ist darin begründet, dass das Kupfer heute so ausserordentlich rein hergestellt wird. Ein Kupfer dieser Zusammensetzung würde heute nur mehr zu gewöhnlichen Gusswaren aus Messing oder Bronze und dergleichen verwendet werden können, aber nicht für Draht und Blech, würde auch niemals den Preis der reineren Kupfer mehr erzielen.

Bestimmung von Jodecyan neben Jod.

Von

Dr. Jar. Milbauer und R. Hac.

Scalan und Meyer erwähnten¹⁾, dass Jod oft durch Jodecyan verunreinigt ist. Klobach²⁾ erhielt aus 80 Pfund Hamburger Jod durch Vermischung mit Quecksilber und Sublimation 12 Unzen Jodecyan in langen Kristallen. Wittstein³⁾ überliess Semenoff einige Jodproben zum Zwecke der Prüfung auf Jodecyan; dieser fand in einer Probe 28,95 $\frac{0}{0}$, in einer anderen 56,87 $\frac{0}{0}$ Jodecyan. Die Bestimmung fand in der Weise statt, dass 10 Gran zerriebenen Jods mit 16 Gran Quecksilber nebst einigen Tropfen Alkohol und nach Verdunstung des letzteren mit $1\frac{1}{2}$ Unzen Wasser zerrieben, hierauf filtriert und bei 50° getrocknet wurden; der Gewichtsverlust ergab das im Präparat enthaltene Jodecyan.

Diese Beobachtungen sind in pharmakologischer Hinsicht höchst wichtig, da Jodecyan stark giftig ist. Das »Arzneibuch für das deutsche Reich« enthält folgende Vorschrift zur qualitativen Nachweisung von Jodecyan in Jod: 5 g Jod werden gründlich mit 20 cc Wasser verrieben, die gelöste Jodecyan und etwas Jod enthaltende Flüssigkeit wird abgegossen und durch Schwefeldioxydgas von Jod befreit. Die farblose Flüssigkeit wird alkalisch gemacht und durch Erwärmen mit Eisenoxyduloxysalz in alkalisches Ferrocyanid übergeführt, worauf sich durch Ansäuerung mit Salzsäure Berlinerblau bildet. Die »Pharmakopoea Austriaca« (Editio septima S. 155) enthält eine analoge Vorschrift.

1) Archiv f. Pharmazie (2) **51**, 29 (1847).

2) Archiv f. Pharmazie (2) **60**, 34 (1849).

3) Dingler's polyt. Journ. **200**, 310 (1871).

Meineke ¹⁾ untersuchte die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Jodcyan sowohl in saurer als auch neutraler Lösung. In saurer Lösung verläuft die Reaktion glatt folgendermassen:

in neutraler Lösung bildet sich infolge einer Nebenreaktion noch Schwefelsäure, und zwar 1 Molekül derselben auf 3 Moleküle Jodcyan. Der genannte Autor gibt weiter zwei neue, qualitative Reaktionen für Jodcyan an, wovon eine auf der Erkennung der durch Einwirkung des Thiosulfats in neutraler Lösung gebildeten Schwefelsäure basiert und wodurch noch 0,8 mg Jodcyan in 20 cc nachgewiesen werden können. Es ist jedoch hierbei unbedingt notwendig, vollkommen reines, sulfatfreies Thiosulfat anzuwenden. Nach der zweiten Methode werden der auf Jodcyan zu prüfenden Jodlösung einige Milligramme Jodkalium und eine stark verdünnte Thiosulfatlösung (etwa $\frac{1}{100}$ normal) so lange hinzugefügt, bis die Gelbfärbung fast ganz verschwindet; hierauf wird die Flüssigkeit mit Stärkelösung versetzt. Bei Anwesenheit von Jodcyan kommt die Reaktion auf freies Jod weit intensiver zum Vorschein, als es den Spuren von Jod, die eine so schwache Gelbfärbung der Flüssigkeit verursachen, entspräche. Ein jeder mit der Jodtitration vertraute Analytiker vermag diesen Unterschied nach Meineke zu erkennen.

Derselbe Autor machte auch zwei Vorschläge zur quantitativen Bestimmung von Jodcyan in Jod.

I. Durch Titration: Die Jodcyan enthaltende Jodlösung wird mit Thiosulfat vorerst in saurer, hierauf in neutraler Lösung titriert. Im ersten Falle werden auf 3 Moleküle Jodcyan 6 Moleküle Thiosulfat verbraucht, im zweiten Falle kommen jedoch 5 Moleküle des ersteren auf dieselbe Thiosulfatmenge, woraus die Menge des Jodcyans leicht zu berechnen ist.

II. Gewichtsanalytisch: Durch Bestimmung der durch Titration in neutraler Lösung gebildeten Schwefelsäuremenge, wobei es nötig ist, eventuell mittels eines blinden Versuchs die Menge der in den Reagenzien enthaltenen Schwefelsäure zu bestimmen und die nötige Korrektur auszuführen.

Die Resultate sind jedoch in beiden Fällen nicht besonders genau.

¹⁾ Zeitschrift f. anorgan. Chemie 2, 157—174.

In der vorliegenden Arbeit beabsichtigen die Verfasser, eine neue Methode zur Bestimmung des Jodecyans neben Jod mitzuteilen; dieselbe stützt sich auf die von dem Ersteren von uns stammenden Mitteilung¹⁾ betreffend die Bestimmung des Stickstoffs in den Derivaten der Cyanreihe mittels Schwefelsäure nach Kjeldahl. Aus jener Mitteilung geht hervor, dass Sulfoeyankalium direkt nach Kjeldahl analysiert werden kann, wogegen bei Cyankalium ein kleiner Verlust von Stickstoff durch die Bildung von Cyanwasserstoff entsteht, von dem sich Spuren hierbei verflüchtigen, dass aber diesem Verluste durch Hinzufügen von Formaldehyd vorgebeugt werden kann. Von selbst drängte sich die Frage auf, wie sich das Jodecyan bei der Oxydation mit Schwefelsäure in der Hitze verhält, und diesbezüglich wurden nachfolgende Versuche ausgeführt:

1. Versuchsreihe: 0,12 g Jodecyan wurden mit 20 cc konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Bei der Titration des erhaltenen Ammoniaks wurden 8 cc $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄ verbraucht; dies entspricht 9,35 % N, während der Theorie 9,18 % N entsprechen.

Weiter wurden verwendet:

0,1019 g JCN;	verbraucht	7,4 cc $\frac{n}{10}$ -H ₂ SO ₄ ,	entsprechend	10,19 % N
0,0663 « « «		4,7 « « «		9,92 % «
0,5 g « «		32,1 « «		9,01 % «

Aus obigen Zahlen ist zu ersehen, dass der Stickstoff im Jodecyan quantitativ nach Kjeldahl bestimmt werden kann, ohne dass Formalin zugefügt werden muss, wie es bei Cyankalium nötig ist.

Weiter wurde geprüft, ob sich nicht vielleicht bei niedrigerer Temperatur etwas Jodecyan verflüchtigt.

2. Versuch: 0,5 g Jodecyan wurden mit 25 cc konzentrierter Schwefelsäure derart gemischt, dass alles Jodecyan in Lösung ging, ein Tropfen Quecksilber hinzugefügt und schwach erwärmt; eine Verflüchtigung von Jodecyan war nicht zu bemerken. Die Lösung färbte sich erst gelb, dann violett, worauf Joddämpfe entweichen. Nach Verlauf einer halben Stunde wurde 3 Stunden lang die Schwefelsäure im Sieden erhalten.

Verbraucht: 32,4 cc $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄, entsprechend 9,10 % N, der Theorie entsprechen 9,18 % N.

¹⁾ Věstník hrál. české společnosti nauk 1902, XLIV.

Derselbe Versuch mit 1 g Substanz. Verbraucht wurden 63,9 cc $\frac{n}{10}$ - H_2SO_4 , entsprechend 8,97 % N.

Die Lösung von Jodecyan in Schwefelsäure ist farblos, beim Stehen färbt sich dieselbe rosa, beim Überschieben mit Wasser erscheint an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten ein violetter Ring.

Herzog¹⁾ fand, dass sowohl Schwefel- als auch Salzsäure Jodecyan in der Hitze zersetzen.

Wie Gossin²⁾ anführt, zersetzt sich Jodecyan schon in der Kälte durch konzentrierte Schwefelsäure langsam, und zwar vollständig erst innerhalb einiger Tage.

Diese Beobachtung fanden wir selbst beim reinsten Jodecyan bestätigt. Das rohe Präparat wurde zweimal aus Äther umkristallisiert und bei niedriger Temperatur sublimiert. So gewonnenes Jodecyan wurde mit einer Glasglocke bedeckt und das Ganze den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt. Durch die Einwirkung der letzteren sublimierte das Jodecyan und bildete rein weisse Nadeln ohne die geringste Färbung; selbst nach Verlauf von einigen Monaten änderten dieselben ihren rein weissen Ton in einem geschlossenen Fläschchen nicht.

3. Versuch. 0,2 g Jodecyan wurden der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur 2 Stunden hindurch überlassen und hierauf destilliert.

Verbraucht wurden 8,8 cc $\frac{n}{10}$ - H_2SO_4 , entsprechend 6,18 % N.

4. Versuch. 0,15 g Jodecyan wurden in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, eine Stunde hindurch im siedenden Wasserbade erhitzt und nach Zusatz von Natronlauge destilliert.

Verbraucht wurden 10,2 cc $\frac{n}{10}$ - H_2SO_4 , entsprechend 9,55 % N.

5. Versuch. Je 0,25 g JCN wurden zweimal abgewogen, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und eine Stunde lang im siedenden Wasserbade erhitzt.

I. Die Titration erforderte 16,2 cc $\frac{n}{10}$ - H_2SO_4 , entsprechend 9,10 % N

II. " " " 16,5 " " " 9,26 % "

Aus Versuchen 3, 4 und 5 ist zu ersehen, dass das Jodecyan sich mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte nur langsam zersetzt, und dass zu seiner quantitativen Überführung in Ammoniumsulfat die Erwärmung mit konzentrierter Schwefelsäure (1 : 1) eine Stunde hindurch genügt.

¹⁾ Archiv f. Pharmazie (2) 61, 129.

²⁾ Bull. Soc. chim. (2) 43, 98.

Jodecyan löst sich unter Zersetzung in Alkalilaugen.

6. Versuch. 0,25 g Jodecyan wurden direkt mit verdünnter Alkalilauge destilliert; das Destillat erforderte zur Neutralisation 1,5 cc $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄, entsprechend 0,84 % N.

Durch direkte Destillation des Jodecyans mit Lauge kann mithin der Stickstoff nicht bestimmt werden, was mit der Beobachtung von Wöhler übereinstimmt, wonach Jodecyan mit Alkalilauge Cyanid, Jodat und vielleicht auch Jodid und Cyanat bildet.

Aus den durch die angeführten Versuche erhaltenen Resultaten ergibt sich für die Bestimmung von Jodecyan neben Jod die folgende Methode.

Das abgewogene, Jodecyan enthaltende Jod wird mit konzentrierter Schwefelsäure in einer Reibschale gründlich verrieben, hierauf die Mischung mit konzentrierter Schwefelsäure in einen Kjeldahl'schen Kolben gespült, mit dem gleichen Wasservolumen verdünnt, schwach erwärmt, so dass das von Jodecyan befreite Jod überdestilliert und in einer geeigneten Vorlage gesammelt werden kann. Die Erwärmung mit verdünnter Schwefelsäure hat auch den Vorteil, dass das Jod mit den Wasserdämpfen destilliert. Die Erwärmung des Jods mit konzentrierter Schwefelsäure muss vorsichtig stattfinden, da sonst die Flüssigkeit stark stösst.

Nachdem das Jod übersublimiert ist, erhitzt man stärker und zum Schluss führt man die Verbrennung in siedender, konzentrierter Schwefelsäure durch.

Diese Methode wurde zuerst mit einem Gemisch von reinem Jod und Jodecyan geprüft.

7. Versuch.

I.	II.
Abgewogen 10 g Jod	20 g J
« 0,31 g JCN	0,5 g JCN
Verbraucht:	
20,7 cc $\frac{n}{10}$ -H ₂ SO ₄ = 0,0291 g N;	32,0 cc $\frac{n}{10}$ -H ₂ SO ₄ = 0,0449 g N
Berechnet . . . 0,0285 g N;	 0,0459 g N
Demnach Differenz 0,0006 g N;	 0,0010 g N

Hierauf gelangten verschiedene Proben käuflichen Jods, und zwar resublimiertes und sogenanntes »rohes, halbsublimiertes« zur Unter-

suchung¹⁾. Vorerst wurde die qualitative Jodecyanreaktion nach Vorschrift des »Arzneibuches für das deutsche Reich« ausgeführt: keine einzige der untersuchten Proben ergab die Jodecyanreaktion. Dasselbe Resultat ergaben die quantitativen Bestimmungen in einigen Proben von je 100 g.

Zu weiteren Versuchen wurde eine Lösung von 0,05 g JCN in 250 cc dargestellt und die Empfindlichkeit der Berlinerblaureaktion geprüft.

8. Versuch. In 10 cc dieser (2 mg enthaltenden) Lösung wurde 5 Minuten lang ein stärkerer Strom von Schwefeldioxyd eingeleitet, hierauf alkalisch gemacht und die Reaktion auf Berlinerblau ausgeführt; jedoch ohne den geringsten Erfolg.

9. Versuch. Derselbe Versuch, aber ohne Schwefeldioxyd, ergab nach längerem Stehen Flocken von Berlinerblau.

10. Versuch. Zu 10 cc der erwähnten Lösung wurden 5 cc einer wässerigen Jodlösung zugesetzt und verdünnte schweflige Säure bis zur Entfärbung der Lösung hinzugegeben; die Lösung zeigte deutlich die Cyanreaktion.

11. Versuch. Analog dem zehnten Versuch. Nach Hinzufügung von schwefliger Säure bis zur Entfärbung wurde Schwefeldioxyd bis zur Sättigung eingeleitet; die Reaktion trat nicht ein.

Hieraus ist ersichtlich, dass ein Überschuss von Schwefeldioxyd bei dieser qualitativen Reaktion nachteilig wirkt, und demnach nur bis zur eben eintretenden Entfärbung des Jods einzuleiten ist.

Wir versuchten die Reaktion mittels Nessler's Reagens zur Auf-
findung von Jodecyan, respektive anderen stickstoffhaltigen Verbindungen neben Jod zur Anwendung zu bringen. Das Stickstoffverbindungen enthaltende Jod wird vorerst mit verdünnter Schwefelsäure (Konzentration 1:1) erwärmt, nach dem Eindampfen bis zum halben Volumen nach Kjeldahl behandelt und nach Zusatz von Natronlauge in verdünnte Schwefelsäure abdestilliert; das Destillat wird bis auf ein geringes Volumen eingedampft und nach Zusatz von Alkali bis zur schwach alkalischen Reaktion direkt mit Nessler's Reagens geprüft. In dem

¹⁾ Die Proben stammten von den Firmen: J. D. Bieber in Hamburg, E. Merck in Darmstadt und Dr. F. Schuchardt in Berlin.

Falle, wenn eine grössere Menge Niederschlag entsteht, kann auf angegebene Weise zur quantitativen Analyse geschritten werden.

Alle nach dieser Methode geprüften Proben käuflichen Jods zeigten kein Jodcyan und unbedeutende Spuren von Stickstoff.

Es hat demnach den Anschein, dass die in der Literatur über das Vorkommen von Jodcyan in Jod angeführten Angaben für die gegenwärtigen Verhältnisse keine Geltung mehr haben.

Laboratorium der k. k. böhm. techn. Hochschule zu Prag.

Ein Beitrag zur Vanillin-Salzsäure-Reaktion.

Von

L. Rosenthaler.

Farbenreaktionen stehen bei vielen Chemikern in nicht sehr grossem Ansehen. Trotzdem sind sie auf vielen Gebieten der angewandten Chemie von grossem Nutzen, auf manchen, zum Beispiel in der toxikologischen Analyse, geradezu unentbehrlich. Und so hoffe ich, dass sich auch die mit Vanillin und Salzsäure eintretenden Farbenreaktionen, die ich in Folgendem beschreiben will, in mancher Beziehung als nützlich erweisen werden.

Vor kurzem haben C. Hartwich und M. Winckel¹⁾ gezeigt, dass eine grössere Anzahl von Phenolen und Gerbstoffen Farbenerscheinungen mit dem genannten Reagens geben. Da die Phenole bei einigen Reaktionen sich wie Ketone verhalten, so lag es nahe, auch einige Ketone auf ihr Verhalten gegen das Reagens zu prüfen. Die Reaktionen wurden so ausgeführt, dass von den flüssigen Ketonen ein bis zwei Tropfen, von den kristallisierten ein kleines Kriställchen zu einer 1 prozentigen Lösung von Vanillin in Salzsäure hinzugefügt wurde. Das Gemenge wurde zunächst eine Viertelstunde bei gewöhnlicher Temperatur belassen und nach Ablauf dieser Zeit zum Sieden erhitzt. Die dabei eintretenden Färbungen seien im folgenden tabellarisch wiedergegeben.

¹⁾ Archiv d. Pharmazie 1904, S. 462; ebenda auch Angaben über die ältere Literatur dieses Gegenstands.