

## Beiträge zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff.

Von

F. Feigl und K. Weisselberg.

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

[Eingegangen am 29. Oktober 1930.]

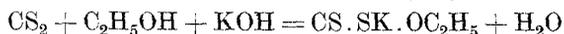
Der Schwefelkohlenstoff besitzt in der chemischen Industrie eine grosse Bedeutung, da er als Lösungsmittel, als Ausgangsstoff für die Herstellung der Viscose, als Extraktionsmittel für Öle, zur Darstellung von Tetrachlorkohlenstoff, als Mittel für die Schädlingsbekämpfung und für viele andere technische Zwecke verwendet wird. Es ist deshalb wünschenswert, dass für diesen so viel gebrauchten Stoff auch hinreichend empfindliche Nachweise bestehen; dies um so mehr, als in vielen Fällen selbst kleine Mengen Schwefelkohlenstoff als Beimischungen und Verunreinigungen in der Technik von grosser Bedeutung sind<sup>1)</sup>.

Da sich über die Empfindlichkeit der verschiedenen Schwefelkohlenstoffnachweise in der Literatur nur ungenügende und zumeist nicht vergleichbare Angaben fanden, unterzogen wir uns der Aufgabe, zunächst von den bekannten Schwefelkohlenstoffnachweisen die für die Empfindlichkeit charakteristischen Daten<sup>2)</sup>, die Erfassungsgrenzen und die Grenzkonzentrationen zu bestimmen. Im Anschluss daran berichten wir über zwei neue Methoden zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff.

Die Prüfung der Empfindlichkeiten der im nachfolgenden genannten Nachweismethoden erfolgte in der Art, dass zu 1 *ccm* einer Lösung von Schwefelkohlenstoff in Alkohol die betreffende Reagenzlösung hinzugefügt wurde.

1. Von A. Vogel<sup>3)</sup> stammen zwei Nachweise für Schwefelkohlenstoff.

a) Der eine beruht auf der Überführung von Schwefelkohlenstoff in Xanthogenat mittels alkoholischer Kalilauge gemäß der Gleichung



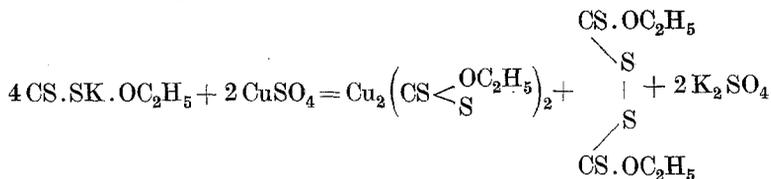
und Nachweis des gebildeten Xanthogenats mit Kupfersulfat in essig-

<sup>1)</sup> Vergl. dazu die Monographie „Der Schwefelkohlenstoff“ von O. Kausch; vergl. diese Ztschrft. **77**, 381 (1929).

<sup>2)</sup> Vergl. F. Feigl, Mikrochemie **1**, 4 (1923); vergl. diese Ztschrft. **63**, 407 (1923).

<sup>3)</sup> Ann. der Chem. **86**, 370 (1853); vergl. auch E. A. Grete, Ann. der Chem. **190**, 211 (1878); vergl. diese Ztschrft. **21**, 133 (1882) und Ber. Deutsch. Chem. Ges. **9**, 921 (1876) sowie Gastine, Compt. rend. **98**, 1588 (1884); vergl. diese Ztschrft. **49**, 231 (1910).

saurer Lösung. Hierbei entsteht nach M. Ragg<sup>1)</sup> gelbes Cuproxanthogenat und Dixanthogen nach der Gleichung



Nach unserer Erfahrung bewährt sich folgende Ausführungsart dieses Nachweises am besten:

Zu 1 *ccm* der Probelösung fügt man einen Überschuss einer konz. Lösung von alkoholischer Kalilauge (bereitet durch Auflösen von 30 g KOH in 100 *ccm* Alkohol) und erwärmt schwach. Hierauf versetzt man mit einem Tropfen einer 1%igen Cu-Lösung und macht mit Essigsäure (Eisessig 1:2 verdünnt) sauer. Bei Anwesenheit von CS<sub>2</sub> tritt ein gelber Niederschlag, bezw. eine Färbung auf. Die Anstellung eines Blindversuches erleichtert die Wahrnehmung des Farbumschlages von blau nach gelb.

Erfassungsgrenze: 11 γ CS<sub>2</sub>.

Grenzkonzentration: 1:90000.

b) Der zweite von A. Vogel angegebene Nachweis beruht darauf, dass Schwefelkohlenstoff, zu einem vorher erhitzten Gemisch von Bleinitrat und Kalilauge hinzugefügt, eine Abscheidung von PbS hervorruft. Nach der Gleichung

$$3 \text{CS}_2 + 6 \text{KOH} + 2 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 2 \text{PbCS}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{KNO}_3$$

entsteht Bleitriithiocarbonat, das aber in der Hitze nicht beständig ist und unter Abscheidung von PbS zerfällt gemäß:  $\text{PbCS}_3 = \text{PbS} + \text{CS}_2$ .

Ausführung. Bleinitrat wird mit 2 n-Kalilauge erhitzt. Zu der siedenden Lösung wird 1 *ccm* der auf CS<sub>2</sub> zu prüfenden Lösung hinzugefügt. Das Auftreten eines Niederschlages oder einer Färbung von PbS zeigt die Anwesenheit von CS<sub>2</sub> an.

Erfassungsgrenze: 60 γ CS<sub>2</sub>.

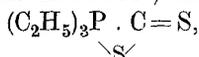
Grenzkonzentration: 1:17000.

2. Nachweis mit Triäthylphosphin nach A. W. Hofmann<sup>2)</sup>. Triäthylphosphin reagiert in ätherischer Lösung mit CS<sub>2</sub> unter Bildung

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. **32**, 630, 654, 677 (1908); Chem. Ztg. **34**, 82 (1910).

<sup>2)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **13**, 1732 (1880); vergl. diese Ztschrift. **20**, 125 (1881); Ann. der Chem. **115**, 293 (1860); Ann. der Chem. Suppl. **1**, 35 (1861). Nach einer Untersuchung von W. C. Davies, P. L. Pearse und W. J. Jones reagieren auch viele andere Trialkylphosphine mit CS<sub>2</sub> unter Bildung schwer löslicher, rotgefärbter krystallinischer Verbindungen. Vergl. Journ. of Chem. Soc. (London) 1929, S. 33 und Journ. of Chem. Soc. (London) 1929, S. 1262.

einer unlöslichen roten, krystallinischen Verbindung. Für dieselbe haben A. Hantzsch und H. Hibbert<sup>1)</sup> die Formel



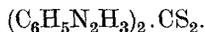
W. Steinkopf und R. Bessaritsch<sup>2)</sup> die Formel einer Additionsverbindung  $(C_2H_5)_3P \cdot CS_2$  angenommen. Die Bereitung der Reagenslösung ist wegen ihrer Luftempfindlichkeit erst unmittelbar vor Gebrauch vorzunehmen<sup>3)</sup>.

Die Herstellung von Triäthylphosphin erfolgt am besten nach der Vorschrift von H. Hibbert<sup>4)</sup> aus Phosphortribromid und Äthylmagnesiumbromid. Diese Methode ist weit bequemer als die Darstellung nach A. Cahours und A. W. Hofmann aus Zinkäthyl und Phosphortrichlorid<sup>5)</sup> oder nach A. W. Hofmann aus Phosphoniumjodid und Alkohol<sup>6)</sup>, bzw. nach P. Fireman<sup>7)</sup> aus  $PH_4J$  und Äther.

Erfassungsgrenze: 250  $\gamma$   $CS_2$ .

Grenzkonzentration: 1:4000.

3. Nachweis mit Phenylhydrazin nach C. Liebermann und A. Seyewetz<sup>8)</sup>. Auf Zusatz von Phenylhydrazin zu Schwefelkohlenstoff entsteht eine schwerlösliche, farblose Verbindung, das von Emil Fischer<sup>9)</sup> erstmalig beschriebene phenylsulfocarbazinsäure Phenylhydrazin



Die Verbindung ist in Äther unlöslich; es empfiehlt sich deshalb, der Probelösung noch vor Zusatz des Phenylhydrazins 1–2 *ccm* Äther hinzuzufügen.

Erfassungsgrenze: 4000  $\gamma$   $CS_2$ .

Grenzkonzentration: 1:250.

4. Nachweis mit Acetylacetonthallium nach E. Kurowski<sup>10)</sup>. Die weingeistige oder benzolische Reagenslösung liefert mit Schwefelkohlenstoff einen orangefarbenen Niederschlag. Nach F. Feigl und E. Bäcker<sup>11)</sup> handelt es sich bei der Kurowskischen Reaktion um

<sup>1)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 1508 (1907).

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **109**, 235 (1925) und H. Staudinger und J. Meyer, Helv. Chimica Acta **2**, 612 (1919).

<sup>3)</sup> K. Hegel, Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 431 (1926); vergl. diese Ztschrft. **71**, 64 (1927).

<sup>4)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 160 (1906).

<sup>5)</sup> Ann. der Chem. **104**, 7 (1857).

<sup>6)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **4**, 206 (1874).

<sup>7)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **30**, 1088 (1897).

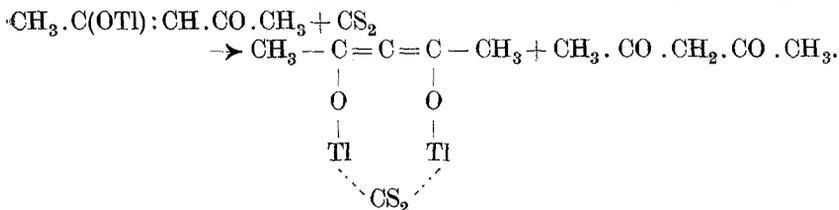
<sup>8)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **24**, 788 (1891); vergl. diese Ztschrft. **30**, 518 (1891).

<sup>9)</sup> Ann. der Chem. **190**, 114 (1878).

<sup>10)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **43**, 1078 (1910); Chem. Ztg. **34**, 233 (1910); vergl. diese Ztschrft. **50**, 55 (1911).

<sup>11)</sup> Monatsh. f. Chem. **49**, 404 (1928).

die Bildung einer Schwefelkohlenstoffadditionsverbindung des Thalliumdienolates, die aus dem Monoenolatsalz des Thalliums durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff gemäß nachstehender Gleichung hervorgeht:



Erfassungsgrenze: 50  $\gamma$   $\text{CS}_2$ .

Grenzkonzentration: 1:20000.

Nach unserer Erfahrung lässt sich die Empfindlichkeit der Kurovski-schen Reaktion bedeutend steigern, wenn man folgendermaßen verfährt:

Zu 1 *ccm* der Probelösung fügt man einige Tropfen der alkoholischen Reagenslösung, hierauf 2–3 Tropfen Natronlauge und erhitzt zum Sieden. Bei Anwesenheit von  $\text{CS}_2$  tritt ein brauner bis schwarzer Niederschlag, bzw. eine ebensolche Färbung auf, die sich beim Stehen verstärkt. Es handelt sich hierbei wahrscheinlich um eine durch das Erhitzen bewirkte Zersetzung des Schwefelkohlenstoffadditionsproduktes unter Bildung von Thalliumsulfid.

Erfassungsgrenze: 12  $\gamma$   $\text{CS}_2$ .

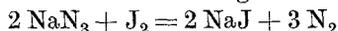
Grenzkonzentration: 1:80000.

5. Nachweis mit Bleiseife und alkoholischem Kali nach P. Saccardi<sup>1)</sup>. Dieser Nachweis ist im wesentlichen lediglich eine Modifikation des bereits angeführten Vogelschen Nachweises mit Bleinitrat und Lauge. Die Verwendung von Bleiseife an Stelle von Bleinitrat schliesst keinen Vorteil in sich, weil die gelbe Eigenfarbe dieser Lösung die Feststellung einer Umfärbung bei kleinen Schwefelkohlenstoffmengen erschwert.

Erfassungsgrenze: 50  $\gamma$   $\text{CS}_2$ .

Grenzkonzentration: 1:20000.

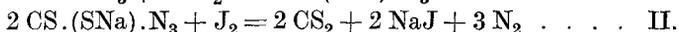
6. Nachweis mit Natriumazid und Jod nach F. Feigl und E. Chargaff<sup>2)</sup>. Wässrige Lösungen von Natriumazid und Jod sind aufeinander ohne Einwirkung und, miteinander vermischt, ohne Änderung des Jodtiters haltbar. Durch Zusatz von  $\text{CS}_2$  zu einer Natriumazidjodlösung wird jedoch eine heftige Reaktion ausgelöst, die unter Stickstoffentwicklung und Jodverbrauch vor sich geht und der Gleichung



<sup>1)</sup> Giorn. di Chim. ind. ed. appl. 8, 11, 315 (1926); durch Chem. Zentrbl. 97, I, 3290 (1926), 97, II, 1891 (1926); vergl. auch Conzoneri, Annali Chim. Appl. 16, 217 (1926).

<sup>2)</sup> Diese Ztschrft. 74, 376 (1928).

entspricht. Der Schwefelkohlenstoff erscheint demnach nicht als Reaktionsteilnehmer in der durch ihn bewirkten Umsetzung, sondern wirkt als typischer Katalysator. Die katalytische Wirkung beruht auf der intermediären Bildung eines Natriumsalzes der Azidodithiokohlensäure (Gleichung I), das mit Jod gemäß Gleichung II unter Stickstoffentwicklung reagiert; die Zusammenfassung der Teilreaktionen I und II liefert dann die eingangs angeführte Reaktionsgleichung.



Erfassungsgrenze: 20  $\gamma$  CS<sub>2</sub><sup>1)</sup>.

Grenzkonzentration: 1:50000.

7. Nachweis mit dem Ilosvayschen Reagens<sup>2)</sup> nach J. A. Pierce<sup>3)</sup>. Das Ilosvaysche Reagens besteht aus Cuprisalz(Sulfat oder Nitrat), Ammoniak und Hydroxylaminchlorhydrat in bestimmten Mengenverhältnissen (vergl. Originalarbeit<sup>2)</sup>). Zu Schwefelkohlenstoff hinzugesetzt, liefert es einen braungelben Niederschlag, der aus einem Gemisch von Kupfersulfid mit einem Reaktionsprodukt von Schwefelkohlenstoff und Hydroxylamin besteht.

Erfassungsgrenze: 80  $\gamma$  CS<sub>2</sub>.

Grenzkonzentration: 1:12000.

Die Empfindlichkeit des Nachweises lässt sich gegenüber der Angabe von J. A. Pierce erhöhen, wenn man unmittelbar nach dem Zusatz des Ilosvayschen Reagenses die Probelösung erhitzt. Bei kleinen Mengen Schwefelkohlenstoff empfiehlt sich die Durchführung eines Blindversuches.

Erfassungsgrenze: 30  $\gamma$  CS<sub>2</sub>.

Grenzkonzentration: 1:33000.

Der Vollständigkeit halber seien hier noch einige Nachweise von Schwefelkohlenstoff angeführt, die teils lediglich Variationen einiger bereits angeführter Nachweise sind, teils wegen ihrer Umständlichkeit für eine rasche Feststellung von Schwefelkohlenstoff kaum in Betracht kommen.

C. Herzog<sup>4)</sup> weist den Schwefelkohlenstoff mit Bleiacetat und Alkohol, der mit Ammoniak gesättigt ist, nach. Hierbei entsteht ein gelbroter bis bräunlicher Niederschlag, der zum Teil aus Bleitriithiocarbonat bestehen dürfte.

<sup>1)</sup> Nach einer Wartezeit von 10 Minuten lassen sich an einer N<sub>2</sub>-Entwicklung noch 4  $\gamma$  CS<sub>2</sub> im *ccm* (entsprechend einer Grenzkonzentration 1:250000), nach 20 Minuten noch 2  $\gamma$  CS<sub>2</sub> im *ccm* (Grenzkonzentration 1:500000) nachweisen.

<sup>2)</sup> L. Ilosvay von Nagy Ilosva, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **32**, 2698 (1899); vergl. diese Ztschrft. **40**, 123 (1901).

<sup>3)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **1**, 227 (1929).

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. **82**, 515 (1861).

E. Milliau<sup>1)</sup> versetzt die zu prüfende Lösung mit  $\text{NaHCO}_3$  und Salzsäure und weist den entweichenden Schwefelwasserstoff mit Bleiacetatpapier nach.

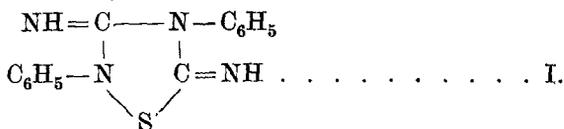
G. Denigès<sup>2)</sup> verwendet für den Nachweis von  $\text{CS}_2$  dessen Reaktion mit Mercurinitratlösung. Das Reaktionsprodukt ist Dithiotrimercurinitrat von der Formel  $\text{Hg} \begin{matrix} \diagup \text{S}-\text{Hg}-\text{NO}_3 \\ \diagdown \text{S}-\text{Hg}-\text{NO}_3 \end{matrix}$ ; das unter dem Mikroskop deutlich erkennbare Prismen oder Blättchen bildet.

H. Melzer<sup>3)</sup> gibt für den forensischen Nachweis von Schwefelkohlenstoff verschiedene Methoden an, die aber alle langwierig sind und nur eine geringe Empfindlichkeit besitzen; deshalb unterbleibt ihre Anführung an dieser Stelle.

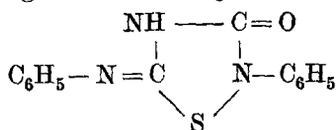
### Nachweis von Schwefelkohlenstoff mit Hilfe der „Hectorschen Base“.

(Nach Versuchen von Herrn E. Klein<sup>4)</sup>).

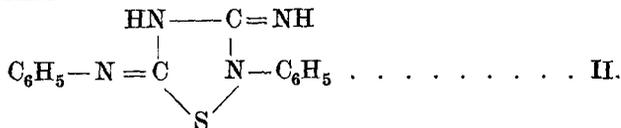
Die sogenannte „Hectorsche Base“ ist eine Verbindung, die durch Oxydation von Phenylthioharnstoff mit Wasserstoffperoxyd leicht und in guter Ausbeute erhalten werden kann. Für die Konstitution dieser Verbindung hat D. S. Hector<sup>5)</sup> die Formel



vorgeschlagen, während K. Dost<sup>6)</sup> gezeigt hat, dass sich der Ersatz nur einer NH-Gruppe durch Sauerstoff bei Behandlung mit rauchender Salzsäure unter Bildung der Verbindung



besser mit der Formel



<sup>1)</sup> Compt. rend. 153, 1021 (1911); Chem. Ztg. 36, 46 (1912); vergl. auch diese Ztschrift. 53, 302 (1914).

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. de France [4] 17, 359 (1915); vergl. diese Ztschrift. 56, 330 (1917).

<sup>3)</sup> Diese Ztschrift. 37, 345 (1898).

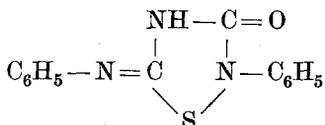
<sup>4)</sup> Vergl. E. Klein, Dissertation, Wien 1927.

<sup>5)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. 25, Ref. 799 (1892); Ber. Deutsch. Chem. Ges. 22, 1176 (1889); vergl. auch diese Ztschrift. 42, 409 (1903); vergl. ferner A. W. v. Hofmann und S. Gabriel, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 25, 1578 (1892).

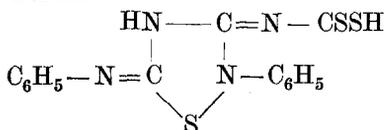
<sup>6)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. 39, 863 (1906).

in Einklang bringen lässt, in der die beiden NH-Gruppen ungleichartig sind. Eine solche Ungleichartigkeit, die nach Dost durch den ausser-cyclischen Charakter der einen NH-Gruppe erklärt wird, steht auch in Übereinstimmung mit dem chemischen Verhalten der „Hectorschen Base“, indem sowohl bei der Salzbildung als auch bei der Acetylierung und Nitrosierung stets eine Ungleichartigkeit der beiden NH-Gruppen zum Ausdruck kommt.

Mit der vorstehend genannten Verbindung reagiert, wie bereits Hector festgestellt hat, auch Schwefelkohlenstoff unter Bildung einer stabilen Verbindung, die von E. Fromm und R. Heyder<sup>1)</sup> als Additionsverbindung des Schwefelkohlenstoffs an die Hectorsche Base (Diphenyldiiminotetrahydromiazthylol) aufgefasst wurde. Nach unseren Versuchen besteht diese Annahme nicht zu Recht; vielmehr ist die Annahme begründet, dass das Reaktionsprodukt zwischen Schwefelkohlenstoff und „Hectorscher Base“ eine Carbothiosäure — RCSSH — darstellt, deren Bildung in der Weise erfolgt, dass eine Anlagerung von Schwefelkohlenstoff unter Ausbildung einer SH-Gruppe vor sich geht. Für die Konstitution der Carbothiosäure wären zunächst die beiden für die Hectorsche Base angegebenen Formulierungen I und II zu berücksichtigen. Der Umstand, dass wir von der bereits angeführten Verbindung



kein Reaktionsprodukt mit Schwefelkohlenstoff erhielten, veranlasst uns, der in Frage stehenden Verbindung unter Zugrundelegung der Dostschen Formulierung die Formel



zuzuweisen.

Dass man es hier mit einer Carbothiosäure zu tun hat, beweisen die Löslichkeit der Verbindung in Alkalien, die von uns festgestellte Überführung in ein Disulfid und der positive Ausfall der für die SH-Gruppe und für die sulfidische Bindung charakteristische Jodazidreaktion<sup>2)</sup>. In Übereinstimmung mit der Auffassung der CS<sub>2</sub>-Verbindung der Hectorschen Base als Carbothiosäure steht auch ihre Fähigkeit, eine charakteristische Nickelverbindung zu bilden, welche zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff herangezogen werden kann.

<sup>1)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 3804 (1909).

<sup>2)</sup> F. Feigl, diese Ztschrft. **74**, 369 (1928).

Versetzt man eine alkoholische oder acetone Nickel­salzlösung mit einer alkoholischen Lösung des Reaktionsproduktes zwischen Schwefel­kohlenstoff und „Hectorscher Base“, so entsteht ein voluminöser, rotvioletter Niederschlag. Die Analyse eines bei 110° getrockneten Produktes liefert Werte, welche einer Verbindung  $C_{30}H_{22}N_8S_6Ni$  entsprechen.

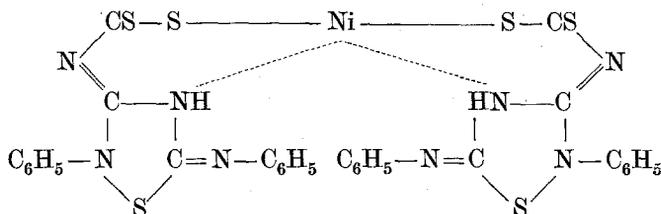
Analysenwerte:

0,1287 g Substanz . . . . .	0,2265 g $CO_2$
0,1287 g „ . . . . .	0,0345 g $H_2O$
0,1325 g „ . . . . .	0,2508 g $BaSO_4$
0,2367 g „ . . . . .	0,0238 g $NiO$
0,1863 g „ . . . . .	23,4 <i>ccm</i> $N_2$ bei $p = 753 \text{ mm.t} = 14^\circ C.$

Berechnet: C 48,30 %, H 2,97 %, N 15,04 %, S 25,82 %, Ni 7,87 %.

Gefunden: C 48,02 %, H 3,00 %, N 14,80 %, S 26,00 %, Ni 7,90 %.

Die intensive Farbe des Nickelsalzes sowie die zur innerkomplexen Ringschliessung geeignet erscheinende Art und Stellung der Atome im Molekül macht nachstehende Koordinationsformel wahrscheinlich:



Die Umsetzung der „Hectorschen Base“ mit Schwefelkohlenstoff zu einer Verbindung mit Säurecharakter, die ein unlösliches farbiges Nickelsalz liefert, lässt sich, da sich die charakteristische Nickelverbindung auch beim Vermischen von Nickelsalzlösungen mit der „Hectorschen Base“ und Schwefelkohlenstoff bildet, analytisch verwerten. Fügt man zu einer Schwefelkohlenstoff enthaltenden Lösung einige Krystalle Nickelacetat und „Hectorsche Base“ und erwärmt gelinde, so kommt es zur Ausflockung des roten bis violetten Nickelsalzes, bei kleinen Schwefelstoffmengen zum Auftreten einer Rosafärbung. Es lassen sich auf diese Weise noch 50  $\gamma$   $CS_2$  im *ccm* eindeutig erkennen. Weit empfindlicher wird der Nachweis, wenn man die Verluste an Schwefelkohlenstoff, die beim Erwärmen im offenen Gefäss eintreten, vermeidet.

Zu diesem Zweck verwendet man Jenaer Glaseprouvetten, die mit einem gut passenden Kautschukstöpsel verschlossen werden. In eine solche Epruvette bringt man die zu prüfende Lösung, hierauf einige Krystalle Nickelacetat und Hectorsche Base und, falls Nickelacetat in der zu prüfenden Flüssigkeit unlöslich ist, noch 5–10 Tropfen Wasser. Die verschlossene Epruvette versenkt man einige Minuten in ein Wasserbad und lässt nach dem Herausnehmen erkalten. War Schwefelkohlenstoff

vorhanden, so nimmt man je nach der Menge desselben eine rote Fällung, bezw. eine Rosafärbung wahr. Auf diese Weise konnten noch  $0,5 \gamma$   $\text{CS}_2$  in 5 *ccm* einer acetonigen Lösung von Schwefelkohlenstoff erkannt werden.

Der vorstehend angeführte, empfindliche  $\text{CS}_2$ -Nachweis kann zur Prüfung organischer Lösungsmittel auf einen etwaigen Schwefelkohlenstoffgehalt dienen. Im nachfolgenden seien einige diesbezügliche Untersuchungsergebnisse angeführt:

1. Benzol (Merck „pro analysi, thiophenfrei, krystallisierbar“ in Originalpackung) gibt keine Färbung.

2. Die angeblich gleiche Benzolmarke von der Österreichischen Heilmittelstelle in kleineren Packungen abgezogen, enthielt  $\text{CS}_2$  (kenntlich an einer Rosafärbung).

3. Tetrachlorkohlenstoff (Kahlbaum für analytische Zwecke) ist  $\text{CS}_2$ -frei.

4. Benzol „purum“ und Benzolum „venale“ enthalten viel  $\text{CS}_2$ - (Nickelsalzfällung).

5. Tetrachlorkohlenstoff purum enthält sehr viel  $\text{CS}_2$  (sehr starke Fällung).

6. Thiophen (Kahlbaum synthetisch) enthält Spuren  $\text{CS}_2$  (Rosafärbung).

Die Bildung einer schwer löslichen Nickelverbindung aus „Hectorscher Base“, Nickelsalz und Schwefelkohlenstoff lässt auch eine gravimetrische Bestimmung zu. Erwähnt sei ferner, dass mit Hilfe der genannten Carbothiosäure auch Nickel gefällt und nach Trocknen in Form der Innerkomplexverbindung gewogen werden kann. Indessen bieten die beiden Methoden vor den bisher üblichen Verfahren [ $\text{CS}_2$ -Bestimmung nach Gastine<sup>1)</sup> und Nickelbestimmung mit Dimethylglyoxim nach Tschugaeff] keine Vorteile, so dass ihre Besprechung hier unterbleiben kann. (Näheres vergl. E. Klein, Dissertation, Wien 1927.)

#### Nachweis von Schwefelkohlenstoff mit Formaldehyd und Plumbit.

Schwefelkohlenstoff setzt sich bekanntlich mit Alkalihydroxyden gemäß der Gleichung



zu Carbonaten und Trithiocarbonaten um. Das Fortschreiten der Reaktion kann an dem Auftreten und der Verstärkung einer vom Trithiocarbonat herrührenden Gelbfärbung beobachtet werden.

Viel rascher verläuft der Vorgang der Trithiocarbonatbildung bei Anwesenheit von Formaldehyd: Es kommt dann schon nach kurzer

<sup>1)</sup> Compt. rend. 98, 1588 (1884); vergl. diese Ztschrft. 49, 231 (1910).

Zeit zur Ausbildung einer kräftigen Rotgelbfärbung, die nach einigem Stehen ihren Höhepunkt erreicht. Mit Nickelsalzen färbt sich diese Lösung tief rot, mit Thalliumsalzen bildet sich ein roter Niederschlag.

Die Veränderung, die in einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Lauge durch die Anwesenheit von Formaldehyd bewirkt wird, lässt sich auch durch das Verhalten von Bleisalzen zu einer Lösung dieser Stoffe deutlich zeigen.

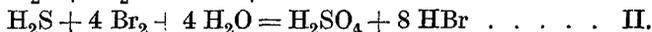
Wird eine Lösung eines Bleisalzes einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Lauge hinzugesetzt, so bildet sich zunächst Bleitritiocarbonat, welches jedoch nicht beständig ist und nach der Gleichung:  $\text{PbCS}_3 = \text{PbS} + \text{CS}_2$  unter Abscheidung von Bleisulfid zerfällt. Der Zusatz von Formaldehyd zu einer Schwefelkohlenstoff-Laugenmischung bewirkt, wie wir feststellen konnten, eine ausserordentliche Beschleunigung der Bleisulfidabscheidung, die offenbar eine Folge der vermehrten Tritiocarbonatbildung ist. So reagierte 0,001 g  $\text{CS}_2$ , das mit 1 ccm 2 n-Natronlauge erst nach 45 Sekunden Bleisulfid abschied, bei Zusatz von 1 Tropfen einer Formalinlösung (40%iges Formaldehyd) bereits nach 15 Sekunden, bei Zusatz von 2 Tropfen schon nach 2 Sekunden. Dieses Verhalten des Formaldehyds gegenüber Schwefelkohlenstoff und Lauge<sup>1)</sup> lässt sich zu einem empfindlichen Nachweis von Schwefelkohlenstoff verwerten. Es kann nämlich die Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff in einer Lösung bei Abwesenheit von Schwefelwasserstoff an der momentanen Bleisulfidabscheidung erkannt werden, die in einer alkalischen, formalinhaltigen Plumbitlösung hervorgerufen wird. Sehr einfach lässt sich dieser Nachweis auf einer Tüpfelplatte in nachstehender Form zur Ausführung bringen:

1 Tropfen der Probelösung wird auf der Tüpfelplatte mit 2–3 Tropfen einer Formalinlösung und hierauf mit einem Tropfen einer alkalischen Plumbitlösung versetzt und verrührt. Bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff tritt je nach der Menge desselben ein Niederschlag von Bleisulfid, bezw. Braun- bis Schwarzfärbung auf. Der verwendete Formaldehyd allein darf mit Plumbit nicht reagieren.

Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff muss dem Nachweis des Schwefelkohlenstoffs die Beseitigung des Schwefelwasserstoffs voraus-

<sup>1)</sup> Bezüglich der Reaktion zwischen Schwefelkohlenstoff, Lauge und Formaldehyd sei auf die eingehende Untersuchung in der Dissertation von K. Weisselberg (Wien 1930) verwiesen. Es gelang, aus dem Reaktionsgemisch eine von E. Baumann [Ber. Deutsch. Chem. Ges. **23**, 65 (1890)] beschriebene Verbindung zu isolieren, die annähernd der Formel  $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O}$  entspricht. Die Wirksamkeit des Formaldehyds dürfte möglicherweise auf die Bildung einer Additionsverbindung zwischen Formaldehyd und Tritiocohlensäure von der Formel  $\text{CH}_2\text{O} \dots \text{S} = \text{C}(\text{SH})_2$  zurückzuführen sein. Ein strikter Beweis hierfür konnte aber bisher noch nicht erbracht werden.

gehen. Sie erfolgt in der Weise, dass man dem auf der Tüpfelplatte befindlichen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung hinzufügt, wodurch Oxydation von Schwefelwasserstoff gemäß



bewirkt wird. Durch Zusatz eines Kryställchens Sulfid zerstört man den Überschuss des Oxydationsmittels und beseitigt dadurch auch die Gelbfärbung. Hierauf verfährt man wie früher angegeben.

Die Erfassungsgrenze des auf der Tüpfelplatte ausgeführten Nachweises beträgt  $3,5 \gamma \text{CS}_2$ , die Grenzkonzentration 1:14200. Bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{S}$  beträgt die Erfassungsgrenze  $10 \gamma \text{CS}_2$ , die Grenzkonzentration 1:5000.

Wird der Nachweis in einer Proberöhre statt auf einer Tüpfelplatte durchgeführt, dann können höhere Empfindlichkeiten erzielt werden. Ohne  $\text{H}_2\text{S}$  beträgt die Erfassungsgrenze  $2 \gamma \text{CS}_2/\text{ccm}$  entsprechend einer Grenzkonzentration von 1:500000, bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{S}$   $15 \gamma \text{CS}_2/\text{ccm}$  entsprechend 1:70000.

Rohbenzol und Tetrachlorkohlenstoff weisen zumeist einen geringen Schwefelkohlenstoffgehalt auf<sup>1)</sup>, der im Rohbenzol etwa 0,1–0,2%, im Tetrachlorkohlenstoff etwa 0,1–3,5%  $\text{CS}_2$  beträgt. Die Ursache für das Vorkommen von Schwefelkohlenstoff im Benzol liegt in der Verwendung schwefelhaltiger Kohle für die Verkokung. Der Schwefelkohlenstoffgehalt des Tetrachlorkohlenstoffs rührt von der meist angewandten technischen Darstellungsweise aus Schwefelkohlenstoff durch Chlorierung nach dem Kolbeschen Verfahren her. Der Darstellung liegt bekanntlich die Reaktionsgleichung:  $\text{CS}_2 + 2 \text{S}_2\text{Cl}_2 = \text{CCl}_4 + 6 \text{S}$  zu Grunde.

Der Nachweis von Schwefelkohlenstoff in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff lässt sich in Form einer Tropfenreaktion auf der Tüpfelplatte durchführen, indem man 2–3 Tropfen des Lösungsmittels mit Plumbit und Formaldehyd zusammenbringt. Das Auftreten eines dunklen Ringes von Bleisulfid an der Grenzfläche Wasser-Benzol, bezw. Tetrachlorkohlenstoff ist dann ein eindeutiger Beweis für die Gegenwart von Schwefelkohlenstoff.

Weit geringer als der Schwefelkohlenstoffgehalt von Benzol ist der des Steinkohlengases. Er beträgt normalerweise nicht mehr als 0,02%; nur in Gegenden, wo zur Verkokung schwefelreiche Kohle dient, wie in England, nimmt er höhere Werte an. Auch diese kleinen Mengen Schwefelkohlenstoff lassen sich folgendermaßen eindeutig nachweisen:

<sup>1)</sup> F. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie II, S. 364 (1915); O. Kausch, „Der Schwefelkohlenstoff“.

Das aus einem Gasometer entnommene Leuchtgas leitet man zunächst durch Bromwasser, um es von Schwefelwasserstoff zu befreien, und lässt es hierauf eine Waschflasche mit schwefliger Säure passieren, um die Bromdämpfe unschädlich zu machen. Weiter folgt eine Waschflasche mit destilliertem Wasser und schliesslich die mit Formaldehyd und alkalischer Plumbitlösung beschickte Waschflasche, in der der Nachweis vorgenommen wird. Enthält das Gas Schwefelkohlenstoff, so tritt nach einigem Durchstreichen in der letzten Waschflasche Dunkelfärbung und Trübung durch PbS-Bildung ein. Es empfiehlt sich ein Blindversuch mit Plumbit ohne Formaldehyd. Hat man keinen Gasometer mit hinreichend starkem Gasdruck zur Verfügung, so hilft man sich durch Absaugen mittels einer Wasserstrahlpumpe.

### Zusammenfassung.

Nach einer Nachprüfung der bisher bekannten Nachweise werden unter Hinweis auf den Chemismus zwei neue Reaktionen auf Schwefelkohlenstoff beschrieben, welche auch kleine Mengen dieser Verbindung eindeutig zu erkennen gestatten.

Die nachstehende Tabelle vermittelt eine Übersicht und den Vergleich der Empfindlichkeiten der besprochenen Nachweise:

Nr.	Reagens	In 1 <i>ccm</i> Probelösung	
		Erfassungsgrenze	Grenzkonzentration
1	Alkohol. KOH + Cu-Salz (Xanthogenatreaktion) . . . . .	11 $\gamma$ CS <sub>2</sub>	1 : 90,000
2	Pb (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + KOH . . . . .	60 „ „	1 : 17,000
3	Triäthylphosphin . . . . .	250 „ CS <sub>m</sub>	1 : 4,000
4	Phenylhydrazin . . . . .	4000 „ „	1 : 250
5	Acetylacetonhallium . . . . .	50 „ „	1 : 20,000
6	Acetylacetonhallium + NaOH . . . . .	12 „ „	1 : 80,000
7	Natriumazidjodlösung . . . . .	20 „ „	1 : 50,000
	Natriumazidjodlösung . . . . .	4 „ „	1 : 250,000 <sup>1)</sup>
	Natriumazidjodlösung . . . . .	2 „ „	1 : 500,000 <sup>2)</sup>
8	Ilosvaysches Reagens (in der Hitze) . . . . .	80 „ „	1 : 12,000
9	Hectorsche Base + Ni-acetat . . . . .	50 „ „	1 : 20,000
10	Hectorsche Base in verschloss. Gefäß	0,5 „ „	1 : 2,000,000
11	Formaldehyd + Plumbit . . . . .	2 „ „	1 : 500,000
12	Formaldehyd bei Gegenwart von H <sub>2</sub> S	15 „ „	1 : 70,000

<sup>1)</sup> Nach 10 Minuten Wartezeit.

<sup>2)</sup> Nach 20 Minuten Wartezeit.