

# Über einen neuen empfindlichen Nachweis von Sulfiden und Thiosulfaten.

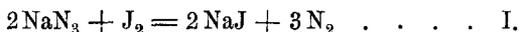
Von

F. Feigl.

Aus dem II. Chem. Univ.-Institut, Wien.

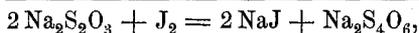
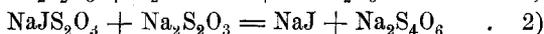
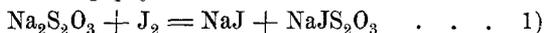
[Eingegangen am 23. April 1928.]

Gelegentlich seiner zahlreichen Versuche und Beobachtungen über Stickstoff- und Schwefelverbindungen hat F. Raschig<sup>1)</sup> auch auf die interessante Tatsache verwiesen, dass Lösungen von  $\text{NaN}_3$  und J (als  $\text{KJ} \cdot \text{J}_2$ ) auf einander ohne Einwirkung sind, dass aber durch Eintragen eines  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - oder  $\text{Na}_2\text{S}$ -Krystalles sofort stürmische Stickstoffentwicklung unter Verbrauch des Jods erfolgt. Der Zusatz von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  führt, wie die Messung des freigemachten Stickstoffs gezeigt hat, zur Umsetzung

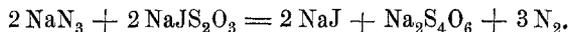


was die Grundlage der gasvolumetrischen Azidbestimmung nach F. Raschig bildet.

Diese katalytische Wirkung des  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  auf die Jod-Azidreaktion hat Raschig auf eine intermediäre Bildung von  $\text{NaJS}_2\text{O}_3$  bei der Entstehung von  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  zurückgeführt<sup>2)</sup>,



unter Annahme einer Einwirkung des nach 1) entstehenden Zwischenproduktes auf  $\text{NaN}_3$  gemäß:



1) Schwefel- und Stickstoffstudien S. 201 (1924); Ber. Deutsch. Chem. Ges. 48, 2088 (1915).

2) Dieser Mechanismus, der für alle jodometrischen Methoden wichtigen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - $\text{J}_2$ -Reaktion wird auch in dem bekannten Lehrbuch der analytischen Chemie von F. P. Treadwell, Bd. II, 12. Aufl., S. 389 (1927), sowie von J. M. Kolthoff, Maßanalyse, Bd. II, S. 342 (1928) angeführt.

Untersuchungen über die Jod-Azidreaktion, über die zu einem späteren Zeitpunkt ausführlicher berichtet werden soll, haben zu einer anderen Vorstellung über den Mechanismus dieser Reaktion geführt; es konnten nämlich zahlreiche und verschiedenartig gebaute schwefelhaltige Verbindungen aufgefunden werden, welche die für sich allein nicht erfolgende Jod-Azidreaktion auszulösen vermögen, bei denen aber eine Formulierung des Reaktionsmechanismus nach der Vorstellung von Raschig nicht zulässig ist<sup>1)</sup>. Die Ergebnisse aller bisherigen Versuche mit organischen und anorganischen Sulfiden lassen sich mit der Annahme in Einklang bringen, dass eine koordinative Bindung von Jod an Schwefel in bestimmten Atomgruppen für den Eintritt der Jod-Azidreaktion erforderlich ist<sup>2)</sup>.

Zu den Verbindungen, welche äusserlich in gleicher Weise wie  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  eine Umsetzung zwischen Azid und Jod gemäß I) herbeiführen, gehören sämtliche Metallsulfide, sowohl die wasserlöslichen als auch die in Säure unlöslichen. Selenide, Telluride, Arsenide und Antimonide sind, soweit bisher festgestellt werden konnte, auf die Jod-Azidreaktion ohne Einfluss. Diese Tatsache kann zu einem neuen, empfindlichen und für praktische Fälle der anorganischen Analyse auch spezifischen Nachweis der Sulfide dienen, der gegenüber den bisher üblichen Methoden zur Feststellung des sulfidisch gebundenen Schwefels mehrfache Vorteile besitzt.

Der Nachweis von Sulfiden in festen Substanzen lässt sich folgendermaßen als Reagensglasreaktion ausführen:

---

1) Es sei bemerkt, dass nach Raschig (a. a. O.) Brom-Azidlösungen sich wie Jod-Azidlösungen verhalten; eine analoge Formulierung der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Wirkung auch bei der Oxydation durch Brom begegnet deshalb Schwierigkeiten, weil eine Einwirkung von Br auf  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zu  $\text{SO}_4^{2-}$  und nicht zu  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  führt. Starkes Bromwasser zu einer  $\text{NaN}_3$ -Lösung hinzugefügt ruft übrigens lebhaftige Stickstoffbildung hervor, die durch KJ-Zusatz aufgehoben werden kann.

2) Will man die Induktion der  $\text{NaN}_3$ -J-Reaktion (I) durch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gemäß obiger Annahme mit der Tetrathionatbildung in Beziehung bringen, so erscheint eine intermediäre Bildung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \dots \text{J}_2$  diskutierbar. Diese Additionsverbindung würde sowohl der  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -Bildung durch einen innermolaren NaJ-Austritt, als auch einer Einwirkung auf gleichzeitig anwesendes  $\text{NaN}_3$  durch das koordinierte und reaktionsfähigere Jod Rechnung tragen. Vergl. F. Feigl u. E. Chargaff, Anz. Akad. der Wissenschaften, Wien, 10, 85 (1928).

Die feingepulverte Substanz wird in 5 *ccm* einer Mischung von gleichen Teilen annähernd  $\frac{2}{5}$ - $\text{NaN}_3$ - und  $\text{KJ} \cdot \text{J}_2$ -Lösung (die vorrätig gehalten werden kann) eingetragen oder die Jod-Azidlösung wird auf das Pulver gegossen. Nach einigem Umschwenken, wenn Benetzung des Pulvers erfolgt ist, tritt stürmische Gasentwicklung (Stickstoff) ein, die erst aufhört, wenn der grösste Teil des Jods verbraucht ist.

Die Reaktion wurde an sämtlichen auf nassem Wege darstellbaren Sulfiden, an den Verbindungen  $2\text{Ti}_2\text{S} \cdot \text{SnS}_2$  ( $\text{Ti}_2[\text{SnS}_4]$ ),  $\text{Ti}_2\text{S}_5$ ,  $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$  (und analog gebauten Quecksilbersulfosalzen) und schliesslich an folgenden natürlich vorkommenden Sulfiden<sup>1)</sup> nachgeprüft:

Antimonglanz . . . . .	$\text{Sb}_2\text{S}_3$
Arsenfahlerz . . . . .	$3\text{Cu}_3\text{AsS}_3 \cdot \text{Cu}_3\text{AsS}_4$
Arsenkies . . . . .	$\text{FeAsS}$
Bleiglanz . . . . .	$\text{PbS}$
Buntkupferkies . . . . .	$\text{Cu}_3\text{FeS}_3$
Covellin . . . . .	$\text{CuS}$
Kobaltglanz . . . . .	$\text{CoAsS}$
Kupferglanz . . . . .	$\text{Cu}_2\text{S}$
Kupferkies . . . . .	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$
Markasit . . . . .	$\text{FeS}_2$
Pyrit . . . . .	$\text{FeS}_2$
Silberglanz . . . . .	$\text{Ag}_2\text{S}$
Zinkblende . . . . .	$\text{ZnS}$
Zinnober . . . . .	$\text{HgS}$

Mit einer einzigen Ausnahme trat in allen Fällen stürmische N-Entwicklung ein, wenn die gepulverten Proben mit einer Jod-Azidlösung in Berührung kamen. Die Ausnahme betraf das Kupfersulfid, das gegenüber  $\text{ZnS}$  und  $\text{HgS}$  in auffällig träger Weise reagierte, und zwar verhielten sich sowohl durch Fällung hergestellte Produkte als auch natürlich vorkommende sulfidische Kupfererze gleichartig<sup>2)</sup>. Es ist möglich, dass das von den übrigen Sulfiden abweichende Verhalten

<sup>1)</sup> Die den sulfidischen Erzen äusserlich sehr ähnlichen Minerale, Rotnickelkies ( $\text{NiAs}$ ), Sylvanit ( $\text{AuAgTe}$ ) und Diskrasit ( $\text{Ag}_3\text{Sb}$ ) sind auf Jod-Azidlösungen ohne Einwirkung.

<sup>2)</sup> Die trägere Einwirkung war besonders gut wahrnehmbar bei Verwendung von  $\frac{2}{10}$ -Jod und Azidlösungen, mit denen andere pulverisierte Sulfide noch ausserordentlich lebhaft reagierten.

des Kupfersulfids auf die besonderen Bindeverhältnisse der Atome zurückzuführen ist, worüber W. Gluud<sup>1)</sup> in einer bemerkenswerten Arbeit berichtet hat. Dies würde auf einen Einfluss der Gitterstruktur von Sulfiden bei der Azidreaktion hinweisen<sup>2)</sup>.

Der Sulfidnachweis mittels der durch Sulfidschwefel induzierten Jod-Azidreaktion ist von ausserordentlicher Empfindlichkeit. Es lassen sich noch so kleine Sulfidmengen erkennen, dass der Nachweis als ein mikrochemischer bezeichnet werden darf. Durch die Entstehung von Stickstoffbläschen lassen sich unter dem Mikroskop noch Stäubchen von Sulfiden erkennen, wenn diese mit einem Tropfen einer Jod-Azidlösung in Berührung treten. Die in Abbildung 25—28 wiedergegebenen Mikrophotographien veranschaulichen das.

Als ein besonderer Vorteil des hier beschriebenen Sulfidnachweises darf neben seiner Empfindlichkeit noch der Umstand angeführt werden, dass er auch bei Gegenwart von Sulfit- oder Sulfatschwefel, sowie von elementarem Schwefel und Selenverbindungen anwendbar ist<sup>3)</sup>. Die sogenannte Heparreaktion ist in solchen Fällen bekanntlich nicht zulässig, desgleichen ist auch der Sulfidnachweis in unlöslichen Sulfiden mittels Zink und Säure bei Anwesenheit von elementarem Schwefel oder anderen zu H<sub>2</sub>S reduzierbaren Schwefelverbindungen nicht anwendbar, ganz abgesehen von der Einfachheit des Nachweises, der in ähnlicher Weise wie ein kürzlich beschriebener Mg-Diphenylcarbacidnachweis<sup>4)</sup> voraussichtlich in der Gesteinskunde zur schnellen Feststellung des Vorliegens sulfidischer Erze gute Dienste leisten dürfte<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. 55, 1760 (1922); vergl. F. Feigl, diese Ztschrift. 72, 32 (1927).

<sup>2)</sup> Untersuchungen über den Verlauf der Azidreaktion auf verschiedenwertigen Krystallflächen von Metallsulfiden werden mit Herrn Prof. Leitmeier-Wien durchgeführt.

<sup>3)</sup> Lediglich Rhodanide, die ja gleichfalls als Sulfide betrachtet werden könnten, reagieren mit Jod-Azidlösungen; über die Auswertung dieser Reaktion zum Nachweis von Rhodaniden neben Halogeniden soll später berichtet werden.

<sup>4)</sup> F. Feigl, diese Ztschrift. 72, 113 (1927); F. Feigl und E. H. Leitmeier, Zentrbl. f. Mineralogie, A., S. 74 (1928).

<sup>5)</sup> Diesbezügliche Versuche werden gemeinsam mit Herrn Professor Leitmeier im mineralogischen Institut der Universität ausgeführt; über die Ergebnisse wird an anderer Stelle berichtet.

Einige Beispiele für die praktische Anwendbarkeit des Sulfidnachweises seien nachstehend angeführt. So waren in je 0,05 g von Gemischen aus 1 Teil PbS neben 1000 Teilen PbSO<sub>4</sub> und 1 Teil HgS neben 1000 Teilen CaSO<sub>4</sub>, sowie in noch kleineren Mengen von Lithoponen verschiedenster Provenienz die Sulfidgehalte mittels der Jod-

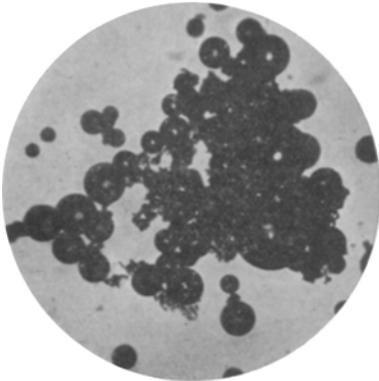


Abb. 25.

**I. Gefälltes HgS** in NaN<sub>3</sub>-J<sub>2</sub>-Lösung eingetragen.

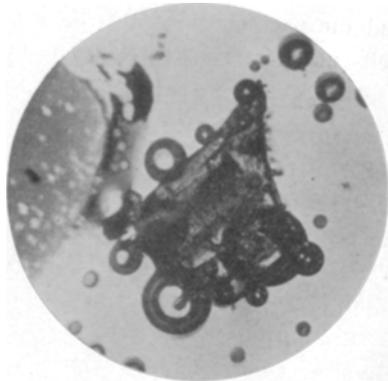


Abb. 26.

**II. Zinkblende:** Azidreaktion an den Krystallflächen.

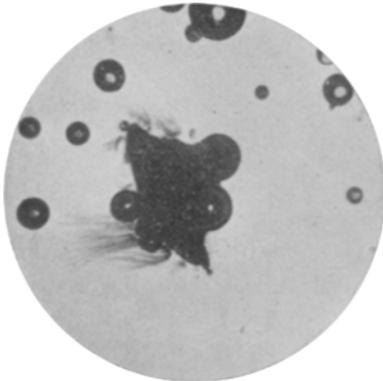


Abb. 27.

**III. Zinkblende:** Abströmen von Stickstoff an der Berührungsfläche mit der NaN<sub>3</sub>-J<sub>2</sub>-Lösung.

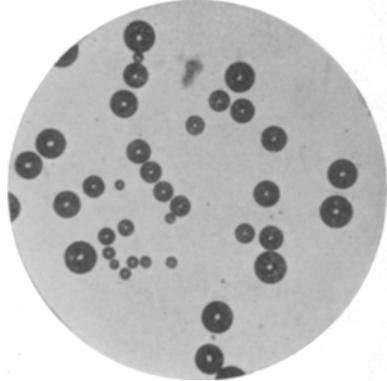


Abb. 28.

**IV. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** Azidreaktion in einem Tröpfchen einer  $\frac{1}{12000}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung.

Azidreaktion deutlich nachzuweisen. Bemerkte sei noch, dass diese Reaktion auch in der systematischen qualitativen Analyse dazu verwendet

werden kann, um einerseits im sogenannten «unlöslichen Rückstand» das Vorliegen von Sulfiden nachzuweisen, andererseits, um in dem nach Behandlung der Sulfide mit starker Salpetersäure hinterbleibendem Rückstand (enthält S,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{HgS}$  oder  $2\text{HgS} \cdot \text{HgNO}_3$ ) das Vorliegen von Quecksilber zu erkennen. Bei Anwendung der Azidreaktion zum Nachweis von  $\text{HgS}$  wird die Lösung des Rückstandes in Königswasser und die nachfolgende  $\text{SnCl}_2$ -Reaktion umgangen, womit eine wesentliche Zeit- und Materialersparnis verbunden ist.

Auch zum Nachweis sehr geringer  $\text{H}_2\text{S}$ -Mengen (z. B. in Mineralwässern) ist die Jod-Azidreaktion anwendbar, da sie die Empfindlichkeit der Bleiacetat- und Nitroprussidnatriumreaktion auf Sulfide bei weitem übertrifft und auch der Methylenblaureaktion überlegen ist. Der Nachweis von  $\text{H}_2\text{S}$  durch Feststellung einer Stickstoffentwicklung gelingt bei Verwendung von 5 *ccm*  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser noch bei einer Menge von 0,000002 *g*  $\text{H}_2\text{S}$  sehr deutlich, was einer Verdünnung  $\text{H}_2\text{S} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2500000$  entspricht. Bei so kleinen  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen empfiehlt es sich, zum Nachweis keine  $\text{NaN}_3$ -J-Lösung zu verwenden, sondern zum  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser je eine Messerspitze  $\text{NaN}_3$  und  $\text{KJ}$  hinzuzufügen und dann 1—2 *ccm*  $\frac{1}{10}$ -J-Lösung einfließen zu lassen. In noch grösserer Verdünnung lässt sich  $\text{H}_2\text{S}$  dadurch nachweisen, dass man ein grösseres Volumen (ca. 100 *ccm*) mit  $\frac{1}{1000}$ -J-Lösung bis zur Stärkebläuung titriert und in einem zweiten Versuch die Titration bei Gegenwart von 5 *ccm* 10%iger  $\text{NaN}_3$ -Lösung durchführt; durch die Induktionswirkung des  $\text{H}_2\text{S}$  — Alkalisulfide verhalten sich gleichartig — wird ein 6—8facher Mehrverbrauch von  $\frac{1}{1000}$ -J-Lösung erzielt und durch diesen das Vorliegen von  $\text{H}_2\text{S}$ , bezw.  $\text{S}''$  nachgewiesen<sup>1)</sup>.

Ein durch Induktionswirkung von Sulfiden bewirkter Mehrverbrauch an Jod hat sich bisher für eine quantitative Bestimmung kleiner Sulfidmengen noch nicht verwenden lassen, weil der Jodverbrauch von den Konzentrationsverhältnissen aller beteiligten Stoffe, sowie auch von der Schnelligkeit des Jodzusatzes abhängt.

Bemerkenswert ist auch die ausserordentlich grosse Wirksamkeit von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  auf die Jod-Azidreaktion; sie lässt sich bei Abwesenheit von Sulfiden zum Nachweis von Spuren  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  verwenden. Ein

<sup>1)</sup> Bei Verwendung von  $\frac{1}{1000}$ -J-Lösungen ist natürlich der Jodverbrauch eines Blindversuches mit der schwach alkalischen  $\text{NaN}_3$ -Lösung in 100 *ccm* Wasser zu berücksichtigen.

Mikrotropfenchen  $\frac{1}{10000}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zeigt unter dem Mikroskop noch deutliche Stickstoffbläschen. Die absolute Menge (Erfassungsgrenze), die so in einem Tropfen (0,001 *ccm*) noch nachweisbar ist, beträgt demnach 0,0000000158 *g* (0,0158  $\mu\text{g}$ ). Wenn man zu 5 *ccm* einer  $\frac{1}{1000000}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung je eine Messerspitze  $\text{NaN}_2$  und *KJ* hinzufügt und 1 *ccm* einer  $\frac{1}{10}$ -*J*-Lösung zufließen lässt, so kann man auf diese Weise noch 0,0000008 *g*  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  an der Bildung von Stickstoffbläschen erkennen; das entspricht einer Verdünnung 1 : 6000000.

Die Induktion der Jod-Azidreaktion durch unlösliche Sulfide veranlasste auch, das Verhalten jener Schwefel und Selen enthaltenden Produkte zu untersuchen, die auf nassem Wege und durch gemeinsames Schmelzen dargestellt werden können. Diese Produkte sind früher als Selensulfide angesehen worden; die neuerdings von W. E. Ringer<sup>1)</sup> ausgeführten thermischen und dilatometrischen Untersuchungen sprechen jedoch gegen eine solche Auffassung. Interessanterweise verhalten sich sowohl die auf nassem Wege als auch die durch Schmelze hergestellten Produkte gegen eine Jod-Azidlösung wie Sulfide. Untersucht wurden die orangeroten Niederschläge<sup>2)</sup> (ungefähre Zusammensetzung  $\text{SeS}_4$ ), die durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ -Lösung entstehen, ferner das rotbraune Pulver (Zusammensetzung  $\text{SeS}$ ), das durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine 1  $\frac{0}{0}$ ige  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ -Lösung unter Eiskühlung entsteht<sup>3)</sup>. Beide Produkte wurden so lange gewaschen, bis im Filtrat kein  $\text{H}_2\text{S}$  mehr nachweisbar war; sie zeigten scharfe Azidreaktion, die auch wahrgenommen werden konnte, wenn die Produkte acht Tage unter einer  $\frac{1}{16}$ -Jodlösung aufbewahrt wurden. Die durch Schmelzen von je 1 Teil *Se* und 1 oder 4 Teilen *S* erhältlichen krystallinen Produkte<sup>4)</sup> wurden mehrmals mit  $\text{CS}_2$  digeriert, wobei rotbraune und ziegelrote Rückstände hinterblieben, die nach gründlichem Waschen mit Äther und mehrtägigem Stehen im Vakuum eine deutliche Azidreaktion aufwiesen. Da weder Schwefel noch Selen für sich allein eine Jod-Azidreaktion herbeiführen, so verdient auch der Umstand Erwähnung, dass gepulvertes Selen, welches 5 Stunden unter Rückflusskühlung mit  $\text{CS}_2$  der Schwefel gelöst enthielt, erwärmt wurde, nach Filtration und gründ-

1) Ztschrift. f. anorg. Chem. **32**, 183 (1902); vergl. auch A. Gutbier u. J. Lohmann ebenda **43**, 384 (1905).

2) J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie II, S. 214.

3) A. Ditte, Compt. rend. **73**, 625, 660 (1871).

4) A. Bettendorf u. G. vom Rath, Pogg. Ann. **139**, 329 (1870).

lichem Waschen mit Schwefelkohlenstoff und Äther gleichfalls wie ein Sulfid reagierte, obwohl äusserlich keine Veränderung des Selenpulvers wahrnehmbar war.

Ob das den Sulfiden analoge Verhalten von Schwefel-Selenfällungen und -Schmelzen bei der Jod-Azidreaktion hinreichend ist, um diese Produkte als Sulfide oder als sulfidhaltig anzusehen, mag dahingestellt bleiben. Jedenfalls darf aber gesagt werden, dass sie sich nach dem Ausfall der Jod-Azidreaktion nicht wie mechanische Gemenge verhalten.

Herrn Dr. W. Leithe danke ich für die Anfertigung von Mikro-  
photographien.

Über die analytische Auswertung einer durch  $\text{CS}_2$  bewirkten Katalyse  
zur jodometrischen Bestimmung von Aziden  
und zum Nachweis von  $\text{CS}_2$ .

Von

**F. Feigl und E. Chargaff.**

Aus dem II. Chem. Univ.-Institut, Wien.

[Eingegangen am 23. April 1928.]

Im Verlaufe von zu einem späteren Zeitpunkte ausführlicher zu besprechenden Untersuchungen über die Induktion der für sich allein nicht (oder mit unmessbar kleiner Geschwindigkeit) verlaufenden Reaktion  $2 \text{NaN}_3 + \text{J}_2 = 2 \text{NaJ} + 3 \text{N}_2$  wurde von uns festgestellt, dass unter anderem auch ein Zusatz von kleinen Mengen Schwefelkohlenstoff diese Reaktion auszulösen vermag. Es handelt sich hierbei um eine katalytische Wirkung von  $\text{CS}_2$ , wobei, wie gezeigt werden kann, der Katalysator durch die intermediäre Bildung von azidodithiokohlensaurem Natrium (siehe Reaktionsgleichung I) an der Reaktion beteiligt ist, ohne in der Bruttogleichung des jodometrisch messbaren Jod-Azidumsatzes (siehe Reaktionsgleichung IV) als Reaktionsteilnehmer zu fungieren. Dieser Umstand bietet die Möglichkeit, sowohl Azide auf einem neuen Wege schnell und mit hinreichender Genauigkeit jodometrisch zu bestimmen, als auch kleine Mengen Schwefelkohlenstoff neben anderen jodverbrauchenden Substanzen (Schwefelwasserstoff, Sulfiden) nachzuweisen.

Das Natriumsalz der Azidodithiokohlensäure wurde als Tetrahydrat erstmalig von F. Sommer<sup>1)</sup> durch Erwärmen einer konzentrierten

<sup>1)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. 48, 1833 (1915).