Zur Kenntniss des gelben Blutlaugensalzes und über den Nachweis von Blausäure neben Ferrocyaniden.

Von Dr. Wilhelm Autenrieth.

(Eingegangen den 29. XII. 1892)

I. Über gelbes Blutlaugensalz.

Die zusammengesetzten Metallcyanide, welche durch Auflösen der in Wasser unlöslichen Cyanide der Schwermetalle in Cyanalkaliumlösung entstehen, werden gewöhnlich in 2 Gruppen eingeteilt und wie folgt beschrieben:

Die einen, welche als wirkliche Doppelcyanide, bezw. als molekulare Additionen aufgefaßt werden, lassen sich schon durch verdünnte Säuren leicht spalten unter Abscheidung des unlöslichen Cyanids des Schwermetalls und Bildung von Cyanwasserstoff; so verhalten sich neben anderen das Kaliumnickelcyanid und Kaliumsilbercyanid:

Die andern zusammengesetzten Cyanide spalten hingegen mit verdünnten Säuren keine Blausäure ab und werden allgemein als die Salze komplizierter Metallcyanwasserstoffsäuren aufgefaßt; wie das Kaliumferro- und Ferricyanid als die Kaliumsalze der Ferro-, bezw. Ferricyanwasserstoffsäure, das Kaliumcobaltcyanid als das Salz des Cobaltcyanwasserstoffs. Diese Salze zeichnen sich, im Gegensatze zu den Doppelcyaniden der Gruppe I., durch grosse Beständigkeit gegen die Einwirkung von Säuren aus; z. B. verschiedene Ferrocyanide, wie Berlinerblau und Kupferferrocyanid werden selbst durch konz. Salzsäure nicht zersetzt; aber auch das gelbe Blutlaugensalz galt wohl bisher allgemein für eine gegen verdünnte, zumal schwache Säuren recht beständige Verbindung. — Im Hinblick auf diese Verhältnisse war es für mich überraschend, bei Versuchen, Blausäure und einfache Cyanide neben Blutlaugensalz nachzuweisen, die Beobachtung zu machen, daß das gelbe Blutlaugensalz keineswegs gegen verdünnte und schwache Säuren beständig ist, sondern leicht, sogar durch die schwächsten Säuren, unter Bildung von Blausäure eine partielle Zersetzung erfährt. Ver-

schiedene Versuche haben ergeben, daß sehr stark verdünnte Mineralsäuren (von 0,1 Proz. und weniger), ferner Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure, Weinsäure, Benzoësäure etc. aus dem gelben Blutlaugensalze, bei längerem Stehen schon bei mittlerer Temperatur, Blausäure frei machen, welche sich alsdann bei der Destillation in reichlicher Menge im Destillate vorfindet. Auch die schwächsten Säuren, z. B. Kohlensäure und Schwefelwasserstoffsäure, ferner eine ganze Reihe von organischen, negative Gruppen enthaltenden Verbindungen, wie Acetessigester, Phenole, saure Sulfone, z. B. das von E. Baumann und Camps¹⁾ zuerst beschriebene Trimethylentrisulfon

wirken auf das gelbe Blutlaugensalz zersetzend ein, und zwar bei Temperaturen, welche unterhalb der Siedetemperatur des Wassers liegen. — In allen diesen Fällen wird nur ein Theil der Blausäure aus dem Blutlaugensalze frei unter gleichzeitiger Abscheidung eines weissen Niederschlags, der als Kaliumferroferrocyanid $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ erkannt worden ist; der Eintritt der Einwirkung der Säure auf das Blutlaugensalz ist auch daran zu erkennen, daß die anfangs klare Flüssigkeit durch die Ausscheidung des Kaliumferro-Ferrocyanids sich milchig trübt. In sämtlichen Versuchen wurde eine 1 Proz. Lösung eines öfters umkrystallisierten, cyankaliumfreien Blutlaugensalzes verwendet. Bei der Einwirkung der Kohlensäure auf das Ferrocyankalium wurde die Zersetzungstemperatur genau bestimmt. Zu dem Zwecke wurden 200 ccm einer filtrierten, völlig klaren Blutlaugensalzlösung sehr allmählich erhitzt und gleichzeitig ein mässiger Strom gut gewaschener Kohlensäure eingeleitet. Mit dem Destillationskolben, in dessen Inhalt ein Thermometer eintauchte, stand ein Kühler in Verbindung. Die Flüssigkeit begann zwischen 72°—74° C. milchig trübe zu werden, und das bei diesen Temperaturen aufgesammelte Destillat, gab starke Berlinerblaureaktion.

¹⁾ E. Baumann und R. Camps, Berichte d. d. chem. Ges. XXIII. 69.

Das Verhalten des gelben Blutlaugensalzes, durch schwach saure organische Verbindungen unter Freiwerden von Blausäure zersetzt zu werden, scheint mir geeignet zu sein, neben andern Reaktionen den negativen Charakter einer Verbindung zu erkennen.

Um genau festzustellen, ob der weisse Niederschlag, welcher bei der genannten Zersetzung des Blutlaugensalzes sich immer bildet, aus Kaliumferro-Ferrocyanid, wie von vornherein zu vermuthen war, besteht, wurde eine Kalium- und Eisenbestimmung von demselben ausgeführt.

Da der höchst fein verteilte Niederschlag trotz Absitzenlassens bis zur Klärung, selbst von einem doppelten Filter nicht zurückgehalten wird, sondern vollständig hindurchgeht, so wurde der Niederschlag durch öfteres Dekantieren ausgewaschen und schliesslich im Schälchen bis zur Gewichtskonstanz ausgetrocknet. Der getrocknete Niederschlag stellt dann ein bläulich- bis grünlichweisses Pulver dar, welches im trocknen Zustande eine ziemlich beständige Substanz ist. Das rasche Blauwerden des Niederschlags an der Luft, durch Übergang in Kaliumferri-ferrocyanid $K_3Fe[Fe(CN)_6]$, wie in verschiedenen Werken angegeben ist¹⁾, konnte ich, wenigstens bei der Bildung des Niederschlags aus Blutlaugensalz und Kohlenensäure oder andern sehr schwachen Säuren, nicht beobachten. Trotzdem der Niederschlag zu wiederholten Malen mit viel luftthaltigem Wasser ausgewaschen worden ist, stellte er nach dem Trocknen ein nahezu weisses Pulver dar, mit einem nur geringen Stiche ins Blaue, bis Blaugrüne. Das Blauwerden des Destillationsrückstandes z. B. von der Blausäurearstellung, aus Ferrocyankalium und Schwefelsäure, beim Stehen an der Luft, dürfte seine Erklärung darin finden, daß die starke 15 bis 20 Proz. Schwefelsäure zum Teil aus dem Kaliumferro-ferrocyanid Eisen herausnimmt unter Bildung von Ferrosulfat, und daß dieses, an der Luft oxydiert, die Bildung von Berlinerblau verursacht. — Oder aber es wird aus dem Blutlaugensalz mit den starken Mineralsäuren, Salz- und Schwefelsäure, Ferrocyanwasserstoff frei, der sich rasch, wie Roscoe und Schorlemmer²⁾

¹⁾ Vergleiche z. B. A. Bernthsen. Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. II. Auflage, Seite 255.

²⁾ H. Roscoe und C. Schorlemmer. Ausführliches Lehrbuch der Chemie, Seite 511.

angeben, an der Luft, besonders schnell beim Erhitzen, unter Bildung von Blausäure und Berlinerblau oxydiert:

Analyse des bläulichweißen Niederschlags:

Eisenbestimmung. 0,1661 g Substanz wurden in einer Platinschale mit konz. Schwefelsäure abgeraucht; der Rückstand wurde in Salzsäure aufgenommen und in dieser Lösung das Eisen als Ferrioxyd bestimmt. Es wurden 0,0783 g Fe_2O_3 gewogen = 0,0548 g Fe = 33,05 Proz. Eisen.

Kaliumbestimmung. Das Filtrat vom Ferrihydroxyd wurde eingedampft, der Rückstand mit wenig Schwefelsäure befeuchtet und in einer Platinschale bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Es wurden 0,071 g K_2SO_4 gewogen = 0,0318 g K = 19,96 Proz. Kalium.

Berechnet für $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:

Fe = 32,4 Proz.

K = 22,54 „

Gefunden:

33,05

19,96.

Die gefundenen Analysenwerte lassen somit keinen Zweifel darüber, daß der untersuchte Niederschlag im wesentlichen aus Kaliumferro-ferrocyanid besteht. Die Einwirkung der Kohlensäure auf das gelbe Blutlaugensalz läßt sich demnach durch folgende Gleichung veranschaulichen:

Nachdem viele Versuche bestimmt ergeben haben, daß das gelbe Blutlaugensalz durch verdünnte Säuren unter Abspaltung von Blausäure zersetzt wird, schien es von Interesse zu sein, festzustellen, wie sich das Salz gegen Magensaft verhalten würde; es war zu vermuten, daß auch hierbei die im Magensaft enthaltenen freien Säuren, Salzsäure, zum Teil auch Milchsäure, aus dem Blutlaugensalze bei Körpertemperatur Blausäure frei machen würden. Diese Ansicht ist schon früher von verschiedenen Autoren ausgesprochen worden;¹⁾ „Almen, wie Dragendorff anführt, behauptet, daß Blutlaugensalz im Magen durch Zersetzung, Spuren von Blausäuren liefere, ebenso van der Burg.“ Diese Annahme ist durch den Versuch von mir bestätigt worden. Um den Bedingungen im lebenden Organismus möglichst nahe zu kommen, wurde eine Blut-

¹⁾ G. Dragendorff. Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften, III. Auflage, Seite 63.

laugensalzlösung (1 Proz.) mit künstlichem Magensaft 3 Stunden lang im Kolben mit angesetztem Rückflusskühler bei 37° bis 40° C. digeriert. Schon nach kurzer Zeit trübte sich hierbei die Flüssigkeit, woraus zu ersehen war, daß das Blutlaugensalz Zersetzung erleidet. Zum Nachweise der freigewordenen Blausäure wurde die erkaltete Flüssigkeit einige Male mit ziemlich viel Aether tüchtig ausgeschüttelt, wobei die Blausäure in den Aether übergeht, alsdann der Aetherlösung mit verdünnter Natronlauge wiederum die Blausäure entzogen; diese alkalische Flüssigkeit gab deutlich die Berlinerblaureaktion. Durch den Versuch ist somit nachgewiesen, daß künstlicher Magensaft bei etwa 40° aus Blutlaugensalz Blausäure freimacht.

Da bei diesem Versuch Eiweißkörper, zumal die durch die Pepsin-Chlorwasserstoffsäure entstandenen Produkte der Eiweißverdauung, Acidalbumin (Syntonin), Albumosen (Propeptone) und Peptone ausgeschlossen waren, so schien es von Bedeutung zu sein, das Verhalten dieser Stoffe gegen Blutlaugensalz kennen zu lernen. — Durch zahlreiche Untersuchungen verschiedener Autoren ist bekanntlich nachgewiesen, daß bei der Magenverdauung ein Verbrauch d. i. eine Bindung von Chlorwasserstoff stattfindet. Besonders hat F. Blum¹⁾ neuerdings durch umfassende Versuche den Salzsäurebedarf der intermediären und Endprodukte der Eiweißverdauung quantitativ festgestellt. Ferner konnten Lubavin und Kossel²⁾ die Fähigkeit der Peptone, dem Chlorcalcium und Chlorbaryum Chlor zu entziehen, analytisch belegen; hierdurch ist aber der stark basische Charakter der Peptone nachgewiesen.

Im Hinblick auf diese Verhältnisse wäre es also denkbar, daß im Magen bei Gegenwart von Eiweißkörpern aus dem Blutlaugensalze keine Blausäure frei werden würde. Es wurden deshalb einige Versuche mit dem chlorfreien Witte'schen Pepton, das ein Gemenge von Albumosen und Endpepton in modernem Sinne nach Kühne ist, und mit Casein ausgeführt. Eine 1 proz. Blutlaugensalzlösung wurde zunächst mit 0,5 Proz. Pepton der Destilla-

¹⁾ F. Blum, Zeitschr. f. klin. Medizin Bd. XXI. H. 5 und 6: „Über die Salzsäurebindung bei künstlicher Verdauung. (Aus dem Univ. Labor., Abth. d. med. Fak. in Freiburg.)“

²⁾ Kossel. Ein Beitrag zur Kenntnis der Peptone. Archiv für die ges. Physiologie. Bd. XIII.

tion unterworfen; es trat hierbei, ehe die Flüssigkeit zum Kochen kam, eine reichliche Abscheidung von Ferro-Kaliumferro-cyanid, ein, das Destillat zeigte starken Geruch nach Blausäure und gab sofort einen reichlichen Niederschlag von Berlinerblau. Bei einem 2. Versuche wurde die Blutlaugensalz-Peptonlösung von derselben Stärke bei 37 bis 38° C. 3 Stunden lang digeriert. Die Temperatur konnte mit Hilfe eines Thermoregulators genau auf dieser Höhe erhalten werden. Das Digestionsprodukt wurde hierauf mit ziemlich viel Aether ausgeschüttelt und diesem wieder mit Natronlauge die Blausäure entzogen.

Diese alkalische Flüssigkeit gab schwache Berlinerblaureaktion; erst nach längerem Stehen schieden sich blaue Flocken aus. Die Peptone machen somit bei Körpertemperatur Spuren von Blausäure aus dem Blutlaugensalz frei und verhalten sich demnach wie Säuren.

Die Peptone haben also einen Doppelcharakter, vereinigen in sich die Eigenschaften von Basen und Säuren, wie die Amidosäuren, zu denen sie ja auch in naher Beziehung stehen.

Das Casein ist eine ziemlich starke Säure, ist in Sodalösung leicht löslich unter Freiwerden von Kohlensäure. Zu den Versuchen mit Blutlaugensalz wurde ein Milchsäure- und Milchzucker freies Präparat verwendet. Es hat sich hierbei ergeben, daß Casein bei der Destillation aus Blutlaugensalz reichlich Blausäure austreibt, so daß das Destillat stark nach Blausäure riecht und sofort Berlinerblau liefert, während bei der Digestionstemperatur von 37° nur Spuren von Blausäure frei werden.

An dieses experimentelle Ergebnis schließt sich als naheliegend die Frage, wie kommt es, daß trotzdem Blutlaugensalz, wie bekannt ist, nicht giftig wirkt? Um zu sehen, ob nach Eingabe von verhältnismäßig grossen Mengen von Blutlaugensalz Vergiftung eintreten würde, wurden einem mittelgrossen Hunde im Laufe von einigen Stunden 40 g Blutlaugensalz verfüttert. Irgendwelche Intoxikationserscheinungen oder sonstige Störungen im Wohlbefinden des Hundes waren hiernach aber nicht zu beobachten; der Harn des Hundes gab sehr stark die Berlinerblaureaktion und passiert somit das Blutlaugensalz zum grossen Teil unverändert den tierischen Organismus. — Es wäre nämlich hierbei denkbar, daß bei Ver-

fütterung von viel Blutlaugensalz, innerhalb einiger Stunden, mit der Zeit Blausäure in toxischer Menge frei werden würde, so daß dann Vergiftung eintreten könnte. Dies wäre freilich nur dann möglich, wenn der Organismus im Stande wäre, die immer nur in kleiner Menge gebildete Blausäure zurückzuhalten und gewissermaßen aufzusammeln. Eine solch' cumulative Wirkung ist von vielen Stoffen, wie von Digitalis, Strychnin etc. schon längst bekannt und ist in neuerer Zeit auch vom Sulfonal¹⁾ nachgewiesen worden. Der Blausäure kommt diese cumulierende Wirkung nicht zu; im Gegenteil wird sie vom Körper sehr rasch resorbiert und im Organismus weiter verändert, so daß man innerhalb weniger Stunden, in kleinen Intervallen, größere Blausäuremengen in nicht letalen Dosen eingeben kann, ohne daß Vergiftungssymptome hierbei auftreten. Die rasche Aufnahme der Blausäure durch den tierischen Organismus ersehen wir übrigens auch daraus, daß sie in tödlicher Dosis, auf die Zunge eines Tieres gebracht, fast momentan zur Wirkung kommt und beinahe sofortigen Tod herbeiführt. — Das gelbe Blutlaugensalz dürfte somit deshalb nicht giftig sein, weil die im Magen auf einmal frei werdende Blausäuremenge zu gering ist, um toxisch wirken zu können und weil der Blausäure keine cumulative Wirkung zukommt. Giebt man aber Blutlaugensalz gleichzeitig mit irgend einer Säure ein, so wirkt es giftig und kann der Tod alsbald nach dem Einnehmen eintreten. Sonnenschein und Classen²⁾ berichten über einen Vergiftungsfall, der in Folge gleichzeitiger Einnahme von gelbem Blutlaugensalz und Weinsäure eingetreten ist, wie folgt: „Ein Colorist nahm Blutlaugensalz in Wasser gelöst und darauf eine Weinsäurelösung. Der Tod erfolgte gleich hinterher unter den Erscheinungen einer Vergiftung mit konzentrierter Blausäure.“

Bei den verschiedenen Versuchen mit Blutlaugensalz und Säuren wurde stets die Bildung des Kaliumferro-ferrocyanids beobachtet. Es ist demnach dieses Salz auf jeden Fall gegen verdünnte Säuren bei weitem beständiger, als das Kaliumferrocyanid. Dieses

¹⁾ F. Goldstein, ein Beitrag zur Kenntnis der Sulfonalwirkung. Deutsche med. Wochenschrift 1892, No. 43.

²⁾ Sonnenschein-Classen, Handbuch der gerichtlichen Chemie, pag. 162.

verschiedene Verhalten der sonst so analog zusammengesetzten Salze findet vielleicht seine Erklärung in der verschiedenen Constitution der beiden Moleküle. Ueber die Konstitution der Ferrocyanverbindungen kann man sich bekanntlich in einfacher Weise eine Vorstellung bilden durch die Annahme, daß in ihnen das dreiwertige Radikal „Tricyan“ ($C_3 N_3$) enthalten sei. Bei dieser Voraussetzung kommen dann dem Kaliumferrocyanid, Kaliumferro-ferrocyanid und Kaliumferri-ferrocyanid folgende Ausdrücke zu:

Kaliumferrocyanid Kaliumferro-ferrocyanid Kaliumferri-ferrocyanid.

Hiernach dürfte die größere Beständigkeit der Verbindungen 2. und 3. mit der ringförmigen Anordnung der Atome zusammenhängen. Auf vielleicht dieselbe Ursache ist die große Beständigkeit des Berlinerblaus gegen Säuren zurückzuführen.

Es ist hierbei aber auch die Annahme in Betracht zu ziehen, daß das verschiedene Verhalten der genannten Verbindungen gegen Säuren vielleicht auf der verschiedenen Bindung der Metallatome an Kohlenstoff, bez. Stickstoff beruht.

Diese Salze stehen vielleicht hinsichtlich der Bindung in einem ähnlichen Verhältnisse zu einander, wie das gegen Salzsäure und verdünnte Salpetersäure so beständige Cyansilber zu dem durch diese Agentien so leicht zersetzbaren Cyankalium. Da Cyansilber mit Jodalkylen Isonitrile liefert, so giebt man demselben die Konstitution $Ag-NC$, während dem Cyankalium wegen der Bildung von Nitrilen mit Jodalkylen der Ausdruck $K-CN$ zukommt.

Die Zersetzbarkeit des gelben Blutlaugensalzes durch verdünnte Essigsäure ist für den Eiweißnachweis mit Ferrocyankalium und Essigsäure von einiger Bedeutung, zumal man bei dieser Reaktion die Essigsäure in reichlicher Menge anwendet. (Vergleiche Huppert-Thomas, Analyse des Harns, Seite 265.) Sollte hierbei erst nach längerem Stehen eine Trübung eintreten, so kann diese von ausgeschiedenem Kaliumferro-ferrocyanid herrühren.

II. Nachweis von Blausäure und einfachen Cyaniden neben gelbem Blutlaugensalz.

Ueber den Nachweis der freien Blausäure bez. der einfachen Cyaniden neben Ferro-Cyaniden findet man in den Anleitungen zur chemischen Analyse verschiedene Angaben, die aber im wesentlichen alle darauf beruhen, daß man die Blausäure aus den einfachen Cyanmetallen im Kohlensäurestrom abdestilliert. R. Fresenius läßt in seiner „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse“ Cyanalkalimetall neben Ferrocyan- und Ferricyanalkalimetall entdecken, „indem man die wässrige Lösung mit Kohlensäure behandelt und die Flüssigkeit dann der Destillation unterwirft. Das Cyan des Cyanalkalimetalls findet sich dann als Blausäure im Destillate.“ An einer anderen Stelle bemerkt Fresenius: „... daß Ferrocyanalkalimetalle in wässriger Lösung durch Kohlensäure nicht zerlegt werden (Unterschied von Cyanalkalimetall).“ In Anbetracht der gegebenen Versuche dürfte nach diesen Angaben nur mit ganz besonderer Berücksichtigung der Temperatur gearbeitet werden.

Der unzweideutige, scharfe Nachweis von freier Blausäure, sowie einfacher Cyanide neben gelbem Blutlaugensalz kann nach meinen Erfahrungen nur nach dem von Jaquemin angegebenen Verfahren¹⁾ geführt werden; es ist dies eine Methode, welche allein sichern Aufschluß giebt und die zumal bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen in fraglichen Fällen ausschließlich Anwendung finden sollte.

Nach Jaquemin wird das Untersuchungsobjekt mit ziemlich viel Natriumbicarbonat der Destillation unterworfen. Findet sich hierbei Blausäure im Destillate vor, so ist entweder freie Blausäure oder ein einfaches Metallcyanid, ausgenommen Quecksilbercyanid, im Untersuchungsobjekte vorhanden. Dieses Verfahren beruht also darauf, daß Natriumbicarbonat einerseits freie Blausäure nicht bindet, andererseits nur aus den einfachen Cyaniden, nicht aber aus Ferrocyaniden Blausäure frei macht. Es lassen sich nach dieser Methode noch Spuren von Cyankalium neben viel Blutlaugensalz

¹⁾ Vergleiche E. Schmidt, Ausführliches Lehrbuch der pharm. Chemie, Seite 620; und R. Otto, Anleitung z. Ausmittelung der Gifte, VI. Aufl., S. 34.

sicher durch die Berlinerblaureaktion erkennen, z. B. giebt das Destillat aus 200 ccm einer 5proz. Blutlaugensalzlösung, die 0,01 g Liebig'sches Cyankalium enthält, deutliche Berlinerblaureaktion.

III. Über Quecksilbercyanid.

Das Quecksilbercyanid zeigt bekanntlich in mancher Hinsicht ein verschiedenes Verhalten von anderen einfachen Cyaniden.

Es ist z. B. gegen Ammoniak, Alkalien und Alkalicarbonate äufsert beständig und wird selbst beim Kochen durch diese Agentien nicht zersetzt. Von verdünnten Sauerstoffsäuren wird es in der Kälte gar nicht, in der Wärme nur langsam unter Entwicklung von Blausäure angegriffen. Durch Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff wird es hingegen leicht und vollständig unter Abscheidung von Quecksilbersulfid zerlegt. Bei der Destillation aus weinsaurer Lösung erhält man nur bei Vorhandensein größerer Mengen von Quecksilbercyanid ein blausäurehaltiges Destillat; z. B. das Destillat aus einer weinsäuren, 1prozentigen Quecksilbercyanidlösung enthält reichlich Blausäure. Liegt jedoch sehr wenig des Cyanids, zumal in starker Verdünnung vor, z. B. 100 ccm einer 0,01prozentigen Lösung, so ist das Destillat blausäurefrei! Fügt man aber hierauf zu der Destillationsflüssigkeit Schwefelwasserstoffwasser und destilliert von Neuem, so tritt eine vollständige Zersetzung des Quecksilbercyanids ein und das Destillat giebt deutlich die Berlinerblaureaktion. Will man daher bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen die Blausäure aus Spuren von Quecksilbercyanid nachweisen, so destilliert man das Untersuchungsobjekt mit Weinsäure und einigen ccm starkem Schwefelwasserstoffwasser. Der Zusatz von Weinsäure ist in neutraler oder schon saurer Flüssigkeit natürlich nicht notwendig.

Um die Blausäure aus dem Quecksilbercyanid neben Blutlaugensalz nachzuweisen, läßt sich die Jaquemin'sche Methode nicht anwenden, da, selbst bei Vorhandensein von viel Natriumbicarbonat aus dem Quecksilbercyanid keine Spur Blausäure frei wird. Es ist in einem solchen Falle notwendig, die zu untersuchende Flüssigkeit, welche Quecksilbercyanid und Blutlaugensalz enthält, mit ziemlich viel Natriumbicarbonat und einigen ccm Schwefelwasserstoffwasser der Destillation zu unterwerfen. Hierbei wird

nur aus dem Quecksilbercyanid, nicht aber aus dem Blutlaugensalz Blausäure frei! Nach dieser Methode lassen sich minimale Mengen von Quecksilbercyanid neben viel Blutlaugensalz sicher nachweisen; z. B. noch 0,01 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in 200 ccm 10prozentiger Blutlaugensalzlösung.

Bemerkenswert ist hierbei, dafs, wie oben bereits erwähnt, Schwefelwasserstoff bei der Destillation ohne Zusatz von Natriumbicarbonat, aus dem Blutlaugensalz unter Abscheidung von Kaliumferro-ferrocyanid reichlich Blausäure austreibt. Destilliert man z. B. 200 ccm einer 0,1proz. Blutlaugensalzlösung mit 20 ccm Schwefelwasserstoffwasser, so giebt das Destillat sofort einen starken Niederschlag von Berlinerblau. — Nimmt man andererseits dieselbe Flüssigkeitsmenge unter Zusatz von 1 Proz. Natriumbicarbonat, so erhält man ein vollkommen blausäurefreies Destillat!

Das Quecksilbercyanid ist in Aether ziemlich löslich und geht aus wässriger Lösung in Aether über. Bei der forensisch-chemischen Untersuchung auf in saurer Lösung nicht flüchtige organische Gifte nach dem „Stas-Otto'schen Verfahren“ findet sich daher das Quecksilbercyanid eventuell in dem Aetherauszuge aus der weinsäuren Flüssigkeit. Um zu ermitteln, ob sich das Cyanid auch vollständig mit Aether ausschütteln läfst, wurden einige Versuche ausgeführt, die folgendes ergeben haben: Aus 100 ccm einer 0,1proz., mit Weinsäure angesäuerten Quecksilbercyanidlösung extrahiert Aether deutlich nachweisbare Mengen des Cyanids; die Extraktion ist hierbei aber keine vollständige, indem die wässrige Flüssigkeit trotz 5maligem Ausschütteln mit ziemlich viel Aether noch starke Quecksilberreaktion zeigte.

Aus 100 ccm einer 0,01proz. Quecksilbercyanidlösung nimmt Aether keine Spur des Cyanids auf. Diese Extraktionsmethode mit Aether eignet sich somit nicht, kleine Mengen Quecksilbercyanid aufzufinden.

Bei der Ausführung von einigen der beschriebenen Versuche bin ich von Herrn Apotheker E. Junius aufs Beste unterstützt worden, dem ich dafür, auch an dieser Stelle, verbindlichst danke.

Freiburg i. Brg.

Chem. Univ.-Laboratorium
(med. Fak.).