

Sitzungsberichte
der
mathematisch-physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu **München.**

1884. Heft IV.

München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1885.

In Commission bei G. Franz.

Herr A. Vogel trägt vor:

„Ueber Cyannachweis.“

Vor einiger Zeit habe ich im Tabakrauche Schwefelwasserstoff und Cyan nachgewiesen, welche Substanzen in demselben bis dahin meines Wissens nicht bekannt waren.

Die Auffindung des Schwefelwasserstoffes im Tabakrauche unterliegt durchaus keinen Schwierigkeiten unter Anwendung der bekannten beiden charakteristischen Reagentien auf Schwefelwasserstoff, Bleiessig und Nitroprussidnatrium. Leitet man Tabakrauch durch eine alkoholische mit Essigsäure stark angesäuerte Bleizuckerlösung, so schwärzt sich das Einströmungsrohr nach kurzer Zeit in auffallender Weise, während sich alsbald in der Flüssigkeit selbst ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei absetzt. Die alkoholische Lösung des Bleizuckers ist der wässrigen Lösung vorzuziehen, um den Absatz von harzartigen Substanzen aus den Verbrennungsprodukten des Tabakes zu vermeiden, das starke Ansäuern der Bleizuckerlösung mit Essigsäure ist desshalb nöthig, um den Absatz des Schwefelbleies unvermengt mit Bleicarbonat zu erhalten, welch' letzteres durch den nicht unbedeutenden Gehalt des Tabakrauches an Ammoniumcar-

bonat ohne diese Vorsichtsmaassregel unfehlbar gleichzeitig mit dem Schwefelblei herausfallen müsste. In dieser Weise ausgeführt eignet sich der Versuch auch zur quantitativen Bestimmung des Schwefelwasserstoffes im Tabakrauche. Man kann sich übrigens auch auf eine noch einfachere Art vom Schwefelwasserstoffgehalte des Tabakrauches überzeugen, wenn man den Rauch einer Cigarre auf ein mit Bleiessig befeuchtetes Papier leitet, wobei sogleich eine Bräunung der vom Tabakrauche betroffenen Stelle des Bleipapieres eintritt. Ganz besonders charakteristisch zeigt sich die bekannte Reaktion des Schwefelwasserstoffes auf Nitroprussidnatrium, wenn man ein Paar Tropfen einer mit Ammoniak versetzten Nitroprussidnatrium-Lösung in ein Proberohr bringt und nun Tabakrauch durch ein Einströmungsrohr, welches nicht ganz auf den Boden der Proberöhre reicht, einleitet. Die durch Schütteln mit der Lösung von Nitroprussidnatrium befeuchteten Wände des Glases färben sich durch die Einwirkung des schwefelwasserstoffhaltigen Tabakrauches tief violettroth. Wegen Leichtigkeit der Ausführung des Versuches ist der Nachweis des Schwefelwasserstoffes im Tabakrauche nach den von mir angegebenen Methoden schon seit Jahren ein anschaulicher Vorlesungsversuch geworden. Dieses Auftreten von Schwefelwasserstoff im Tabakrauche ist nach meinem Dafürhalten nicht ohne Bedeutung auf die Beurtheilung des Einflusses, welchen das Einäschern schwefelhaltiger Pflanzentheile auf die Genauigkeit der Schwefelsäurebestimmung in den Aschen ausübt. Nach wiederholten Versuchen beträgt der Verlust an Schwefelsäure, wie solcher beim Einäschern der Tabakblätter durch Entweichen von Schwefelwasserstoff veranlasst wird, ungefähr 10 Proc. des Schwefelsäuregehaltes.

Etwas umständlicher ist es allerdings, Cyanverbindungen im Tabakrauche aufzufinden. Man lässt Tabakrauch durch eine concentrirte Lösung von kaustischem Kali oder Natron



hindurchströmen. Ich bediente mich zur Herstellung der zu meinen neueren Versuchen verwendeten Natronlauge des aus Natrium gewonnenen Natronhydrates, welches sich vor anderen durch ganz besondere Reinheit auszeichnet. Die kaustische Lösung färbt sich durch längeres Einleiten des Tabakrauches schwach braun und muss, wenn beim Verdünnen mit Wasser eine Trübung entsteht, filtrirt werden. Hierauf versetzt man mit einer Eisenoxydhaltigen Lösung von Eisenvitriol und erwärmt unter Zusatz von Salzsäure. Das gefällte Eisenoxydoxydul löst sich hiebei unter Zurücklassung von Berlinerblau. Nach dem Filtriren und vollständigem Auswaschen mit heissem Wasser und später mit Alkohol bleibt das Berlinerblau gewöhnlich schon tiefdunkelblau auf dem Filtrum zurück. Ist es aber von brenzlichen Bestandtheilen des Tabakrauches schmutzig grün gefärbt, so muss es durch Behandeln mit Aether und Alkohol von dieser Verunreinigung befreit werden, worauf es stets in seiner charakteristischen Färbung zurückbleibt. Am schönsten wird es immer erhalten, wenn man dasselbe, nachdem es auf dem Filtrum so viel wie möglich ausgewaschen mit verdünnter Natronlauge zersetzt und in die vom Eisenoxyde abfiltrirte Lösung ein Eisenoxyd-Oxydulsalz bringt, wodurch es nach der Behandlung mit Salzsäure von fremden Beimengungen befreit regenerirt. Zu den Quantitätsbestimmungen der Blausäure im Tabakrauche (Chemische Beiträge S. 110) wurde immer nach der hier angegebenen Weise verfahren. Ich habe selbst schon früher angegeben, dass in einigen der von mir untersuchten Tabaksorten, namentlich in sehr altem abgelagertem Rauchtabak, der Cyangehalt ein äusserst geringer ist, bisweilen ganz fehlt, so dass allerdings die Wiederholung des Versuches mitunter kein Resultat ergeben konnte. Diess und der Umstand, dass der Nachweis von Cyanverbindungen im Tabakrauche immerhin etwas complicirter Natur ist, mag wohl die Veranlassung gewesen sein,

dass der Gehalt des Tabakrauches an Cyan hin und wieder auf Grund angestellter Versuche bezweifelt wurde, obgleich derselbe von verschiedenen Seiten Bestätigung gefunden hat. Ich hielt es daher für geeignet, dem Gegenstande wieder meine Aufmerksamkeit zuzuwenden, um denselben durch weitere Versuche zu ergänzen. Hiezu fand ich ausserdem noch besondere Veranlassung durch ein neues charakteristisches für Cyan aufgefundenes Reagens, (Zeitschrift für analytische Chemie B. V. S. 465) wie bekannt die Trinitrophenylsäure, welche mit Cyankaliumlösung eine tiefdunkelrothe Lösung hervorbringt. Schon früher habe ich durch Versuche dargethan, dass die Reaktion der Trinitrophenylsäure auf Blausäure bei einer 30,000fachen Verdünnung der letzteren noch vollkommen deutlich ist und erst bei einer diesen Grad übersteigenden Verdünnung anfängt, unsicher zu werden. Ist die Verdünnung sehr bedeutend, so tritt die Färbung erst nach länger fortgesetztem Kochen deutlich bemerkbar ein. Vor der Reaktion durch Bildung von Berlinerblau hat die Pikrinsäurereaktion noch den Vortheil, dass sie sofort oder doch nach kurzer Zeit auftritt, während erstere bei stärkerer Verdünnung erst nach einigen Tagen Aufschluss gewährt. Ich muss hier auf einen Umstand aufmerksam machen, welcher mir bei meiner früheren Arbeit entgangen ist. Die hellgelbliche wässrige Lösung von Pikrinsäure wird beim Behandeln mit etwas Kali- oder Natronlauge in der Wärme an und für sich schon einigermassen dunkler gefärbt, was man Spuren von Cyanverbindungen zuzuschreiben geneigt sein könnte. Es dürfte daher zu empfehlen sein, mit Kali- oder Natronlösung erwärmte Pikrinsäurelösung als Reagens auf Cyanverbindungen in Anwendung zu bringen. Durch Zunahme der dunklen Färbung im Vergleiche zur ursprünglichen von der Alkaliwirkung allein herrührenden gewinnt man solcher Weise sichere Ueberzeugung vom Vorhandensein von Cyanverbindungen in der untersuchten Flüssigkeit. Die

Pikrinsäurereaktion ist besonders geeignet, um auf einfache Art den Blausäuregehalt des Tabakrauches nachzuweisen. Man hat nur nöthig, mittelst eines Aspirators Tabakrauch durch Natronlauge zu leiten, und diese hierauf mit neutralisirter Pikrinsäure versetzt zu kochen. Die tief dunkelrothe Färbung tritt sogleich ein, so dass die Reaktion bedeutend weniger umständlich erscheint, als die Bildung von Berlinerblau durch Kochen mit oxydhaltigem Eisenvitriol und Versetzen mit Salzsäure. Ich glaube, dass hiemit, durch einen ohne alle Schwierigkeit ausführbaren Versuch das Vorkommen von Blausäure im Tabakrauche ausser Zweifel gesetzt ist.

In meiner früheren Arbeit (a. a. O.) habe ich ausdrücklich angegeben, dass es mir nicht gelungen war, im Steinkohlenleuchtgas Cyanverbindungen nachzuweisen und mir vorbehalten habe, durch weiter fortgesetzte Versuche hierüber Aufklärung zu gewinnen. Die Abwesenheit von Cyanverbindungen im Steinkohlenleuchtgas musste umsomehr den Analytikern auffallen, als bekanntlich in den Nebenprodukten der Steinkohlenleuchtgas-Fabrikation Cyanverbindungen in grosser Menge angetroffen werden. „Aus 1000 Kilogramm Gaskalk können 15 Kilogramm Berlinerblau erhalten werden“ (Krafft, Brevets d'invention t. XVII p. 159). Die Laming'sche Mischung, womit das Steinkohlenleuchtgas gereinigt worden, enthält Cyancalcium und Cyanammon und wird sogar fabrikmässig zur Darstellung von Berlinerblau auf gewöhnliche Weise verwendet. In Marseille stellt Menier jährlich bedeutende Quantitäten von Schwefelcyanammonium aus Gaskalk dar. Als accessorischer Bestandtheil des Ammoniakgaswassers wird allgemein Schwefelcyanammon angegeben. In den Krystallen von Ammonbicarbonat aus den Condensationsapparaten des Steinkohlenleuchtgases habe ich schon früher geringe Mengen von Schwefelcyanammon gefunden (Münchener Gelehrte Anzeigen B. 34. S. 597). Indess konnte immerhin durch direktes Einleiten des Steinkohlenleuchtgases in Eisenchloridlösung

durchaus kein Röthlichfärben dieser Lösung beobachtet werden.

Meinen neuesten Versuchen ist es nun geglückt, Cyanverbindungen im Steinkohlenleuchtgase wie ich glaube auf das Bestimmteste nachzuweisen. Zunächst ist dieses längst angestrebte Resultat durch die Pikrinsäurereaktion auf Cyan erzielt worden, — eine Reaktion, welche wie schon oben angegeben, etwas empfindlicher ist, als die Cyanreaktion durch Bildung von Berlinerblau. Um im Steinkohlenleuchtgase durch Pikrinsäure sichere Reaktionen auf Cyanverbindungen beobachten zu können, ist es nach meinen Versuchen hinreichend, ungefähr 6 Liter Steinkohlenleuchtgas durch starke Natronlauge hindurch zu leiten. Diese Natronlauge zeigt bei der Behandlung mit neutralisirter Pikrinsäure in der Wärme sofort dunkelblutrothe Färbung. Will man zu weiterer Bestätigung die Reaktion durch Bildung von Berlinerblau eintreten lassen, so erscheint es geboten, eine grössere Menge von Steinkohlenleuchtgas durch Natronlauge hindurch zu leiten. Der Grund, weshalb diese Reaktion bei früheren Versuchen nicht erhalten wurde, dürfte darin zu suchen sein, dass das Einleiten des Steinkohlenleuchtgases zu früh unterbrochen worden. Nachdem eine entsprechende Menge von Steinkohlenleuchtgas eingeleitet, tritt bei Behandlung der Natronlauge mit oxydhaltigem Eisenvitriol alsbald grünliche Färbung der Flüssigkeit und nach einigen Stunden Stehen ein Absatz von Berlinerblau ein. Dahin ist meine frühere Angabe (a. a. O.) zu berichtigen: „Ich will noch bemerken, dass eine mit etwas kaustischem Kali versetzte Lösung von Pikrinsäure durch längeres Einleiten von Münchener Leuchtgas sich schwach röthlich-braun färbte. Da indess dieselbe Flüssigkeit auf die bekannte Weise mit oxydhaltigem Eisenvitriol und Salzsäure behandelt keine von Berlinerblau herrührende grüne Färbung wahrnehmen liess, so will ich vorläufig nicht entscheiden,

ob diese Farbenveränderung der Pikrinsäure von einem Gehalte des Leuchtgases an Blausäure, oder von einem anderen zufälligen Bestandtheile des Gases herrühre.“ Nach meinen hier erwähnten neueren Versuchen kann nun über den bisher nicht nachgewiesenen Gehalt des Steinkohlenleuchtgases an Cyanverbindungen kein Zweifel mehr bestehen.