorids	NaR <i>a</i>
I <sub>b</sub>	⊙	Probelsg.	ungefähr 2 mg vom festen <i>p</i> -Phenylendiamin	0.05 M Lsg. (6 N HCl) des Eisen(III)chlorids	NaR <i>a</i>
I <sub>d</sub>	○	Probelsg.	ungefähr 1 mg vom festen <i>p</i> -Phenylendiamin	0.1 M Lsg. (12 N HCl) des Eisen(III)chlorids	NaR <i>a</i>
I <sub>e</sub> ***	△	ungefähr 1 mg vom festen <i>p</i> -Phenylendiamin	0.1 M Lsg. (12 N HCl) des Eisen(III)chlorids	NaR	Probelsg. <i>a</i>
I <sub>f</sub> ***	▲	Nadelspitzenmenge**** vom festen <i>p</i> -Phenylendiamin	0.1 M Lsg. (12 N HCl) des Eisen(III)chlorids	NaR	Probelsg. <i>b</i>
I <sub>g</sub> ***	×	Nadelspitzenmenge vom festen <i>p</i> -Phenylendiamin	0.03 M Lsg. (12 N HCl) des Eisen(III)chlorids	NaR	Probelsg. —
I <sub>h</sub> ***	□	Nadelspitzenmenge vom festen <i>p</i> -Phenylendiamin	0.1 M Lsg. (12 N HCl) des Eisen(III)chlorids	HR	Probelsg. <i>b</i>
I <sub>i</sub> ***	■	Nadelspitzenmenge vom festen <i>p</i> -Aminodimethylanilin	0.1 M Lsg. (12 N HCl) des Eisen(III)chlorids	HR	Probelsg. <i>c</i>

\**a*: mit sehr merklichem Unterschied

*b*: mit grösserem Unterschied

*c*: ohne Unterschied

\*\* Die hier benutzte Probeflösung enthält 3.14 r Sulfid (78.5 r/ccm).

\*\*\* Etwa 5 Min nach dem Zusatz von NaR oder HR wird die Probeflösung vorsichtig beigelegt.

\*\*\*\* Ungefähr 30 r.

TABELLE II

EINFLÜSSE DER BEGLEITUNGEN

Begleitungen	benutzter Verbindungstypus	Menge der Begleitungen	Nachweisbare Sulfidmenge	Grenzverhältnis	Anmerkungen
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Völlig hemmt die Reaktion.	—	—	Die oben erörterte Trennungsmethode ist gar nicht anwendbar
S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	"	"	—	" " "
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	"	—	" " "
F <sup>-</sup> *	KF	130 r	0.16 r	1:4.2×10 <sup>2</sup>	Nur wenn die Konzentration des Fluorides weniger ist, ist dieses Verhältnis nutzbar.
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )*	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.0 mg	1.6 r	1:6.5×10 <sup>2</sup>	—
"*	"	8.0 mg	0.31 r	1:2.6×10 <sup>5</sup>	Nach der Trennung von S <sup>2-</sup> als H <sub>2</sub> S.
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	KNO <sub>3</sub>	2.1 mg	0.25 r	1:8.3×10 <sup>4</sup>	—
Fe <sup>2+</sup>	Mohrsches Salz	Völlig hemmt die Reaktion.	—	—	Die obige Trennungsmethode ist wohl anwendbar.
"	"	2.3 mg	0.31 r	1:7.4×10 <sup>4</sup>	Nach der Trennung von S <sup>2-</sup> als H <sub>2</sub> S.

\* Zwei bzw. drei Tropfen der Eisen(III)chloridlösung werden angewendet.

Betrachtet man von diesen Ergebnissen und sorgsamsten Beobachtungen der Färbungen aus, wird das folgende Verfahren als ein am besten geeignetes festgestellt:

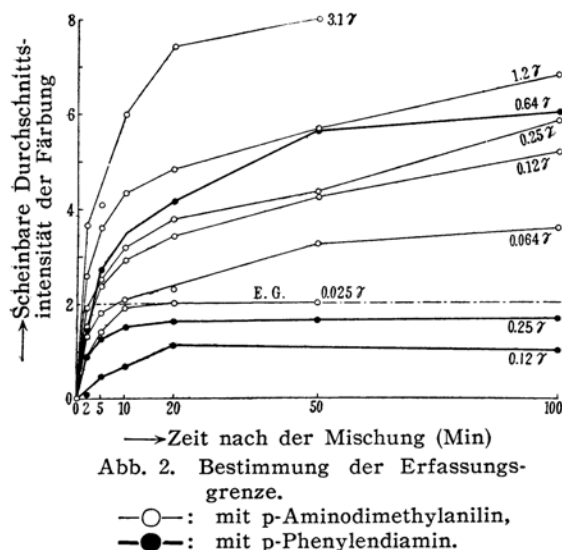
„Man versetzt auf einer Tüpfelplatte eine Nadelspitzenmenge vom festen *p*-Aminodimethylanilin mit einem Tropfen in die 12 N Salzsäure gelöster 0.1 M Lösung des Eisen(III)chlorids, und lässt sie etwa fünf Minuten lang stehen. Man fügt dann dazu einige Körnchen vom starksauren Kationenaustauschharz von HR-Form, rührt sie völlig mit einem kleinen Glasstab um. Nach einigen Minuten, versetzt man mit einem Tropfen der Probelösung, und beobachtet man die Grünfärbung, die die Harzphase nach zwanzig Minuten beinahe vollends liefert.“

Hier muss man besonders das entbehrende Überschuss des *p*-Aminodimethylanilins (ebenso wie des *p*-Phenylendiamins) und die niedrige Konzentration der Salzsäure sowie des Eisen(III)chlorids vermeiden, da diese beide die Reaktionsempfindlichkeit beträchtlich beschädigen.

Wie man aus der obigen Abbildung und dem folgenden Abschnitt ersieht, ist das *p*-Aminodimethylanilin als das Reagens für den Nachweis des Sulfides in mancher Hinsicht, z. B. grösserer Empfindlichkeit und bedeutend grösserer Sicherheit der Reaktionen, dem *p*-Phenylendiamin entschieden überlegen.

### Bestimmung der Erfassungsgrenze<sup>13)</sup>

Die Resultate der Experimente werden nach gleichem Verfahren mit dem vorhergehenden Abschnitts in Abb. 2 kurz zusammengestellt:



An diesen Reaktionen für den Nachweis des Sulfides ( $S^{2-}$ ) wurden die Erfassungsgrenze 0.05 r unter Grenzkonzentration  $1:0.8 \times 10^5$ , wenn man als Reagens *p*-Aminodimethylanilin verwendet, sowie dieselbe 0.3 r unter Grenzkonzentration  $1:1.3 \times 10^5$ , wenn man *p*-Phenylendiamin verwendet, festgestellt.

13) Hinsichtlich der Bedeutung der Erfassungsgrenze, vergleiche Fussnote 2).

### Trennung des Sulfides als Schwefelwasserstoff von den Begleitstoffen

Wenn die Probelösung fremde Ionen, die die Reaktion stören, enthält, ist es oft nötig die Sulfide in der Form von Schwefelwasserstoff von diesen Begleitstoffen zu trennen. Zu diesem Zwecke, stellte der Verfasser einen einfachen Apparat (Abb. 3) auf<sup>14)</sup>, worin Schwefel-

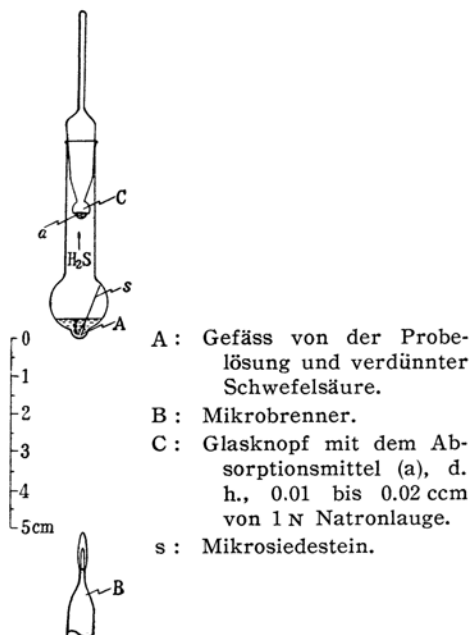


Abb. 3. Apparat zur Trennung und aufsaugung des Schwefelwasserstoffs.

wasserstoff, der durch gelindes Erhitzen der Probelösung mit verdünnter (1 bis 4 N) Schwefelsäure über Mikrobrenner<sup>15)</sup> sich entwickelt, in 0.01 bis 0.02 ccm von 1 N Natronlauge aufgesogen, und danach in gleicher Weise wie die obige ohne Störung der Begleitstoffe geprüft wird.

Die kleinste Sulfidmenge, die auf solche Weise deutlich nachgewiesen wird, ist doch 0.3 r unter Grenzkonzentration  $1:1.3 \times 10^5$ , wenn man als Reagens *p*-Aminodimethylanilin verwendet.

### Einflüsse der Begleitionen

Die Resultate der mit *p*-Aminodimethylanilin als der Vertreter dieser Art der Reagenzien ausgeführten Versuche werden in Tabelle II (S. 569) kurz gefasst:

### Zusammenfassung

1. Durch einfache Anwendung von der farblosen starksauren Kationenaustauschharze wird die Empfindlichkeit der Nach-

14) Vgl. F. Feigl, „Spot Tests. I. Inorganic Applications“, übersetzt von R. E. Oesper, 4. engl. Aufl., Amsterdam (1954), S. 46.

15) A. A. Benedetti-Pichler, „Introduction to the Microtechnique of Inorganic Analysis“, 1. Aufl., New York (1942), S. 8.

weisreaktion von Sulfide mit *p*-Aminodimethylanilin oder *p*-Phenylendiamin bemerkenswerterweise erhöht, wobei als Reagens *p*-Aminodimethylanilin in vieler Hinsicht weit überlegen ist.

2. Die Bedingungen höchster Empfindlichkeit werden durch genaue Untersuchungen vollkommen festgestellt, und die Einflüsse der Begleitonen werden ausführlich untersucht.

3. Durch schematische Darstellung von der scheinbaren Intensität der Färbung wird eine neue halbquantitative Methode zur

Bestimmung der Erfassungsgrenze sowie der Experimentalbedingungen vorgeschlagen und erfolgreich angewendet.

Zum Schluss möchte der Verfasser Herrn Prof. Dr. E. Minami für seine wertvolle Ratschläge über diese Untersuchung seinen herzlichen Dank aussprechen.

*Laboratorium der analytischen Chemie,  
Chemisches Institut der  
wissenschaftlichen Fakultät,  
Tokyo Universität, Tokyo*