

332. Georg Lockemann: Über den Nachweis kleiner Cyan-Mengen in Gemischen.

(Eingegangen am 1. Juli 1910.)

Die in Heft 8 dieser Berichte (S. 1430) erschienene Abhandlung von E. Beil und Max Delpy: »Über die quantitative colorimetrische Bestimmung kleiner Blausäure-Mengen« veranlaßt mich, kurz eine Methode zu beschreiben, die ich vor mehreren Jahren im Leipziger Universitäts-Laboratorium für angewandte Chemie (Direktor: Geh. Rat Prof. Dr. E. Beckmann) ausprobiert habe und die sich in der Laboratoriumspraxis seitdem bewährt hat.

Wenn es sich um die Untersuchung von Stoffgemischen handelt, deren einzelne Bestandteile durch ihre Eigenschaften (z. B. Farbe) die übliche Anstellung der Berlinerblau-Reaktion in der Lösung unmöglich machen, so läßt sich die Prüfung auf Cyanide (in der gewöhnlichen Analyse als Vorprobe) sehr bequem auf folgende Weise ausführen.

a) Berlinerblau-Probe.

Die Substanz (fest oder flüssig) wird in einem Reagensrohr mit verdünnter Schwefelsäure gemischt. Sind Carbonate zugegen, so setzt man zunächst vorsichtig soviel Säure hinzu, bis alle Kohlensäure entwichen ist, und dann noch einige ccm Überschuß. Ein Stück Fließpapier von etwa qdcm-Größe faltet man zu einem etwa 2½ cm breiten Streifen zusammen. Man tränkt die Mitte dieses Streifens auf der einen Seite mit einigen Tropfen Natron- oder Kalilauge, legt diese Stelle auf die Öffnung des Reagensrohres und biegt die beiden Streifenenden nach unten um, so daß die Öffnung durch das Papier verschlossen ist. Wird nun das Reagensglas über der Flamme oder (wenn das Gemisch beim direkten Erhitzen stoßen sollte) in einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt, so entwickelt sich bei Gegenwart von Cyaniden Blausäure, die mit den Wasserdämpfen nach oben steigt und von dem Alkali des Papierstreifens aufgenommen wird. Nach einigem Kochen nimmt man den Streifen ab, kehrt die untere Seite nach oben, bringt auf die behandelte Stelle einige Tropfen einer sehr verdünnten Ferrosulfatlösung (¼—½ %) und läßt den Papierstreifen einige Minuten an der Luft liegen. Der grünliche Niederschlag des Ferrohydroxyds bräunt sich dabei oberflächlich durch Oxydation zu Ferrihydroxyd. Das läßt sich durch einiges Hin- und-Herschwenken des Streifens noch beschleunigen. Schließlich wird der Reaktionsfleck noch kurze Zeit (durch Auflegen auf das Reagensglas und Erhitzen) mit Wasserdampf behandelt und dann mit einigen Tropfen starker Salzsäure (konzentrierte Säure etwa mit gleichem Teile Wasser verdünnt) versetzt. Waren Cyanide zugegen, so er-

scheint dann das charakteristische Berlinerblau als schwächerer oder stärkerer Fleck.

b) Rhodan-Probe.

Der Cyannachweis läßt sich auch mit Hilfe der Rhodan-Probe ausführen. Man verfährt in derselben Weise wie unter a) beschrieben, nur daß man die Mitte des Papierstreifens außer mit Alkalilauge auch noch mit einigen Tropfen gelben Schwefelammons tränkt. Der Zusatz eines fixen Alkalis ist notwendig, weil Schwefelammon sowohl wie etwa entstehendes Rhodanammon mit den Wasserdämpfen flüchtig ist. So aber bildet sich Alkalisulfid bzw. -polysulfid, welches sich mit dem Cyanwasserstoff bei der Temperatur des aufsteigenden Wasserdampfes zu Alkalirhodanid umsetzt und auf diese Weise den Cyanwasserstoff an der Verflüchtigung hindert. Nach einigem Erhitzen wird der Papierstreifen abgenommen und der Reaktionsfleck mit etwas Salzsäure angesäuert. Entsteht nun auf Zusatz einiger Tropfen Ferrichloridlösung die charakteristische Rotfärbung, so ist damit das Vorhandensein von Cyaniden nachgewiesen.

Dadurch, daß die Blausäure nicht in der Lösung selbst zum Nachweis kommt, sondern durch Destillation daraus entfernt und auf dem Reaktionsfleck des Papierstreifens aufgefangen wird, tritt eine Konzentrationssteigerung ein, welche gleichzeitig eine Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit bedingt.

Beide Proben sind ungefähr gleich empfindlich. Aus einer größeren Versuchsreihe ergaben sich folgende Empfindlichkeitsgrenzen: bei Anwendung von Kaliumcyanid 0.03—0.04 mg CN, bei Anwendung von Kaliumferrocyanid 0.2—0.3 mg CN.

Berlin, Chemische Abteilung des kgl. Instituts für Infektionskrankheiten. Juni 1910.

333. Martin Freund: Über die Bildung von Pyren aus Thebain.

[Mitteilg. aus dem Chem. Inst. des Phys. Vereins u. der Akad. zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 28. Juni 1910.)

Vor längerer Zeit habe ich angegeben, daß das Thebenol, welches ich aus Thebain erhalten hatte, durch Destillation über Zinkstaub in den Kohlenwasserstoff Pyren übergeführt werden kann¹⁾. Diese Angabe ist von Hrn. Jürst in dessen Inaugural-Dissertation²⁾

¹⁾ Diese Berichte **30**, 1357 [1897].

²⁾ H. S. Jürst, Beitrag zur Konstitution des Thebains, Inaug.-Diss., Zürich 1907.