**Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut
der Universität Marburg.**

217. Ueber das Quecksilberoxycyanid.

Von E. Rupp und S. Goy.

II. Mitteilung:

Umsetzung mit Halogen und Halogenverbindungen.

(Eingegangen den 28. I. 1909.)

Das Ergänzungsbuch. III zum D. A.-B. enthält folgende Identitätsreaktion für Oxycyanid: „Wird eine kalt gesättigte Jodlösung des Salzes tropfenweise mit Kaliumjodidlösung versetzt, so entsteht langsam ein blaßroter Niederschlag von flimmernden Krystallblättchen, der auf weiteren Zusatz von Kaliumjodid farblos gelöst wird“.

Die Reaktion ist in dieser Form von K. Holdermann¹⁾ beschrieben, jedoch nicht weiter untersucht worden. Wir fanden nun den anscheinend komplizierten Vorgang sich dahin auflösend, daß Quecksilberoxycyanid mit Jodkalium genau wie ein mechanisches Gemisch aus Quecksilberoxyd und Quecksilbercyanid reagiert.

Die Umsetzung zwischen Quecksilberoxyd und Jodkalium ist hinlänglich festgelegt und durch die von uns darauf begründete Titrierbarkeit von Quecksilberoxyd²⁾ bekräftigt:

Einer eingehenderen Behandlung bedarf die Umsetzung zwischen Quecksilbercyanid und Jodkalium. Vermischt man dieselben in Lösung, so tritt scheinbar keinerlei Veränderung auf. Engt man jedoch die mit äquimolaren Mengen bereitete Lösung ein, so erhält man mehrere Zentimeter lange atlasglänzende Nadeln, denen nach Liebig und Apjohn³⁾ die Formel $\text{HgCy}_2 \cdot \text{KJ}$, nach Genther³⁾ die Formel $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{Cy} \\ \diagup \\ \text{J} \end{smallmatrix} \cdot \text{KCN}$ oder $\text{HgCy}_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{KC}y$ zukommen soll. In Lehrbüchern findet

¹⁾ Dieses Archiv 1905, 609.

²⁾ Pharm. Ztg. 1908, No. 94

³⁾ Dammer's Handbuch II., 2, 928.

man, soweit eine Umsetzung zwischen Quecksilbercyanid und Jodkalium überhaupt angenommen wird, zumeist das Liebig'sche Doppelsalz ins Auge gefaßt.

Es werden nun folgende Beobachtungen beweisen, daß keine einfache Doppelsalzbildung, sondern eine tiefgreifende Verlagerung der Atome stattgefunden hat, die allein durch die Tripelsalzform $\text{HgCy}_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{KCy}$ zum Ausdruck gebracht wird.

Bringt man eine Lösung des neutral reagierenden und sehr säurebeständigen Quecksilbercyanids mit Jodkalium zusammen, so zeigt die Lösung:

1. Stark alkalische Reaktion.

2. Hohe Säureempfindlichkeit, indem selbst durch Essigsäure etc. Quecksilberjodid abgeschieden und Cyanwasserstoff in Freiheit gesetzt wird.

3. Nur die Hälfte des Cyans ist in dieser Weise durch Säuren abspaltbar, die andere Hälfte wird in der sauren Reaktionsflüssigkeit in Form von Quecksilbercyanid wiedergefunden.

Die Umsetzung zwischen Quecksilbercyanid und einer äquimolaren Menge Jodkalium muß daher folgende sein:

Die Cyankaliumkomponente verleiht der Lösung des Tripelsalzes die alkalische Reaktion, sowie die leichte Säurezersetzlichkeit:

Die wässrige Lösung des Tripelsalzes reagiert gegen Lackmus alkalisch, gegen Phenolphthalein neutral, der hydrolytische Dissoziationsgrad der Cyankaliumkomponente wird also durch die Quecksilbercyanidkomponente stark gedrückt. Setzt man nun zur Lösung des Tripelsalzes nochmals Jodkalium, so erfolgt intensive Rötung des Phenolphthaleins, die Hydroxylionenkonzentration muß also gestiegen sein, was nur in folgender Weise möglich ist:

Somit ist klargestellt, daß Quecksilbercyanid mit Jodalkalien sich in zweifacher Weise umsetzt: Mit mäßigen Jodidmengen entsteht nach Gleichung I Quecksilbercyanidjodidcyankalium, dessen Gegenwart sich durch Quecksilberjodidfällung bei Säuerung anzeigt (Gleichung II). Mit Jodalkaliüberschuß wird Quecksilbercyanid zu Quecksilberjodidjodkalium umgesetzt, dessen Lösung bei Säuerung klar bleibt und das gesamte Cyanion abgibt.

Auf dieser Umsetzung beruht die schon früher mitgeteilte acidimetrische Bestimmbarkeit von Quecksilbercyanid¹⁾.

Engt man nun solche mit Jodkaliumüberschuß versetzte Lösungen ein, so wird unerwarteterweise nicht Quecksilberjodid-jodkalium, sondern wiederum das Tripelsalz $\text{HgCy}_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{KC}_y$ abgeschieden. Den Grund hierfür erkannten wir darin, daß das Tripelsalz auch aus Quecksilberjodid und Cyankalium hergestellt werden kann. Es liegt daher ein Gleichgewichtszustand vor:

Die beständigere feste Phase ist das Tripelsalz, die beständigere Lösungsphase das Quecksilberjodidjodkalium, so daß die Umsetzung von Quecksilbercyanid mit überschüssigem Jodkalium folgendermaßen präzisiert werden kann:

Lösungskörper.

Bodenkörper.

Auf Gleichung I und II ist die in nachfolgender Abhandlung beschriebene acidimetrische Bestimmung von Jodkalium fundiert.

$\text{HgCy}_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{KC}_y$: Wie aus Quecksilbercyanid + Jodkalium, so haben wir die Verbindung auch durch Eintragen von Quecksilberjodid in die heiße Lösung der doppelmolaren Cyankaliummenge dargestellt. Analysiert wurde letzteres Produkt.

Cyanbestimmung titrimetrisch mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung
nach eigener Methode²⁾.

1. Angewandt 0,1500 g, verbraucht 14,3 ccm $\frac{n}{10}$ Jod = 12,59% Cy gefunden.

2. Angewandt 0,1511 g, verbraucht 14,4 ccm $\frac{n}{10}$ Jod = 12,44% Cy gefunden.

Cyanbestimmung titrimetrisch mit $\frac{n}{10}$ HCl + KJ
nach eigener Methode³⁾.

1. Angewandt 0,1672 g, verbraucht 8,09 ccm $\frac{n}{10}$ HCl = 12,57% Cy gefunden.

2. Angewandt 0,1684 g, verbraucht 8,04 ccm $\frac{n}{10}$ HCl = 12,42% Cy gefunden.

Berechnet für $\text{HgJ}_2 \cdot \text{HgCy}_2 \cdot 2 \text{KC}_y$: 12,44% Cy.

¹⁾ Apoth.-Ztg. 1907, No. 51.

²⁾ Dieses Archiv 243, 468.

³⁾ Apoth.-Ztg. 1907, No. 51.

Quecksilberbestimmung gravimetrisch:

Angewandt 0,3846 g

Gefunden HgS 0,2148 g = 48,14% Hg gefunden
47,84% Hg berechnet.

Zur Agnostizierung der Umsetzungsprodukte des Tripelsalzes mit Säuren wurden 1,5 g Substanz mit verdünnter Essigsäure neutralisiert. 0,8 g Quecksilberjodid konnten direkt abfiltriert werden, hierauf wurde zur Trockene verdampft und mit Alkohol extrahiert. Ungelöst blieb hygroskopisches Kaliumacetat, aus der Lösung schossen lange Nadeln an, die sich, mit $\frac{n}{10}$ HCl + KJ titriert, als Quecksilbercyanid erwiesen.

Angewandt 0,1617 g, verbraucht $\frac{n}{10}$ HCl = 12,83 ccm =
20,64% Cy gefunden

für HgCy_2 : 20,64% Cy berechnet.

Zur Ermittlung des durch Säure abspaltbaren Cyans wurden 4,19 g des Tripelsalzes mit 200 ccm $\frac{n}{10}$ Salzsäure übergossen und mit Wasser auf 300 ccm komplettiert.

25 ccm Filtrat mit Anwendung von Helianthin als Indikator titriert, erforderten zur Saturation überschüssiger Säure 8,3—8,35 ccm $\frac{n}{10}$ Lauge = 99 ccm pro toto. Nach der Berechnung mußte bei Abspaltung des Gesamtcyans alle Säure verbraucht werden, während bei einer Umsetzung nach Gleichung II 100 ccm Säure überschüssig sein mußten.

Zur Darstellung des Tripelsalzes aus sehr viel Jodkalium enthaltender Quecksilbercyanidlösung wurden 2 g Cyanid in 20 ccm Wasser heiß gelöst und dann 10 g Jodkalium zugefügt. Die Lösung bleibt mit Säure klar, beim Erkalten erscheinen die atlasglänzenden Blättchen des Quecksilbercyanidjodidecyankaliums, welche durch Säuren sofort zersetzt werden.

Cyanbestimmung jodometrisch:

1. Angewandt 0,1487 g, verbraucht 14,21 ccm $\frac{n}{10}$ Jod = 12,46% Cy gefunden.

2. Angewandt 0,1549 g, verbraucht 14,81 ccm $\frac{n}{10}$ Jod = 12,47% Cy gefunden.

Berechnet 12,44%.

Quecksilberoxycyanid + Jodkalium.

Die Umsetzung gleicht einer solchen von $\text{HgO} + \text{HgCy}_2$ mit Jodkalium und entspricht somit nach obigen Klarstellungen folgenden Gleichungen:

Bei Jodkaliummangel:

Bei ausreichendem Jodkalium:

Bei Jodkaliumüberschuß:

Bei Jodkaliummangel reagiert nur die Oxydkomponente. Die „flimmernden Krystallblättchen“ der Holdermann'schen Identitätsreaktion bestehen somit lediglich aus Quecksilberjodid. Dessen zunächst auffällig erscheinende blaßrote Farbe besteht nur im Fällungsmomente und weicht sehr bald dem charakteristischen Scharlachrot.

Das nach Gleichung 2 entstehende Tripelsalz ist leicht isolierbar. Seine Gegenwart gibt sich durch die große Empfindlichkeit gegen Säuren, bezw. die dadurch veranlaßte Quecksilberjodidabscheidung zu erkennen.

Auf Gleichung 3 beruht unsere der Quecksilbercyanidbestimmung analoge acidimetrische Bestimmung des Quecksilberoxycyanids¹⁾. Die Gleichung gilt nur für den Lösungszustand. Engt man die Lösung ein, so wird als festes Reaktionsprodukt — auch bei Jodkaliumüberschuß — wie bei Quecksilbercyanid, nur das Tripelsalz abgeschieden:

Der Reaktionsverlauf läßt sich mikrochemisch verfolgen: Vermischt man auf einem Objektträger vorsichtig je einen Tropfen Oxycyanid- und Jodkaliumlösung, so sieht man zunächst rote Würfel von Quecksilberjodid auftreten und beim Abdunsten schießen die charakteristischen spießigen Krystalle von Quecksilbercyanid an. Setzt man nun ein Körnchen Jodkalium und wieder etwas Wasser zu, so erfolgt zunächst vollkommene Lösung und allmählich erscheinen die atlasschimmernden Blättchen des Tripelsalzes.

Das aus 10 g Oxycyanid und 6,7 g Jodkalium nach Gleichung 1 gewonnene Jodid und Cyanid lieferte folgende Analysendaten:

HgJ_2 : Quecksilberbestimmung gravimetrisch.

Angewandt 0,5 g, gefunden $\text{HgS} = 0,2557 \text{ g} = 44,08\% \text{ Hg}$.

Berechnet für $\text{HgJ}_2 = 44,04\% \text{ Hg}$.

HgCy_2 jodometrisch:

1. Angewandt 0,0945 g, n_{10} Jodverbrauch 14,81 ccm = 20,5% Cy gefunden.

2. Angewandt 0,196 g, n_{10} Jodverbrauch 31,12 ccm = 20,7% Cy gefunden.

Berechnet für $\text{HgCy}_2 = 20,64\% \text{ Cy}$.

Zur Isolierung des Cyanids war das alkalische Reaktionsgemisch nach der Sonderung des Jodids in einer Kohlensäure-

¹⁾ Pharm. Ztg. 1908, No. 44.

Atmosphäre eingedampft und dann mit absolutem Alkohol extrahiert worden. Der hygroskopische Extraktionsrest war qualitativ als Kaliumkarbonat zu erkennen.

Eine quantitative Kontrolle obiger Umsetzungsgleichungen ergab sich aus einer acidimetrischen Titrationsreihe. Hierzu wurden äquimolare Mengen von 2,34 g Oxycyanid und 0,83 g Jodkalium in je 300 ccm Wasser gelöst. Zur Titration von entbundenem Kali und Cyankalium mit $n/_{10}$ Säure und Methylorange waren für je 15 ccm Oxycyanidlösung + der entsprechenden Jodkaliummenge erforderlich:

Berechnet 5 ccm $n/_{10}$ HCl nach Gleichung 1, verbraucht 5,08 bis 5,15 ccm.

Berechnet 10 ccm $n/_{10}$ HCl nach Gleichung 3, verbraucht 10,04 bis 10,07 ccm.

Bei Jodkaliummengen unter 2 Mol. und über 8 Mol. bleibt das Reaktionsgemisch während der Titration klar. Bei mittleren Jodkaliummengen wird durch die Titriersäure Quecksilberjodid aus dem Tripelsalze abgeschieden.

Eine isolierte Probe desselben wurde analysiert.

Cyanbestimmung jodometrisch:

1. Angewandt 0,1420 g, verbraucht 13,6 ccm $n/_{10}$ Jod = 12,53% Cy.

2. Angewandt 0,1510 g, verbraucht 14,55 ccm $n/_{10}$ Jod = 12,62% Cy.

Berechnet für $\text{HgCy}_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{KCy} = 12,44\% \text{ Cy}$.

Quecksilberbestimmung gravimetrisch als HgS:

Angewandt 0,2428 g, gefunden 0,1358 g HgS = 48,21% Hg.

Berechnet für $\text{HgCy}_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{KCy} = 47,84\% \text{ Hg}$.

Quecksilberoxycyanid + Jod.

Es sollte versucht werden, mit Zugrundelegung der Formel $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{HgCy} \\ \text{HgCy} \end{smallmatrix}$ für das Oxycyanid einen völligen oder teilweisen Ersatz der Cyangruppen durch Jod herbeizuführen.

Die Reaktion verlief jedoch auch hier genauso, als ob ein Gemisch von Quecksilberoxyd und Quecksilbercyanid vorläge. Die Cyanidkomponente wird zu Jodecyan und Quecksilberjodid umgesetzt,

die Oxydkomponente liefert gleichfalls Quecksilberjodid neben wechselnden Mengen von Quecksilberjodat:

Die Umsetzung von Oxycyanid mit Jod kann daher folgendermaßen formuliert werden:

Chlor und Brom liefern gleichfalls Halogencyan neben Quecksilberchlorid bzw. -bromid.

Vermischt man gepulvertes Jod mit Oxycyanid, so tritt alsbald der stechende Geruch von Jodecyan auf und das Gemisch rötet sich. Beim gelinden Erwärmen bildet sich ein dichter Flaum von Jodecyankristallen. Verflüchtigt man diesen nebst überschüssigem Jod bei Wasserbadtemperatur und beobachtet das hochrote Reaktionsgemisch unter dem Mikroskop, so erkennt man zwischen den derben Quecksilberjodidkrystallen eine weiße, anscheinend amorphe Substanz vom Aussehen jener Einlagerungen, die sich im mikroskopischen Bilde von Quecksilberoxyd + Jod zeigen. Offenbar handelte es sich also um Merkurijodat. War dem so, dann mußte das von Jodecyan befreite Reaktionsgemisch aus angesäuarter Jodkaliumlösung Jod abscheiden, was in der Tat zutrifft. Durch titrimetrische Bestimmung des ausgeschiedenen Jods stellten wir dann weiter fest, daß die gebildete Jodatmenge keine ganz konstante ist.

Ein aus 4 g Jod und 2 g Oxycyanid bis zum Verdampfen allen Jods und Jodecyans auf dem Wasserbade erwärmtes Produkt ergab ein Präparat, von dem 0,3 g in 50 ccm Wasser und 1 g Jodkalium gelöst, nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure eine 6,1 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat äquivalente Jodmenge abschieden, entsprechend einem Gehalte von 0,02794 g $\text{Hg}(\text{JO}_3)_2 = 9,31\%$. ($0,00458 \text{ g } \text{Hg}(\text{JO}_3)_2 = 1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ Thiosulfat.}$)

In alten und anderen Präparaten fiel er bis auf 6% ab. Theoretisch müßten 19,5% Jodat gebildet werden.

Bei unzulänglichen Jodmengen ist der Reaktionsverlauf derselbe, überschüssiges Oxycyanid bleibt unverändert.

Umsetzung mit Halogenwasserstoffsäuren.

Die resultierenden Produkte sind durchaus identisch mit denen aus Quecksilberoxyd und Quecksilbercyanid. Ihre Entstehung ist folgendermaßen zu formulieren:

1. $\text{HgO} \cdot \text{HgCy}_2 + 2 \text{HCl} = \text{HgCl}_2 \cdot \text{HgCy}_2 + \text{H}_2\text{O}.$
2. $\text{HgO} \cdot \text{HgCy}_2 + 2 \text{HBr} = \text{HgBr}_2 \cdot \text{HgCy}_2 + \text{H}_2\text{O}.$
3. $\text{HgO} \cdot \text{HgCy}_2 + 4 \text{HJ} = 2 \text{HgJ}_2 + 2 \text{HCy} + \text{H}_2\text{O}.$

Die nach Gleichung I und II entstehenden Doppelsalze sind von Liebig¹⁾ durch Zusammenkrystallisieren der Komponenten hergestellt worden. Auch mit solchen Präparaten waren die aus Oxycyanid gewonnenen Produkte durchaus identisch. Die betr. Doppelsalze sind überaus leicht (ca. 1 + 1) wasserlöslich. Sie sind daher nicht eigentlich krystallisiert, sondern nur in krystallinen Massen erhältlich, betreffs deren wirklichem Doppelsalz-

¹⁾ Dammer's Handbuch, Bd. II, Abt. 2.

charakter man im Zweifel sein könnte, insoweit nicht die enorme gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung der Komponenten dafür spricht.

Bei der Darstellung der Doppelsalze aus Oxycyanid dürfen nur verdünnte Säuren in Anwendung gebracht werden, da sonst die Cyanidkomponente unter Blausäureabspaltung in Mitleidenchaft gezogen wird. Ein der Chlor- und Brom-Doppelverbindung analoges Jodidcyanid $\text{HgJ}_2 \cdot \text{HgCy}_2$ war weder aus den Komponenten, noch aus Oxycyanid darstellbar. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Oxycyanid tritt bei jeglicher Säurekonzentration und allen Arbeitskauteilen Cyanwasserstoff auf, auch ist kein anderes Reaktionsprodukt als Quecksilberjodid aufzufinden, so daß die Umsetzung der Gleichung III entsprechen muß.

$\text{HgCy}_2 \cdot \text{HgCl}_2$: Sätturiert man Oxycyanid mit verdünnter Salzsäure, so entspricht der Säurebedarf obiger Gleichung 1. Es beruht hierauf die *Holdermann'sche* Oxycyanidtitration¹⁾.

Die beim Einengen einer solchen Lösung resultierende Krystallmasse wurde auf ihren Cyangehalt geprüft.

Titration mit $\frac{n}{10}$ HCl unter KJ-Zusatz:

1. Angewandt 0,3161 g, verbraucht 12,26 ccm $\frac{n}{10}$ HCl = 10,09% Cy.

2. Angewandt 0,2512 g, verbraucht 9,75 ccm $\frac{n}{10}$ HCl = 10,09% Cy.

Berechnet für $\text{HgCy}_2 \cdot \text{HgCl}_2$: 9,99% Cy.

Bemerkenswert ist, daß wir aus einer siedend heißen Lösung äquimolarer Mengen von $\text{HgCy}_2 + \text{HgCl}_2$ durch langsame Abkühlung ganz reines Chlorid auskrystallisieren konnten. Nur bei sehr starkem Einengen erhält man Krystallmassen von der Zusammensetzung des Doppelsalzes, die ebensowohl isomorphe Mischungen darstellen können.

$\text{HgCy}_2 \cdot \text{HgBr}_2$: Wie das vorige Salz zu gewinnen. Das Krystallisationsvermögen ist so gering, daß man auch hier mehr den Eindruck einer äquimolaren Mischung hat.

Titration eines solchen Produktes mit $\frac{n}{10}$ HCl und KJ:

1. Angewandt 0,4846 g, verbraucht 16,17 ccm $\frac{n}{10}$ HCl = 8,676% Cy.

2. Angewandt 0,2988 g, verbraucht 10,20 ccm $\frac{n}{10}$ HCl = 8,876% Cy.

Berechnet für $\text{HgCy}_2 \cdot \text{HgBr}_2$: 8,496% Cy.

Weiteres, die Konstitution des Quecksilberoxycyanids betreffendes Material, wird in Bälde mitgeteilt werden.

¹⁾ Dieses Archiv 1905, 603.