

II. 10 ccm der H_3PO_3 -Lösung ergaben:

a) gewichtsanalytisch bestimmt:

$$0,0312 \text{ g } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,0229 \text{ g } \text{H}_3\text{PO}_3;$$

b) maßanalytisch bestimmt:

Verbrauch Methylorange . . .	8,32 ccm $\frac{n}{10}$ -Na OH
> Phenolphthalein . . .	2,77 > >
gesamt . . .	11,09 ccm $\frac{n}{10}$ -Na OH
gefunden . . .	0,0227 g H_3PO_3 .

Phosphorige Säure neben Phosphorsäure.

10 ccm einer Lösung von H_3PO_3 und H_3PO_4 ergaben:

a) gewichtsanalytisch bestimmt:

$$0,0572 \text{ g } \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ und } 0,0985 \text{ g } \text{H}_3\text{PO}_3;$$

b) maßanalytisch bestimmt:

Verbrauch Methylorange . . .	41,97 ccm $\frac{n}{10}$ -Na OH
> Phenolphthalein . . .	17,89 > >
gesamt . . .	59,86 ccm $\frac{n}{10}$ -Na OH

gefunden:

$$\text{Gesamtposphorsäure: } 35,78 \text{ ccm } \frac{n}{10}\text{-Na OH} \quad . . = 0,1754 \text{ g } \text{H}_3\text{PO}_4$$

$$\text{Phosphorige Säure: } 24,08 \text{ ccm } \frac{n}{10}\text{-Na OH} = 0,0988 \text{ g } \text{H}_3\text{PO}_3 = 0,1181 \text{ g } >$$

$$\text{Bereits vorhanden gewesene } \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,0573 \text{ g } \text{H}_3\text{PO}_4$$

Die Bestimmungen, von denen noch mehrere durchgeführt wurden, ergaben durchweg vorzüglich übereinstimmende Resultate.

Herrn R. Jacobi danke ich für die Ausführung der Analysen bestens.

Über die jodometrische Bestimmung geringer Mengen Cyanide und Thiocyanate.

Von

Dr. E. Schulek, Univ.-Assistent.

(Mitteilung aus dem I. chemischen Institut der königl. ungar. Pázmány-Universität in Budapest. Vorsteher: Prof. Dr. L. W. Winkler.)

Die jodometrischen Bestimmungsverfahren von Cyaniden, bezw. Thiocyanaten, welche teils von M. J. Fordos und A. Gélis¹⁾, teils von E. Rupp²⁾ und von F. P. Treadwell und C. Mayr³⁾ herkommen,

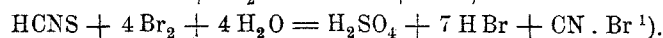
¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. [3] **23**, 48 (1853).

²⁾ Arch. der Pharm. **243**, 458 (1905).

³⁾ Ztschrift. f. anorg. Chem. **92**, 127 (1915).

sind in Gegenwart von reduzierenden Stoffen, wie Sulfiden, Sulfiten und Thiosulfaten, unbrauchbar.

Das jetzt zur Beschreibung gelangende Verfahren beruht auf der Tatsache, dass in der schwachsauren Lösung der Alkalicyanide und Alkalithiocyanate durch die Einwirkung von freiem Brom (Bromwasser) sich quantitativ Cyanbromid bildet:



Das Cyanbromid ist, wie eigene Versuche zeigten, in schwachsaurer Lösung beständig. Eine Zugabe von Phenol war auf das Cyanbromid auch innerhalb 3—4 Stdn. ohne Einwirkung, andererseits kann durch Phenol das überschüssige Brom aus der Reaktionsflüssigkeit leicht entfernt werden. Kaliumjodid reagiert mit dem Cyanbromid schon innerhalb einer viertel Stunde in saurer Lösung quantitativ nach der Gleichung: $\text{CN} \cdot \text{Br} + 2 \text{HJ} = \text{HCN} + \text{HBr} + \text{J}_2$. Das so frei gewordene Jod verbindet sich auch nach 4—5 Stdn. im Dunkeln nicht mit dem Phenol. Ich bemerke nur noch, dass bei richtiger Arbeitsweise, also bei genügendem Überschusse von Phenol, die Reaktionsflüssigkeit ganz klar und farblos bleibt; ein allenfalls entstandener Niederschlag beeinflusst aber die Exaktheit des Verfahrens nicht. Das Phenol bindet das Brom schon in zehn Minuten so vollkommen, dass sich nach Zugabe von Kaliumjodid-Stärkelösung auch noch nach 48 Stdn. keine blaue Färbung zeigte.

Die Ausführungsform des neuen Verfahrens ist folgende: Die 50 ccm, zweckmäßig 0,1—40,0 mg Blausäure, bzw. 0,3—90,0 mg Rhodanwasserstoffsäure enthaltende Lösung wird in eine mit Glasstöpsel gut verschliessbare Flasche von 120 ccm Inhalt gegeben. In die mit 5 ccm 20%iger Phosphorsäure angesäuerte Flüssigkeit wird so viel Bromwasser gegossen, bzw. geträpelt, bis dieselbe stark gelb geworden ist. Behufs Bindung des Bromüberschusses tröpfelt man nun in die Flüssigkeit 30—40 Tropfen 5%ige Phenollösung. In die mehrmals gut durchgeschüttelte Lösung wird nach einer viertel Stunde 0,5 g Kaliumjodid gebracht, dann wird die Flasche ins Dunkle gestellt. Das nach einer halben Stunde ausgeschiedene Jod wird der Menge nach mit 0,01 n-, oder mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung gemessen. (Endanzeiger Stärkelösung.)

¹⁾ Die Gleichung: $\text{HCNS} + 3 \text{Br}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCN} + 6 \text{HBr}$, welche Treadwell und Mayr angeben, steht also mit meiner Beobachtung in Widerspruch. Darüber vergl. „Die acidimetr. Bestimmung der Thiocyanate“. Erschienen im Ung. Gyógyszerészek Lapja, XVII, H. 3 (1922).

Das Äquivalentgewicht der Blausäure, bezw. Rhodanwasserstoffsäure ist die Hälfte des Mol.-Gew.

Mit diesem Verfahren wurde eine Reihe von Alkalicyanid-, bezw. Alkalithiocyanatlösungen auf ihren Gehalt geprüft; in denselben Lösungen wurde der Cyanid-Ion-, bezw. Thiocyanat-Ion-Gehalt auch nach Drehschmidt-Denigès, bezw. nach Volhard mit 0,05 % iger Silbernitratlösung bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Tafeln I und II zusammengestellt. Bei geringen Mengen von Cyaniden, bezw. Thiocyanaten wurden keine argentometrischen Bestimmungen ausgeführt, sondern die Bestimmungen wurden in den 10 fach verdünnten Lösungen vorgenommen. Die Ergebnisse sind aus den Tafeln III und IV ersichtlich.

Das neue jodometrische Verfahren hat vor den oben erwähnten den Vorzug, dass Chloride, Bromide, Sulfide, Sulfite und Thiosulfate nicht stören. Dementsprechend blieb der Thiosulfatverbrauch derselbe, wenn zu der Untersuchungslösung noch 0,10 g Natriumchlorid, 0,10 g Natriumbromid, 0,5 ccm 0,10 n-Natriumthiosulfatlösung und 0,5 ccm gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt wurde. Es soll noch erwähnt werden, dass eine Probe 0,01 mg Blausäure in 50 ccm Wasser nach diesem Verfahren eine stark blaue Färbung zeigte, wohingegen bei dem blinden Versuche die Flüssigkeit auch nach 48 Stdn. farblos blieb.

HCN

Tafel I.

Angew. HCN- Lösung	Verbr. 0,1 n- Na ₂ S ₂ O ₃ -L.		Gefunden HCN		Verbr. 0,05 n- AgNO ₃ -L.		Gefunden HCN	
	einzel-	im Mittel- wert	einzel-	im Mittel- wert	einzel-	im Mittel- wert	einzel-	im Mittel- wert
ccm	ccm	ccm	g	g	ccm	ccm	g	g
10	20,03		0,02706		10,03		0,02710	
	20,04	20,04	0,02708	0,02708	10,02	10,03	0,02718	0,02710
	20,06		0,02710		10,04		0,02713	
5	10,02		0,01354		5,02		0,01356	
	10,03	10,02	0,01355	0,01354	5,02	5,02	0,01356	0,01357
	10,02		0,01354		5,03		0,01359	
1	2,00		0,00270		1,01		0,00273	
	1,99	1,99	0,00269	0,00269	1,01	1,01	0,00273	0,00273
	1,99		0,00269		1,01		0,00273	

HCNS

Tafel II.

Angew. HCNS- Lösung	Verbr. 0,1 n- Na ₂ S ₂ O ₃ -L.		Gefunden HCNS		Verbr. 0,05 n- AgNO ₃ -L.		Gefunden HCNS	
	einzel-	im Mittel-	einzel-	im Mittel-	einzel-	im Mittel-	einzel-	im Mittel-
	ccm	wert ccm	g	wert g	ccm	wert ccm	g	wert g
10	10,15	10,15	0,02998	0,02998	10,23	10,22	0,03022	0,03020
	10,14		0,02995		10,23		0,03022	
	10,16		0,03001		10,21		0,03016	
5	5,10	5,09	0,01507	0,01504	5,10	5,10	0,01507	0,01507
	5,07		0,01498		5,09		0,01504	
	5,10		0,01507		5,11		0,01510	
1	1,03	1,02	0,00304	0,00302	1,02	1,00	0,00301	0,00296
	1,02		0,00301		0,99		0,00293	
	1,02		0,00301		0,99		0,00293	

HCN Tafel III.

An- gew. HCN- Lö- sung	Verbr. 0,01 n- Na ₂ S ₂ O ₃ -L.		Gefunden HCN	
	ein- zeln	im Mittel- wert	einzel-	im Mittel- wert
	ccm	ccm	g	g
10	20,03	20,04	0,002706	0,002707
	20,05		0,002709	
	20,03		0,002706	
5	10,05	10,04	0,001419	0,001405
	10,02		0,001392	
	10,04		0,001405	
1	2,02	2,02	0,0002729	0,0002729
	2,02		0,0002729	
	2,02		0,0002729	

HCNS Tafel IV.

An- gew. HCNS- Lö- sung	Verbr. 0,01 n- Na ₂ S ₂ O ₃ -L.		Gefunden HCNS	
	ein- zeln	im Mittel- wert	einzel-	im Mittel- wert
	ccm	ccm	g	g
10	10,16	10,18	0,003001	0,003008
	10,18		0,003007	
	10,21		0,003016	
5	5,09	5,09	0,001504	0,001503
	5,09		0,001504	
	5,08		0,001501	
1	1,03	1,02	0,000304	0,000302
	1,02		0,000301	
	1,02		0,000301	

Mit dem beschriebenen Verfahren wird also das Cyan sowohl in den Cyaniden, als auch in den Thiocyanaten bestimmt. Zur Trennung

des Hydrogencyanids von dem Hydrogenthiocyanat durch Destillation erwies sich Borsäure als besonders geeignet¹⁾). Eigene Versuche zeigten nämlich, dass die Borsäure in entsprechend verdünnten Lösungen auch bei Siedehitze ohne Einwirkung auf die Sulfite, Thiosulfate und Thiocyanate ist, während die Cyanide und Sulfide zersetzt werden und als Blausäure, bzw. Schwefelwasserstoff mit dem Wasserdampfübergehen. Die Destillation wurde in dem abgebildeten Apparat Fig. 32 vorgenommen. Die Kugeln der Vorlage, sowie der

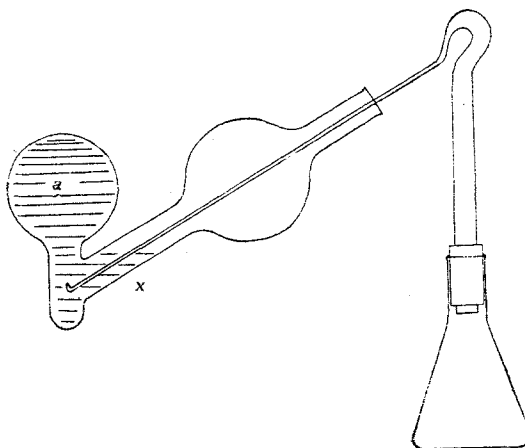


Fig. 32.

Destillationskolben fassen je etwa 100 ccm. Der Destillationsaufsatz ist mit einem Kautschukpfropfen in den Kolben eingesetzt. Während der Destillation werden die Kugeln mit Wasser gekühlt.

Die Trennung wird folgendermaßen ausgeführt:

Die Kugel a der Vorlage, welche 1 ccm normale Natronlauge enthält, ist bis x mit dest. Wasser gefüllt. Die der Destillation zu unterwerfende Alkalicyanid-, Alkalithiocyanat-Lösung, welche auch Chloride, Bromide, Sulfide und Sulfite enthalten kann, ergänzt man in dem Destillationskolben auf 80 ccm, streut 1 g kristallisierte Borsäure und eine Messerspitze grobkörniges Bimssteinpulver hinzu, und verschliesst sofort mit dem Stöpsel. Die Destillation wird mit freier Flamme und unter ständigem Abkühlen der Vorlage vorgenommen. Man destilliert von dem Sieden des Reaktionsgemisches gerechnet 10 Minuten lang. Nach beendeter Destillation wird der Apparat unter fortwährendem Sieden auseinander genommen. Das Hydrogencyanid wird im Destillat, das Hydrogenthiocyanat im Rückstand auf die angegebene Weise jodometrisch bestimmt. In Tafel V sind die Ergebnisse der Bestimmungen geringer Mengen von Cyaniden und Thiocyanaten nebeneinander zu-

¹⁾ Vgl. „Über die Trennung der Cyanide von Thiocyanaten.“ Gyógyszerész Lapja, XVII, H. 4 (1922).

sammengestellt. Bei jedem Versuche waren 1 *ccm* gesättigte Schwefelwasserstoff-Lösung, 0,2 *g* Natriumsulfit, 0,5 *g* Natriumbromid und 0,5 *g* Natriumchlorid zugegen.

Tafel V.

Verwendet HCN	Verbrauch an 0,01 n- Na ₂ S ₂ O ₃	Gefunden HCN	Verwendet HCNS	Verbrauch an 0,01 n- Na ₂ S ₂ O ₃	Gefunden HCNS
<i>mg</i>	<i>ccm</i>	<i>mg</i>	<i>mg</i>	<i>ccm</i>	<i>mg</i>
0,1	0,72	0,097	2,0	5,79	2,006
0,5	3,58	0,484	1,0	3,37	1,000
1,0	7,21	0,974	0,2	0,85	0,251

Bei der Trennung grösserer Mengen Cyanide und Thiocyanate nach diesem Destillationsverfahren bekommt man auch befriedigende Ergebnisse. Es soll noch erwähnt werden, dass nach diesem Verfahren 0,1 *mg* Hydrogencyanid neben 50 *mg* Hydrogenthiocyanat ohne Schwierigkeit nachgewiesen werden konnte.

Die Methode eignet sich also besonders zur Bestimmung der Cyanide in toxikologischen Fällen, wo es sich immer um die Bestimmung neben Thiocyanaten und Sulfiden handelt, welche in faulenden Leichen stets vorgefunden werden.

Über das Vorkommen von Blei und Zink in den Sintern der Bad Nauheimer Sprudel.

Von

L. Dede.

(Mitteilung a. d. Chem. Inst. d. Universität Münster i. W.)

Bereits F. A. Walchner¹⁾ hat an Hand zahlreicher Untersuchungen darauf hingewiesen, dass manche Schwermetalle, die in sehr kleinen Mengen in Mineralquellen gelöst sind, in den Sinterablagerungen sich anreichern. Diese Beobachtungen sind von anderen Forschern, besonders L. Dieulafait²⁾, bestätigt worden.

Hervorragendes Interesse in dieser Beziehung verdienen die Sinterausscheidungen der drei grossen Badesprudel zu Bad Nauheim am Westrande der Wetterau in Oberhessen.

¹⁾ Ber. d. 22. Vers. deutsch. Naturf. u. Ärzte zu Bremen 1844, S. 58–60.

²⁾ Ann. Chim. [5] 18, 349 (1879).