**Ueber das Verhalten des salpetersauren Quecksilberoxyduls gegen Blausäure und über die Anwendung dieses Mittels zur Bestimmung der Stärke einer Blausäure;
von *Franz Jahn*, Apotheker in Meiningen.**

§ 1.

Ein hiesiger Arzt verordnet häufig ein Augenwasser, indem er sich folgender Formel dabei bedient:

Holzes, Herrn Scanlan streitig zu machen; alles was er selbst darüber bekannt gemacht hat, ist so klar und bestimmt, dass Niemand einen Zweifel hegen kann. Bei der Britischen Versammlung der Naturforscher in Dublin, im Jahre 1835 theilte derselbe mit, dass er aus dem Holzgeist zwei neue Flüssigkeiten von ungleicher Flüchtigkeit erhalten habe. Die eine davon, die flüchtigste, stimmt in ihrem Verhalten mit dem etwas früher entdeckten Aldehyd überein, dessen Eigenschaften damals in England noch nicht bekannt seyn konnten. Die erste Vergleichung dieser Eigenschaften wurde von Herrn Kone mit einer Probe der Flüssigkeit unternommen, welche ihm von Herrn Scanlan zur Verfügung gestellt wurde. Von der zweiten Flüssigkeit ist es noch zweifelhaft, ob es der von mir früher untersuchte Holzgeist oder eine Methylenverbindung ist. Die Entdeckung der beiden Flüssigkeiten, welche allen früheren Bearbeitern dieses Feldes entgangen sind, ist die Folge einer umsichtigen und genauen Untersuchung gewesen, und die Wissenschaft ist Herrn Scanlan Dank für diese neuen Bemühungen schuldig. Möchte es ihm gefallen, die Art und Weise näher zu beschreiben, durch welche es ihm gelungen ist, sie in dem Zustand der Reinheit zu erhalten, in welchem ich sie gesehen habe. An diese Entdeckungen knüpfen sich die schönen Versuche

Rec. Mercurii nitrosi gr. $\frac{1}{2}$ — 1.

Solve in

Aquae Rosarum ʒj

Admisce

Aquae Lauro-Cerasi ʒjij-ʒʒ

DS. Lauwarm einzutröpfeln.

Nach der bei uns gesetzlich eingeführten Preussischen Pharmacopöe werden dem Apotheker 2 verschiedene Flüssigkeiten unter dem Namen Merc. nitrosus vorrätig zu halten befohlen:

1) Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati

2) Liquor Hydrargyri nitrici oxydati.

Die Art ihrer chemischen Verschiedenheit ergibt sich aus der blossen Bezeichnung. Da indessen durch die Receiptformel nicht näher angegeben wurde, welche der beiden salpetersauren Verbindungen gemeint sey und ohnediess ein trocknes Salz in dem vorgeschriebenen Rosenwasser aufzulösen angedeutet wurde, so habe ich mich, da ich das salpetersaure Quecksilberoxydul zu verschiedenen Zwecken auch krystallisirt neben den beiden von der Pharmacopöe vorgeschriebenen Flüssigkeiten vorrätig halte, jederzeit dieses Salzes bedient, weil unsere Verfahren unter dieser Bezeichnung immer mehr das von ihnen mit so vieler Sorgfalt kalt bereitete Oxydul begriffen,

von Hesse über die Destillationsprodukte fester Körper an, unter welchen ebenfalls Aldehyd erscheint; auch diese Thatsache ist ebenso unabhängig von den Versuchen anderer, und indem sie die Aldehydbildung bei anderen ähnlichen Zersetzungen ausser Zweifel setzt, wird diesem Körper in Beziehung auf den Rang, den er unter den chemischen Verbindungen einnimmt, eine neue und interessante Stelle angewiesen.

J. L.

und weil das salpetersaure Oxydsalz in seiner medicinischen Wirkung immer dem Quecksilber-Chlorid gleichkommend oder ähnlich geschildert wird.

Die auf solche Weise bereitete Auflösung trübte sich jederzeit sogleich nach Zumischung des Aqua Lauro-Cerasi und zwar gewöhnlich in solcher Weise, dass die Flüssigkeit, welche in der Ruhe einen schwärzlichgrauen Niederschlag absetzte, beim Aufschütteln nicht wieder gleichförmig zu mischen war oder doch nach längerer Zeit kleine zusammenhängende Körper in der bewegten Flüssigkeit schwebten, welche alsdann bei Anwendung dieses Augenwassers dem Patienten durch mechanischen Druck in dem ohnediess gereizten Auge schmerzliche Empfindungen erregten, und der Patient selbst, welcher dieses Mittel in verschiedenen Apotheken bereiten liess, aus deren einer er es hell und klar erhalten hatte, glaubte, der Apotheker sey Ursache an dieser nachtheiligen Eigenschaft, indem er meinte, es sey in diesem Falle der unlösliche Körper nicht fein genug gerieben worden.

Es lag mir daran, die Ursache zu erforschen, welche dieser Trübung zu Grunde lag, und ich fand dass nur salpetersaures Quecksilberoxydul, nicht aber das salpetersaure Oxyd durch dasselbe gefällt werde, woraus sich ergab, dass, während von mir das Oxydulsalz angewendet worden war, der andere Apotheker das Oxydsalz zur Bereitung dieses Receptes verwendet hatte.

Gleicher Gestalt wie Aqua Lauro-Cerasi verhielt sich die nach einer oder der anderen Methode bereitete officinelle Blausäure. Diese Reaction der Blausäure auf Quecksilberoxydul ist so stark, dass auch eine sehr verdünnte blausäurehaltige Flüssigkeit z. B. das Aqua Cerasorum nigrorum, welches kaum eine Veränderung durch salpetersaures Silber mehr erleidet, eben

noch merklich opalisirend durch einige Tropfen Liqueur Hydrarg. nitric. oxydulati erscheint, während schon das Aqua Cerasor. amygdalata Ph. Bor. bedeutend grau dadurch getrübt wird.

Wurden diese Niederschläge auf einem Filter gesammelt, so zeigte sich nach dem Trocknen, dass sie nur in metallischem Quecksilber bestanden; denn wenn sie in irgend bedeutender Menge gegenwärtig waren, so traten alsbald nach dem Trocknen die einzelnen Theilchen auf dem Boden des Filters als Quecksilbertröpfchen zusammen.

Mehrere geschätzte pharmaceutische Werke z. B. Geiger's Handbuch erwähnen weder bei der Blausäure noch bei Mercurius nitrosus dieser merkwürdigen Erscheinung. Geiger führt nur bei Merc. dulcis an, dass nach Riaux derselbe durch Blausäure und blausäurehaltige Wasser unter Abscheidung von metallischem Quecksilber in doppelt Cyanquecksilber und Salzsäure zersetzt werde. Doch findet sich in Berzelius's Lehrbuch der Chemie und ebenso in Gmelins Handh. der theor. Chemie, dass die Blausäure eine so grosse Neigung zur Verbindung mit Quecksilberoxyd besitze, dass sogar salpetersaures Quecksilberoxyd (nach Scheele) dadurch unter Fällung von metallischem Quecksilber und Abscheidung von freier Salpetersäure in doppelt Cyanquecksilber (blausaures Quecksilberoxyd) verwandelt werde.

Da indessen dieses Verhalten des salpetersauren Quecksilberoxyds gegen Blausäure für den Pharmaceuten von Wichtigkeit seyn kann, indem hiernach die Blausäure ein empfindliches Reagens auf Quecksilberoxydsalze und umgekehrt letzteres auf Blausäure abgehen kann,*) so sey es mir erlaubt, wenn ich auch schon

*) In vielen Fällen, wo das salpetersaure Silberoxyd wegen anwesender salzsaurer Salze die Gegenwart der Blausäure oder

ihrer Hauptsache nach bekannte Thatfachen wiederhole, meine Erfahrungen darüber hier vorzutragen.

Wird in verdünnte Blausäure salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung gegossen, doch so, dass die Blausäure immer noch überschüssig vorhanden ist, so entsteht die beschriebene Trübung und Fällung eben so gut, als wenn das Quecksilberoxydulsalz im Ueberfluss anwesend ist. Es bedarf deshalb zu dieser Fällung keine Neutralität und es schadet weder ein zuviel von dem Einen, noch vom Andern.

Dieser Niederschlag ist reines metallisches Quecksilber, sogleich nach dem Aussüssen und Trocknen (an einem selbst gegen alles Licht verwahrten Orte) begeben sich die einzelnen sehr fein zertheilten Kügelchen zusammen und stellen zusammenhängendes laufendes, gewöhnlich aber noch dem Filter sehr anhaftendes Quecksilbermetall dar, aus welchem Essigsäure keine Spur von Oxydulsalz aufnimmt.

Wird die, noch freie Blausäure enthaltende Flüssigkeit, nach Abscheidung des zu Boden gefallenen metallischen Quecksilbers mit hydrothionsaurem Ammoniak vermischt, so entsteht ein beträchtlicher in der Flüssigkeit anfangs braunschwarz erscheinender, nach dem Trocknen aber völlig schwarz aussehender Niederschlag von Schwefelquecksilber, wodurch bewiesen wird, dass nur ein Theil des Quecksilbersalzes als metallisches Quecksilber gefällt wird, während ein anderer Theil desselben

ihrer Salze nicht direct anzeigen würde, kann aus der Bildung des metallischen Quecksilbers — weil auch der entstandene Merc. dulcis durch Blausäure wieder zerlegt wird — die Anwesenheit dieser Säure erkannt werden.

in anderer Verbindung aufgelöst bleibt. Dieses auflösliche Salz charakterisirt sich besonders dadurch als Cyanquecksilber, dass weder Aetzkali, - Natron- und Ammoniak, noch Jodkaliumlösung zersetzend darauf einwirken, nur salzsaures Zinnoxidul, nicht aber Eisenoxydulsalze, fällen metallisches Quecksilber aus dieser Auflösung.

Wird die mit salpetersaurem Quecksilberoxydul im Ueberschuss versetzte blausäurehaltige Flüssigkeit von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt, so bringt darin salpetersaures Silberoxyd keine Trübung mehr von unzersetzter Blausäure hervor; einer solchen Flüssigkeit verschwindet aller Geruch nach Blausäure, aber später, wenn die zu dem Versuch verwendete Blausäure alkoholhaltig war, so wird der Geruch dem der Borsdorfer Aepfel ähnlich, indem sich durch Einwirkung der freigewordenen Salpetersäure auf die Bestandtheile des Alkohols Salpeteräther bildet. Wird das bei einer solchen Flüssigkeit befindliche, noch unzersetzte salpetersaure Quecksilberoxydul durch Aetzammoniak gefällt, so kann dann durch Eisenoxydulsalz und dieser Mischung zugefügte Salzsäure kein Niederschlag von Cyaneisen erhalten werden.

§ 2.

Weil mir das salpetersaure Quecksilberoxydul an Empfindlichkeit die sämtlichen übrigen Reagentien auf Blausäure zu übertreffen schien, so wollte ich versuchen, ob sich dasselbe nicht eben so gut wie das salpetersaure Silber zur Prüfung des Gehalts der medicinischen Blausäure in Anwendung bringen lasse. Bevor ich mich aber über das Resultat dieser Versuche äussere, scheint es

mir nöthig, einige allgemeine Bemerkungen über die officinelle Blausäure voranzuschicken.

Nach der Preuss. Pharmacopöe soll die Blausäure von solcher Stärke seyn, dass 100 Gran dieser (aus Cyaneisenkalium durch Uebergiessen und Destillation mit einem Gemisch aus Phosphorsäure und Alkohol bereiteten) Säure mit der Lösung des ätzenden Kali's, dann mit Eisenchloridliquor und zuletzt mit Salzsäure behandelt— 4 Gran Blaustoff-Eisen geben.

So viel ich mir auch Mühe gegeben habe, die Prüfung an von mir selbst nach obiger Vorschrift bereiteter Säure zu vollziehen, so hat es mir doch in keinem Falle gelingen wollen, zu einem genauen Resultate zu gelangen, indem ich von 100 Gran ein und derselbe Säure in etlichen 6 Versuchen 3, 2 und 1 Gran dieses Niederschlags erhielt; bald sich auch bei aller Aufmerksamkeit kein Absatz aus der obgleich blaufärbten Flüssigkeit einstellen wollte.

Nach den Beobachtungen von Duflos in Kastners Archiv Bd. 14 S. 88 und ebenso von Geiger in diesen Annalen Bd. 13 S. 210 lässt sich durch diese Prüfungsmethode durchaus kein sicheres Resultat erzielen, indem nach Geiger Eisenoxysalze gar nicht durch blausaure Alkalien gefällt werden und wenn auch etwas im Eisenchloridliquor gegenwärtiges oder durch die desoxydirende Wirkung der Blausäure in solchen Flüssigkeiten entstandenes Eisenchlorür einen Niederschlag erzeugt, so hält es schwer, diesen auszuwaschen, indem ein Theil als basisches Berlinerblau, nach Berzelius, niedergefallen seyn und durch Wasser ausgewaschen werden kann, während sich auch das gewöhnliche Berlinerblau noch beim Aus-süssen mit Wasser in blausaures Eisenoxyd (Kali?) und freie Blausäure nach Geiger zerlegt, welche Produkte durch das Wasser entfernt werden, so dass alsdann nur

basisches Berlinerblau und zuletzt nur Eisenoxyd auf dem Filter bleibt — Umstände, welche auch die Anwendung der Eisenoxydsalze zu diesem Zweck als unpassend bethätigen.

Die Prüfung der Blausäure nach Ure ist deshalb von andern Chemikern verworfen worden, weil sich bei der Digestion der Blausäure mit Quecksilberoxyd nicht reines Cyanquecksilber, sondern eine Verbindung dieses Salzes mit Quecksilberoxyd (welche auf 1 Atom Cyanquecksilber bis auf 3 Atom Quecksilberoxyd enthalten kann) bildet, weshalb also bald mehr, bald weniger Quecksilberoxyd von einer bestimmten Menge Blausäure aufgenommen werden kann.

Eine zuverlässigere Prüfung ist die durch salpetersaures Silberoxyd. Durch sie wird aus dem niedergefallenen Cyansilber direct die Menge der vorhandenen Blausäure berechnet. Sie ist an sich schon einfacher und leichter auszuführen, als die übrigen Methoden und liefert mit ein und derselben Blausäure immer ganz genaue Resultate.

Mein Bestreben ging schon seit längerer Zeit dahin, um namentlich für Apothekenrevisionen einen Maasstab des aus einer gewissen Menge von dieser Blausäure zu erhaltenden Cyansilbers zu besitzen, durch dieses Reagens die Menge an reeller Säure in der officinellen, nach der *Preuss. Pharmacopöe* bereiteten Blausäure zu bestimmen, allein ich fand, dass, so zweckmässig dieses Bereitungsverfahren zu seyn scheint, es schwer hält, nach demselben ein immer gleichstarkes Präparat zu erhalten. Ich habe bereits 3 Mal Blausäure nach dieser Vorschrift bereitet; die durch diese 3 Arbeiten erhaltene Blausäure gab mit salpetersaurem Silber immer eine ungleiche Gewichtsmenge von Cyansilber. So erhielt ich in 4 Bestimmungen der

zuerst bereiteten Säure jederzeit $11\frac{3}{4}$ — 12 Gran Cyansilber aus 100 Gran Blausäure. — Von 100 Gran Säure von der 2ten Bereitung erhielt ich in 3 Versuchen 7,5 Gran Cyansilber. — Von einer gleichen Menge von der letzten Arbeit erhielt ich 8,5 Gran Cyansilber ebenfalls in 3 Versuchen.

Schon Doebereiner hat in seinem Handbuch der Pharmaceutischen Praxis darauf aufmerksam gemacht, dass wahrscheinlich das Verhältniss der hier vorgeschriebenen Menge der Phosphorsäure zu klein sey, indem, wenn dabei die bezeichnete Menge des Cyaneisenkaliums gänzlich zersetzt werde, man eine noch einmal so starke Blausäure aus dieser Menge von Cyaneisenkalium gewinnen müsse, während man nur eine 2 procentige Säure anstatt eine 4 procentige erhalte.

Aus den von mir angestellten Versuchen ergiebt sich (da 100 Cyansilber = 20 reeller Säure) in der 1sten Säure ein Gehalt von 2,40 — in der 2ten von 1,50 — in der 3ten von 1,70 für 100 und ich kann die Ursache der Verschiedenheit dieser nach ein und derselben Vorschrift, auch mit möglicher Vorsicht und Aufmerksamkeit bereiteten Säure nur daraus erklären, dass die zur Zersetzung des blausauren Eisenoxydulkali's verwendete Phosphorsäure nicht von einerlei Stärke war, wenn auch die sämmtlichen dazu verwendeten Säuren das verlangte specif. Gewicht der Preuss. Pharmacopöe besaßen. Allein das specif. Gewicht der zur 1sten Arbeit gebrauchten Phosphorsäure war 1,155, das der zur 2ten 1,126, und das specif. Gewicht der bei der letzten gebrauchten Phosphorsäure 1,132, — dass aber auch der verschiedene Grad der Eintrocknung der im Destillationsapparate verbleibenden Salzmasse hauptsächlich Ursache an der verschiedenen Stärke der erhaltenen Blausäure mit ist. Bei

derjenigen Blausäure, welche nach obigen Versuchen 12 Gran Cyansilber gab, war der Rückstand gänzlich trocken geworden, und es folgt daraus höchst wahrscheinlich, dass der chemische Austausch der Bestandtheile zuletzt erst stattfindet, indem zur Zersetzung des Cyaneisenkaliums durch Phosphorsäure eine stärkere Hitze nöthig ist, als eine solche, bei welcher der Alkohol schon abdestillirt, dass dieser aus der genannten Ursache eine geringere Menge Blausäure in sich aufnimmt, während die zuletzt übergehende wässrige Flüssigkeit erst noch den meisten Blausäuregehalt zeigt.

Es hält aber, wie ich fand, schwer, das Feuer bei dieser Operation so zu leiten, dass gerade der von der Pharmacopöe vorgeschriebene Punkt, bei welchem der Rückstand nicht völlig trocken, sondern noch etwas feucht zurückbleibt, eingehalten wird, denn zur Befolgung dieser Vorschrift ist es, um die Mousselinbedeckung anzubringen, nöthig, sich eines Kolbens mit aufgesetztem Helm zu bedienen — allein es ist nach meiner Ansicht unmöglich, im blossen Wasserbade oder auch in einem solchen von salzsaurem Kalke (im Wasser gelöst) die Hitze so zu steigern, dass die flüchtigen Theile der Mischung dampfförmig über den gewöhnlich nicht niedrigen Kolbenhals in den Helm getrieben werden, und es hat mir um so mehr eine Destillation aus dem Sandbade nöthig geschienen, als ich dabei fand, dass eine ziemlich hohe Temperatur nöthig war, um die Flüssigkeit zum Destilliren zu bringen; man weiss jedoch, dass es sehr schwer hält, die einmal heiss gewordene Sandkapelle schnell wieder so abzukühlen, dass der noch etwas feuchte Rückstand im Verlauf der Abkühlung nicht völlig trocken werde. Unrathsam möchte es aber wegen der Gefährlichkeit und

Flüchtigkeit des Präparats szyn, das Destillat vor dem völligen Erkalten abzunehmen.

Bedenkt man nun, dass selbst schon eine bei dieser Arbeit angewendete zu hohe Temperatur zu Zersetzungen der Blausäure Veranlassung geben kann — indem sich nach Geiger Ameisensäure und kohlensaures Ammoniak neben freiem Cyan und schwelliger Säure aus einem rasch und zu weit destillirten Gemisch von Cyaneisenkalium und Schwefelsäure bildete, — dass ferner die Phosphorsäure eben so gut wie die Schwefelsäure mit dem Alkohol (zu Phosphorweinsäure) in chemische Verbindung treten und hierdurch die Einwirkung derselben auf das Kaliumeisencyanür sich verringern kann, so wird es nicht befremden, wenn selbst aus ein und derselben Mischung, zumal bei Anwendung verschieden starker Säure zur Zerlegung des Gemisches, je nach der übrigen Behandlung derselben, Blausäure von verschiedener Stärke erzeugt werden kann.

Soll darum die Vorschrift der Preuss. Pharmacopöe zur Darstellung der Blausäure beibehalten werden, so scheint es durchaus nothwendig, um eine gleichförmig starke Säure für den medicin. Gebrauch, (worauf es bei diesem energischen Mittel gewiss besonders ankommt,) zu erhalten, dass andere und genauere Bestimmungen getroffen werden, dass z. B. die gesetzliche Vorschrift nicht allein die Stärke der zu verwendenden Phosphorsäure genau (nicht zwischen 1,125 — 1,135 spec. Gewicht wechselnd) angiebt, sondern auch, dass irgend ein Mittel angegeben werde, durch welches die Fortsetzung der Destillation über irgend einen Punkt hinaus zu verhüten wäre; da aber dieses wahrscheinlich unmöglich ist, so wäre es wohl am zweckmässigsten, die Schwefelsäure oder zumal die nicht flüchtige Phosphorsäure im Ueberschuss anzuwenden, damit eine nur theilweise Zer-

setzung des Cyaneisenkaliums unmöglich werde, dann aber auch lieber eine in Wirklichkeit ausführbare Methode der Prüfung z. B. mit salpetersaurem Silberoxyd vorzuschreiben, und das Destillat nur so viel verdünnen zu lassen, dass eine gewisse Quantität nach festgesetzter Norm eine bestimmte Menge von Cyansilber bildet. Jedenfalls wird die Berücksichtigung des spec. Gewichts ebenfalls von Nutzen seyn. *)

§ 3.

Hinsichtlich der Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxyduls zur Prüfung des Gehalts einer Blausäure glaube ich aus den gefundenen Resultaten den Schluss ziehen zu können, dass dieses Mittel zwar an Empfindlichkeit dem salpetersauren Silber nicht nachsteht, dass aber die Anwendung als Probestüssigkeit durch den Eintritt anderer Umstände verhindert wird, wenn auch, wie sich aus folgender Zusammenstellung der Versuche ergibt, der Unterschied im Resultate nicht bedeutend ist.

*) Vielleicht würde es am besten seyn, am alle diese verschiedenen nachtheiligen Einflüsse auf das Produkt zu vermeiden, zur gesetzlichen Befolgung die Vorschrift Clark's zu empfehlen. Nach ihm wird Cyankalium mit in Wasser gelöster Weinsäure kalt in Berührung gebracht. Beide Stoffe können in Krystallform also von bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung erhalten und in Anwendung gebracht werden, es würde deshalb immer eine bestimmte Menge von Atomen auf einander wirken, und so jederzeit eine gleichstarke Blausäure erhalten werden. Zum medicinischen Gebrauch wird der kleine Gehalt an Weinsäure gewiss nichts schaden.

Versuch 1. 500 Gran Blausäure von 0,833 spec. Gew. bei 10° R. (welche durch salpetersaures Silber einen Gehalt von 1,5 pCt. reiner Blausäure zeigte) gab mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, so lange versetzt als dadurch noch Trübung entstand, 18 Gran metallisches Quecksilber.

Versuch 2. 500 Gran von derselben Stärke gab 16,25 Gran metall. Quecksilber.

Zu folgenden Versuchen wurde eine andere Blausäure verwendet; sie war frisch bereitet (die zu ihrer Darstellung gebrauchte Phosphorsäure hatte ein spec. Gew. = 1,132, der dazu verwendete Alkohol = 0,812 bei 12° R.). Die Blausäure selbst hatte ein spec. Gew. = 0,863 bei gleicher Temperatur. Gehalt an reiner Säure (durch salpetersaures Silber) 1,7 pCt.

		mit salpeters. Quecksilberoxydul.		metallisches Quecksilber.
Versuch 1.	100 Gran dieser Säure gaben	5,80	Gran	
2.	100 " " " " " "	6,25	"	
3.	100 " " " " " "	5,62	"	
4.	100 " " " " " "	5,73	"	
5.	100 " " " " " "	5,87	"	
6.	100 " " " " " "	5,62	"	
7.	500 " " " " " "	15,00	"	
8.	500 " " " " " "	13,00	"	

Diese Verschiedenheit in den resultirenden Mengen an metallischem Quecksilber, obgleich für 100 Blausäure immer ziemlich genau zwischen 5 und 6 Gran betragend, ist immer grösser, als dass durch dieses Reagens die Anwendung des salpetersauren Silbers zurückgesetzt zu werden verdiene, welches, wenn es zu gleichstarken Säuren gemischt wurde, eine constante Gewichtsmenge von Cyansilber lieferte. Die Ursache dieser Abweichung möchte in Folgendem zu suchen seyn:

Zur Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxyduls durch Blausäure sind gleiche stöchiometrische Verhältnisse von dieser Säure erforderlich. Denkt man sich sowohl von Blausäure als von salpetersaurem Quecksilber ein Doppelatom in chemischer Wechselwirkung, so ist das Produkt (da ein Doppelatom salpetersaures Quecksilberoxydul 1 einfaches Atom Salpetersäure enthält) 1 Atom freie Salpetersäure, 1 Atom metallisches Quecksilber, 1 Atom Cyanquecksilber und 1 Atom Wasser.

Aus 100 Gran einer Blausäure, welche mit salpetersaurem Silberoxyd 1,5 pCt. reinen Blausäuregehalt zeigte (d. h. 8,5 Gran Cyansilber lieferte), müsste demnach, da das Atomgewicht des Cyansilbers (das Doppelatom Wasserstoff = 1 gesetzt) nach Berzelius 154,74 und das des metallischen Quecksilbers 101,43 ist — 6,59 Gran metallisches Quecksilber erhalten werden, ferner, da das Atomengewicht des Cyanquecksilbers 127,87 ist, so sind 8,5 Gran Cyansilber = 8,06 Cyanquecksilber und diese wieder, da das Atomgewicht des Schwefelquecksilbers 117,88 ist, = 7,40 Schwefelquecksilber. Beim Ueberblick der obenerhaltenen Mengen des Quecksilberniederschlags findet sich, dass nur in einem einzigen Falle (und vielleicht liegt gerade bei diesem ein Beobachtungsfehler zu Grunde) ein Resultat erhalten wurde, in welchem das erhaltene Quecksilber der berechneten Quantität gleichkömmt, in den sämtlichen übrigen Versuchen betrug seine Quantität weniger. Allein beobachtet man mit einiger Aufmerksamkeit den noch mit der Flüssigkeit in Berührung stehenden Niederschlag von feinzersplittem Quecksilber, so sieht man von Zeit zu Zeit kleine Gasbläschen sich aus den Punkten, wo er mit der Flüssigkeit in Berührung steht, erheben. Dieses Gas ist Salpetergas und es ergiebt sich daraus, dass die

in der Flüssigkeit vorhandene freie Salpetersäure oxydirend auf das Quecksilber einwirkt, dass sich desshalb wenn auch nicht salpetersaures Salz, doch wohl Quecksilberoxyd bildet, welches dann von dem vorhandenen Cyanquecksilber in seine Mischung aufgenommen wird, indem sich ein Antheil basisches Salz (Cyanquecksilber-Quecksilberoxyd) bildet. Das durch Blausäure niedergeschlagne Quecksilber ist ferner so äusserst fein zertheilt, dass wohl auch anzunehmen ist, es werde sogleich bei seiner Fällung ein Theil durch die vorhandene Salpetersäure wieder oxydirt und in der Mischung des entstandenen Cyanquecksilbers aufgenommen, es hat mir wenigstens nicht gelingen wollen, nach Zusatz einer sogleich überschüssigen Menge von salpetersaurem Quecksilberoxydul und alsbaldigen Filtriren eine grössere und constantere Menge von Quecksilbermetall zu erhalten.

Hält man durch Schwefelwasserstoffgas oder durch hydrothionsaures Ammoniak (nach der nöthigen Fällung des vielleicht im Ueberschusse zugesetzten salpetersauren Quecksilberoxyduls mittelst Ammoniak oder Kalilauge) das Quecksilber aus seiner Verbindung mit Cyan, so zeigt sich obige Meinung begründet, denn es wird, wie sich aus folgender Aufstellung der Versuche ergibt, gewöhnlich ein grösseres Verhältniss von Schwefelquecksilber erhalten, als der Berechnung gemäss erfolgen müsste:

Gran.		Gran.		Gran.	
Vers. 1. 100	Blausäure gab	8,62 metall. Quecks., sodann	8,25	Schwefelquecksilber	
• 2. 100		8,75	• 9,12*)		
• 5. 200		11,49	• 14,85		
• 4. 200		11,50	• 13,75		
• 5. 500		13,00	• 22,62		
• 6. 500		15,00	• 27,50		

Jedenfalls wird, wenn die zu prüfende Blausäure zuvor mit einem Alkali-Ammoniak, Kali oder Natron gesättigt wird, ehe salpetersaures Quecksilberoxydul zugefügt wird, ein beständigeres Verhältniss des gefällten Quecksilbers erhalten werden, — so erhielt ich namentlich, als ich 100 Gran Blausäure mit Aetzammoniak gesättigt hatte, ein der berechneten Quantität ziemlich gleichkommendes Quantum, nämlich 6,37 Gran metallisches Quecksilber. Es hält aber schwer, die blausäurehaltige Flüssigkeit so neutral zu erhalten, dass etwas freies Alkali nicht auf das so leicht zersetzbare salpeter-

*) Die Menge des erhaltenen Schwefelquecksilbers steht hier nicht immer im Einklang mit der Menge, die der Berechnung nach und abgesehen von der Menge des erhaltenen metallischen Quecksilbers hätte erhalten werden müssen. Es ist diess ohne Zweifel daher abzuleiten, dass, wenn überschüssig zugesetztes salpetersaures Quecksilberoxydul durch Ammoniak oder Kali gefällt wird, von diesem ausgefällten Quecksilberoxydul sich wieder ein Theil in der cyanquecksilberhaltigen Flüssigkeit löst und zwar in solcher Weise, dass wenn man diesen Niederschlag einige Tage mit der Flüssigkeit in Berührung lässt, derselbe während dieser Zeit grösstentheils wieder verschwindet, so dass alsdann der Gehalt an Schwefelquecksilber, wie diess bei einigen der obigen Versuche der Fall gewesen ist, zu gross ausfallen muss.

saure Quecksilberoxydul einwirkt. Auch möchte dabei ins Auge zu fassen seyn, dass sowohl das Kali als das Ammoniak Doppelverbindungen sowohl mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, als auch mit dem Cyanquecksilber einzugehen im Stande ist.

Es wird sich aus diesen Versuchen ergeben:

1) dass das salpetersaure Quecksilberoxydul mehr, als diess bis daher der Fall gewesen ist, als Reagens auf Blausäure und blausaure Alkalien angewendet zu werden verdient, indem es selbst dem salpetersauren Silber an Empfindlichkeit nicht nachsteht, im Gegentheil dieses noch zu übertreffen scheint.

2) Dass dieses Quecksilberoxydulsalz für die Bestimmung des reellen Gehalts eine Blausäure mehr geeignet ist, als die Methode Ure's durch Quecksilberoxyd oder die der Preuss. Pharmacopöe durch Eisensalze.

3) Dass aber zu diesem Zweck, weil sich auch hierbei immer mehr oder weniger basisches Quecksilbercyanid bildet, das salpetersaure Silber den Vorzug verdient.

4) Dass nach der Vorschrift der Preuss. Pharmacopöe bei aller Vorsicht eine verschieden starke Blausäure erhalten werden kann, und

5) dass deshalb, wenn eine gewisse nach irgend einer Methode bereitete Quantität von Blausäure durch salpetersaures Silber eine bestimmte Menge Cyansilberniederschlag liefern soll, sehr genaue Bestimmungen in einer solchen Vorsicht über die Qualität und Stärke des dazu nöthigen Materials und des zur Darstellung erforderlichen Hitzgrades und der Eintrocknung existiren müssen, weshalb es vorzüglicher seyn möchte, eine wassersfreiere oder concentrirtere Blausäure mit soviel Wasser oder Weingeist mischen zu lassen, dass eine gegebene Quantität derselben eine bestimmte Menge Cyansilber liefert.