

227. E. Berl und Max Delpy: Über die quantitative colorimetrische Bestimmung kleiner Blausäure-Mengen.

(Eingegangen am 27. April 1910.)

Zur quantitativen Bestimmung kleiner Blausäuremengen (von 0.004 g bis 0.00004 g HCN in 1 ccm) kann man mit Vorteil die colorimetrische Vergleichung der Farbintensität von Pseudolösungen des aus Cyanwasserstoff gebildeten Berlinerblaus heranziehen. Bei Beobachtung der angegebenen einfachen Vorschrift kann die Ermittlung mit einem Fehler von höchstens 5 % durchgeführt werden.

Die zu untersuchende Lösung wird mit Kalilauge 1:1 alkalisch gemacht; ein großer Überschuß ist zu vermeiden, da er die Lösung zu sehr verdünnt und außerdem durch die beim späteren Ansäuern erfolgende Temperaturerhöhung leicht Verluste bedingt. Zur alkalischen Lösung setzt man oxydhaltige Ferrosulfatlösung (1:30) hinzu (auf 1 Mol. HCN mindestens 2 Mol. FeSO_4), läßt das Gemisch mindestens 10 Minuten unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen, kocht je nach dem Gehalte an Blausäure 2—15 Minuten, läßt vollkommen abkühlen und versetzt in der Kälte mit 10-prozentiger Salzsäure bis zur sauren Reaktion. Nach einiger Zeit wird der ursprünglich graugrüne Niederschlag rein blau und das Berlinerblau setzt sich zu Boden. Werden farblose Flüssigkeiten untersucht, so bringt man nach ca. 5 Stunden die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit auf genau 100 ccm, schüttelt kräftig durch, wobei eine für die Dauer der Untersuchung haltbare Suspension entsteht und vergleicht im Krüß'schen Colorimeter die Farbintensität mit einer auf gleiche Weise bereiteten Vergleichslösung aus 1 ccm KCN-Lösung, welche 0.01 g oder 0.001 g KCN enthält. Die Vergleichslösung mit dem suspendierten Niederschlag kann mehrere Wochen aufbewahrt werden, ohne an Farbintensität einzubüßen. Ist die über dem Berlinerblau stehende Flüssigkeit stark gefärbt, so wird sie vorsichtig vom Niederschlage abgegossen und durch destilliertes Wasser ersetzt. An Blausäure oder Cyaniden sehr arme Lösungen geben die Berlinerblau-Reaktion nicht. Man kann dennoch bis zu einer Verdünnung von 0.00004 g CNH in 1 ccm brauchbare meßbare Resultate erhalten, wenn man die schwach saure Lösung im Schütteltrichter 8—10-mal mit wenig Äther ausschüttelt, hierauf den Äther mit ganz wenig Lauge schüttelt, worauf dann fast alle Blausäure in wesentlich angereicherter Form in die alkalische Lösung übergeführt wird, welche man wie oben angegeben weiter behandelt. Versuche, das ausgefällte Berlinerblau mit Oxalsäure in Lösung zu bringen, ergaben keine guten Resultate. Man erhält hierbei blaugrüne, trübe Lösungen, welche sich im

Colorimeter mit den durch einfaches Aufschütteln des Berlinerblaus mit Wasser erhaltenen Pseudolösungen schwer vergleichen lassen. Alkalihalogenide beeinflussen die Reaktion nicht.

	mg KCN in 1 ccm	KOH 1:1 Tropfen	FeSO ₄ 1:30 Tropfen	Zeit des Stehen- lassens vor dem Kochen Minuten	Zeit des Stehen- lassens nach dem Ansäuern Stunden	Ab- weichung vom tat- sächl. Ge- halt in Prozent	Bemerkung
1)	1	2	20	10	5	1	nach 14 Tagen un- geändert
2)	1	2	10	10	5	0	
3)	1	2	10	10	15	0	
4)	1	2	10	30	6	0	
5)	1	2	10	120	6	0	
6)	2	2	20	10	15	0	
7)	5	2	20	10	15	5	
8)	10	6	50	20	20	0	
9)	2	2	2	0	15	30	fehlerhaft weg.sofort. Kochen u. Ansäuern, zu wenig Eisensalz, ebenso wie bei 9, ferner zuviel KOH. Oxalsäure zugesetzt, Farbenton schwer vergleichbar.
10)	2	50	5	0	3	70	
11)	1	2	2	0	12	30	

Analyse eines Kirschlorbeerwassers.

1 ccm Kirschlorbeerwasser mit 10 Tropfen KOH (1:30), 30 Tropfen FeSO₄ (1:30), 10 Minuten vor dem Kochen und 5 Stunden nach dem Ansäuern stehen gelassen, ergab mit einer Lösung von 0.001 g KCN (0.0004 g HCN) in 1 ccm colorimetrisch verglichen einen 1.48 mal so hohen Gehalt an Blausäure als die Vergleichslösung, demnach 0.000592 g HCN in 1 ccm.

Mit Silbernitrat titriert, ergab das gleiche Kirschlorbeerwasser einen Gehalt von 0.0006 g HCN in 1 ccm, also mit der colorimetrischen Methode sehr gut übereinstimmend.

Zürich, Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums,
April 1910.