

Methode der Messung von wässerigen Salpetersäurelösungen gewonnen haben. Diese Autoren finden, dass bei vorsichtiger Fehlerabschätzung die Dissoziationskonstante von Salpetersäure mindestens 20 betragen müsse.

In sehr konzentrierten wässerigen Salpetersäurelösungen liegen wesentlich kompliziertere Verhältnisse vor. Darüber sei auf die zusammenfassende Arbeit von O. Redlich in der Chem. Rev. und die dort angeführte Literatur verwiesen.

Diese Arbeit wurde im Institut, das unter der Leitung von Herrn Prof. K. Clusius steht, beendet. Dafür sei ihm herzlich gedankt.

### Zusammenfassung.

Es wird durch Messungen der Lichtabsorption gezeigt, dass in einer Lösung von Salpetersäure in Wasser-Dioxan u. a. auch die Ionenmolekel  $\text{H}_3\text{O}'\text{NO}_3'$  vorliegt. Das Absorptionsspektrum dieser Ionenmolekel wird ungefähr berechnet. In wässriger Lösung dagegen findet sich kein optisch feststellbarer Anteil dieser Molekel.  $\text{H}_3\text{O}'\text{NO}_3'$  ist also in Wasser ein sehr starker Elektrolyt, so dass in diesem Lösungsmittel praktisch nur mit dem Gleichgewicht  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}' + \text{NO}_3'$  gerechnet werden kann. Für verschiedene konzentrierte wässrige Lösungen werden die Dissoziationsgrade aus den Absorptionsspektren berechnet, und diese stimmen mit denjenigen überein, die durch Raman-Spektren gewonnen wurden.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

### 260. Eine mikrochemische Bestimmung von Blausäure für forensische Zwecke

von S. Wehrli und M. Kanter.

(9. X. 48.)

Die hier ausgearbeitete Methode dient zum Nachweis und zur Bestimmung von Blausäure in Leichenmaterial in Vergiftungsfällen. Sie beruht auf folgendem Prinzip: Das Material wird sauer mit Wasser destilliert, die Blausäure in Lauge aufgefangen und in Berlinerblau übergeführt, das zum sicheren qualitativen Nachweis und gleichzeitig zur Isolierung dient. Die Erfassungsgrenze ist dabei gesteigert durch Adsorption der kleinsten Mengen an vorpräpariertem Silicagel. Dann wird aus dem Berlinerblau Silbercyanid hergestellt und dieses durch Glühen in einer Natriumphosphatperle zersetzt. Das zu einem Kugelchen zusammengeschmolzene Silber wird durch Auflösen des Phosphates in Wasser freigelegt und mikroskopisch sein

Durchmesser gemessen<sup>1)</sup>). Daraus ergibt sich die äquivalente Blausäuremenge. Die Erfassungsgrenze liegt bei etwa 5 γ Blausäure in 20—40 g Organmaterial oder Blut.

#### Destillation.

Die Destillation wurde bereits beschrieben<sup>2)</sup>. Zur sofortigen Neutralisation der Blausäure wird die Vorlage vor Beginn der Destillation mit 10 cm<sup>3</sup> Natronlauge von etwa 10% Gehalt beschickt. Bei der Verarbeitung von stark schäumendem Material, wie z. B. Blut, muss der Kolbenhals zeitweise erwärmt werden, um ein Überschäumen möglichst zu verhindern. Dabei hat sich gezeigt, dass Temperaturen von 80° nicht überschritten werden dürfen, weil sonst durch pyrogene Zersetzung Blausäure entsteht. Zwei Versuche mit je 100 cm<sup>3</sup> Blut, bei welchen der Kolbenhals mit einem elektrischen Ofen auf 110—115° erhitzt wurde, ergaben 506 bzw. 488 γ Blausäure im Destillat, trotzdem das ursprüngliche Blut blausäurefrei war.

#### Aufarbeitung des Destillates.

Weil praktisch das zu untersuchende Material stets (wegen mehr oder weniger eintretener Fäulnis) Kohlensäure enthält, bildet sich im Destillat eine grössere Menge Carbonat, die sich später als Ballast ungünstig auswirkt. Das Destillat wird deshalb mit gesättigter Bariumhydroxydlösung versetzt, in einen Destillationskolben hinein filtriert, mit Eis-Kochsalz gekühlt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dann setzt man den Apparat zusammen, evakuiert und wiederholt die Destillation, genau gleich wie das erste Mal, nur dass die Vorlage jetzt mit 10 cm<sup>3</sup> Natronlauge von nur etwa 2% Gehalt beschickt wird.

Durch diese zweite Destillation wird die Blausäure vom ausgefallenen Bariumsulfat und den noch vorhandenen Verunreinigungen, die das erstmal durch Überschäumen in das Destillat gelangen konnten, befreit und zudem sind die Carbonate entfernt. Nachdem sie beendet ist, wird die Vorlage vom Apparat abgenommen, mit einem Stopfen mit Ansatz versehen, mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert und in Wasser von etwa 50° gestellt. Die Lösung dampft ein. Wenn ihr Rückstand trocken ist, soll der Kolben noch etwa 10 Minuten lang im Wasserbad verbleiben, darauf wird der Hahn geschlossen. Der Inhalt ist jetzt zur Abscheidung des Berlinerblaus bereit. Die Luft wird erst unmittelbar vor der Ausführung der Reaktion in den Kolben eingelassen, auch sollte die weitere Verarbeitung zeitlich nicht unnötig hinausgeschoben werden.

#### Vorbehandlung des Silicagels.

Das Silicagel muss unmittelbar vor der Verwendung mit Lauge angeätzt und mit Eisensulfat präpariert werden, damit sich auf seiner Oberfläche Berlinerblau bilden kann, wenn sie mit der sehr verdünnten Cyanidlösung in Berührung kommt. Auch hier muss freier Sauerstoff aus den Lösungen so gut als möglich entfernt werden. Deshalb werden etwa 5 cm<sup>3</sup> 2-proz. Natronlauge in einem mit der Wasserstrahlpumpe ständig evakuierten Kolben, der in heissem Wasser steht, bis auf ein Volumen von etwa 1 cm<sup>3</sup> eingedampft. Dann wirft man 0,5 g Silicagel dazu, vermischt mit 2 cm<sup>3</sup> einer 2-proz. Lösung von Eisen(II)-sulfat in vorher ausgekochtem Wasser und säuert mit 3 cm<sup>3</sup> 2-n. Schwefelsäure an. Dann wird im Vakuum im heissen Wasser bis zur Trockene verdampft, der Rückstand mit 3 cm<sup>3</sup> Wasser aufgenommen, das Silicagel aus dem Kolben geschüttelt und abgefiltert. Es muss in der Reibschale noch etwas zerrieben werden und ist in diesem frischen, nassen Zustand zur Verwendung bereit.

<sup>1)</sup> Den Gedanken, eine Menge aus dem mikroskopischen Durchmesser eines Schmelzkügelchens zu bestimmen übernahmen wir von Haber (Z. anorg. Ch. **147**, 156 (1925)). Die Überführung von Berlinerblau in Silbercyanid wird von Wöhler erwähnt (Ann. Physik u. Ch. (Poggendorf) **1**, 235 (1824)).

<sup>2)</sup> S. Wehrli, Helv. **25**, 1432 (1942).

### Überführung der Blausäure in Berlinerblau.

Bei dieser Operation ist das wichtigste, dass die Oxydation des zweiwertigen Eisens möglichst vermieden wird. Das alkalihaltige, zweite Destillat ist durch das Eindampfen im Vakuum bereits vom gelösten Sauerstoff befreit worden. In einem *Erlenmeyer*-Kolben kocht man ca. 20 cm<sup>3</sup> Wasser gehörig aus und löst darin 0,2--0,4 g gut krystallisiertes, nicht angewittertes Eisensulfat. Von dieser Lösung giesst man ohne Zeitverlust, am besten in noch heissem Zustand, etwa 2 cm<sup>3</sup> zu dem Trockenrückstand des Destillates, den man unmittelbar vorher mit 1 cm<sup>3</sup> ausgekochtem Wasser aufgenommen hat. Dann wird sofort mit 3 cm<sup>3</sup> 2-n. Schwefelsäure angesäuert. Je länger man mit dem Säurezusatz wartet, um so mehr hat das empfindliche Eisen(II)-hydroxyd Gelegenheit, Sauerstoff aufzunehmen und dann entstehen gelbbraune Färbungen und Trübungen und gleichzeitig wird, wie die Erfahrung zeigte, die Berlinerblaubildung unvollständig.

Etwa 0,5 g frisch präpariertes Silicagel werden jetzt in ein 25 cm langes, zu einer Spalte von 1 mm Durchmesser ausgezogenes Glasrohr von 5—6 mm lichter Weite eingefüllt und bis an die Stelle geschoben, wo die Verengerung beginnt. Die Röhre wird dann vertikal aufgestellt und ein Stück Filterpapier, das in einer Glasschale liegt, unter die Spitze gebracht. Von oben giesst man die Flüssigkeit mit den Berlinerblauflocken hinein und lässt sie heruntersickern. Das Silicagel wirkt als Filter, und das Filtrat wird von dem Fliesspapier aufgenommen, auf welchem es teilweise verdunstet. Es dauert etwa einen Tag, bis die Flüssigkeit hindurchgewandert ist. Dabei werden leicht Halogenwasserstoffspuren aus der Luft aufgenommen, die später Fehler verursachen. Es ist deshalb notwendig, in einem Raum zu arbeiten, in dem sich weder Gefäße mit konzentrierten Halogenwasserstoff-Säuren noch offene Gefäße mit verdünnten Halogenwasserstoff-Säuren befinden. Ebenso soll Chlor oder Brom ferngehalten werden.

In dem Silicagel bildet sich Berlinerblau aus den letzten Cyanidspuren der Lösung, während die Hauptmenge vorher schon ausgeschieden wurde und sich als Flocken darüber absetzt. Sogar aus farblosen Lösungen, aus denen nichts ausfällt, können auf dem Silicagel noch kleine Mengen Berlinerblau gebildet werden.

Es ist nicht angängig, das Silicagel gleich zum eingedampften Destillat zu setzen, sondern die Berlinerblaureaktion muss, wie oben angegeben, zuerst ausgeführt werden, um die Hauptmenge Cyanid in den Niederschlag zu bringen, sonst wird das Gel sofort erschöpft und erfasst die Restmengen nicht mehr.

### Überführung des Berlinerblaus in Silbercyanid und in Silber.

Jene Partie des Silicagelrohres, die das Berlinerblau enthält, wird aus der Glasküvette herausgeschnitten, in einen kleinen *Erlenmeyer*-Kolben gelegt und mit 5—7 cm<sup>3</sup> 2-n. Salpetersäure und 1 cm<sup>3</sup> n. Silbernitratlösung versetzt. Kleine Mengen Berlinerblau entfärben sich momentan, bei grösseren dauert die Reaktion einige Minuten. Zur Sicherheit wird noch kurz aufgekocht. In der noch heissen Lösung fällt man jetzt das Eisen mit Ammoniak, filtriert vom Niederschlag und vom Silicagel ab, säuert das Filtrat mit konzentrierter Salpetersäure vorsichtig an, bis es eben stark sauer ist, und lässt einige Stunden im Eisschrank stehen. Das Silbercyanid erscheint als Trübung oder in Flocken und fällt in der angegebenen Zeit vollständig aus; seine Löslichkeit ist bei dieser Temperatur genügend klein. Dann wird der Niederschlag durch ein aschefreies und mit Wasser gewaschenes Filter filtriert und mit eiskaltem, mit Salpetersäure gegen Lackmus eben sauer gemachtem Wasser ausgewaschen. Man wäscht, bis das Filtrat mit etwas cyanidhaltiger Salzsäure keine Trübung mehr gibt, füllt das Filter noch einmal mit Waschwasser und lässt wieder ablaufen. Diese Sicherheitsmassnahme ist notwendig, weil die letzten Silberspuren nur noch langsam eine Trübung verursachen und durch die einfache Reagensglasprobe nicht mehr erkannt werden. Mehr als noch einmal sollte aber nicht gewaschen werden, um ja keine merkbaren Spuren des Niederschlages herauszulösen.

Nach dem Filtrieren wird das Filter in einem Porzellantiegel bei gelinder Rotglut nass verascht. Dann bereitet man an einem Magnesiastäbchen eine Schmelzperle aus

Natriumphosphat, nimmt den Tiegelinhalt damit auf und glüht die Perle so lange, bis das Silbercyanid in Silber zerfallen ist. Die Perle färbt sich zuerst dunkel, dann fliesst das Silber allmählich zu einem einzigen Kugelchen zusammen, und die Perle wird klar und farblos. Auch kleinste Kugelchen lassen sich in der heissen (und meist auch in der erkalteten) Perle noch erkennen.

#### Messung.

Nach dem Erkalten wird die Schmelzperle in Wasser gelöst und das zurückbleibende Silberkugelchen rein gewaschen. Dann legt man es unter das Mikroskop und misst seinen Durchmesser. Daraus ergibt sich der Kugelinhalt und aus diesem die äquivalente Menge Blausäure.  $1 \text{ mm}^3$  Silber bedeutet 2,63 mg Blausäure.

Die Methode erfordert einige Geschicklichkeit, ist dann aber recht genau. Kleine Kugeln sind praktisch vollkommen rund, weil bei kleinem Krümmungsradius die Oberflächenspannung sie sauber formt. Grössere Kugeln sind oft etwas abgeplattet, aber dies nur unbedeutend.

#### Belege.

Je 20 cm<sup>3</sup> Blut wurden mit bestimmten Mengen Kaliumcyanid versetzt und aufgearbeitet. Die Resultate sind folgende:

CN'-Gehalt dem Blut zugesetzt, in $\gamma$	200	100	48	16	8	0 (Blindprobe)
Gefunden $\gamma$ CN' . . . . .	191	91	45	14	12	0

#### Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur Bestimmung von kleinsten Mengen Blausäure beschrieben, die den Nachweis durch Bildung von Berlinerblau mit der Bestimmung durch mikroskopisches Messen eines äquivalenten Silberkugelchens vereinigt. Die einzelnen Schritte sind:

1. Destillation des Materials mit Wasser im geschlossenen, evakuierten Apparat. Vor dem Evakuieren wird mit Eis-Kochsalz gekühlt, die Vorlage enthält NaOH-Lösung.
2. Fällen des Destillates mit Ba(OH)<sub>2</sub>, Filtrieren und Wiederholung der Destillation unter Zusatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Vorlage enthält wieder NaOH.
3. Eindampfen des Destillates im Vakuum.
4. Präparieren des Silicagelrohres.
5. Behandlung des Trockenrückstandes des Destillates mit FeSO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Filtration durch das Silicagelrohr.
6. Umsetzung des Berlinerblaus mit HNO<sub>3</sub> und AgNO<sub>3</sub>.
7. Fällen des Eisens mit NH<sub>4</sub>OH, filtrieren und Ansäuern des Filtrates mit HNO<sub>3</sub>.
8. Abscheidenlassen des AgCN im Eisschrank.
9. Filtrieren in der Kälte, Veraschen des Filters, Schmelzen der Asche in einer Natriumphosphatperle.
10. Lösen der Perle in Wasser und mikroskopische Messung des Silberkugelchens.

Gerichtlich-Medizinisches Institut der  
Universität Zürich.