

## Ueber Hydrargyrum oxycyanatum.

Von Dr. E. Holdermann.

(Eingegangen den 1. XII. 03.)

Das Merkuroxycyanid wird in neuerer Zeit häufig an Stelle des Sublimats als Antiseptikum benutzt, angeblich weil es weniger ätzend wirkt und Metallinstrumente weniger angreift als dieses. Da dieses Präparat weder im Deutschen Arzneibuch, noch in dem Ergänzungsbuche Aufnahme gefunden hat und zudem nicht überall bei den Großdrogenhandlungen vorrätig zu haben ist, dürfte der Fall der Selbstdarstellung ex tempore da und dort an den Apotheker herantreten. So ist es auch mir ergangen, und ich bin bei dieser Darstellung nach den in unseren Vorschriftenbüchern enthaltenen Vorschriften auf Tatsachen gestoßen, die mit den betreffenden Buchangaben so sehr im Widerspruch stehen, daß ich eine Mitteilung meiner Beobachtungen an dieser Stelle behufs Richtigstellung und Ergänzung der über diesen Gegenstand vorhandenen Angaben für geboten erachte.

In der älteren Literatur findet man angeführt: Wenn man Merkuricyanidlösung mit gelbem Merkurioxyd kocht, so wird dieses rasch gelöst und man erhält nach den Angaben dieser Quellen je nach der Menge des Oxyds zwei verschiedene Körper, ein einbasisches Oxycyanid von der Formel  $\text{HgOHg}(\text{CN})_2$ , welches beim Erkalten in weißen vierseitigen Nadeln auskrystallisiert<sup>1)</sup>, bzw. bei Anwendung größerer Mengen von Merkurioxyd das basischere Salz von der Formel  $3 \text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$ , welches ein in kaltem Wasser unlöslicher Niederschlag ist.

Auf Grund dieser Angaben ist offenbar die Vorschrift zur Darstellung des äquimolekularen Doppelsalzes  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{HgO}$  entstanden, wie sie u. a. in Hager's Handbuch der praktischen Pharmazie, Bd. 2, S. 46, zu finden ist und kurzerhand die Wanderung durch die ähnlichen Vorschriftensammlungen gemacht hat. Dieselbe lautet:

Man fällt durch einen Ueberschuß von Natronlauge aus 10 Teilen Quecksilberchlorid das Quecksilberoxyd und wäscht es bis zur Chlorfreiheit aus. Alsdann verteilt man es tunlichst ohne Verlust in 120 Teilen Wasser, bringt eine Auflösung von 9,5 Teilen Quecksilbercyanid  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  in 100 Teilen Wasser hinzu, erhitzt im Wasserbade bis zur farblosen Lösung, filtriert durch einen Asbesttausch, dampft das Filtrat auf 100 Teile ab und läßt krystallisieren, oder man dunstet die Flüssigkeit bis zur Trockne ein.

<sup>1)</sup> Die betr. Literaturstellen sind angegeben in: Beilstein, Handbuch d. organ. Chemie 1893, I., 1416; Dammer, Handbuch d. anorgan. Chemie 1894, II. (2.), 926.

Bei der Darstellung des Präparates in meinem Laboratorium fand ich jedoch, daß selbst bei genauester Befolgung der in der betr. Vorschrift enthaltenen Angaben die aus dem angewendeten Merkurichlorid erhaltene Menge von Merkurioxyd von der angegebenen Menge des Cyanids weder in der vorgeschriebenen Konzentration noch in konzentrierterem oder verdünnterem Zustande aufgenommen wird. Stets ist noch ein sehr erheblicher Rückstand von gelbem Merkurioxyd ungelöst geblieben, so daß zunächst mit einer kleinen Probe versucht wurde, ob bei der Steigerung der Cyanidmenge wohl vollkommene Lösung eintreten würde.

Da sich dieses, wie zum voraus angenommen werden konnte, bestätigt hat, wurde, um die zur Lösung einer bestimmten Menge von Oxyd erforderliche Menge des Merkuricyanids genau festzustellen, folgender Versuch mit einer größeren Menge ausgeführt:

10 g Merkurichlorid wurden in 250 ccm heißem destilliertem Wasser gelöst und die Lösung in eine Mischung von 25 g 15%iger Natronlauge mit 50 ccm destilliertem Wasser unter gutem Umrühren noch warm eingegossen. Der entstandene schön lockere Niederschlag wurde mit heißem destilliertem Wasser durch Dekantieren bis zur Chlorfreiheit ausgewaschen, was infolge des raschen Absitzens desselben leicht zu bewerkstelligen ist. Alsdann wurde derselbe mit 120 ccm destilliertem Wasser aufgeschwemmt, die Flüssigkeit unter beständigem Umrühren auf dem Drahtnetz über einer kleinen Gasflamme bis zum Sieden erhitzt und sehr allmählich so lange fein gepulvertes Merkuricyanid in kleinen Priesen zugesetzt, bis nur noch ein minimaler Rückstand von Merkurioxyd übrig geblieben war, der auch bei länger fortgesetztem Erhitzen nicht mehr in Lösung gegangen ist. Es wurden hierzu genau 26,6 g Cyanid verbraucht. Das beim Filtrieren auf dem Filter verbliebene Merkurioxyd wog nach vollkommenem Auswaschen und Trocknen 0,5 g, das Filtrat, welches bald zu krystallisieren begann, wurde auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockne verdunstet und darauf noch bei etwa 40° vollends ausgetrocknet. Der Salzurückstand betrug 34,1 g und bestand, unter dem Mikroskop betrachtet, aus vollkommen einheitlichen Krystallen, dem Anscheine nach monoklinen Prismen. Dieselben lösen sich reichlich in heißem, schwieriger in kaltem Wasser und geben damit eine Lösung von schwach alkalischer Reaktion, wie es dem basischen Charakter des Salzes entspricht.

Versucht man es, aus den zur chemischen Einwirkung gelangten Gewichtsmengen die chemische Formel für das Oxycyanid aufzustellen, so gelangt man zu folgender Rechnung:

	Mol.- Gew.	Mol.- Quot.	Mol.- Verh.	abge- rundet
Cyanid = 26,6 g:252		1,055:0,347	3,04	3,
Oxyd = 7,5 g:216		0,347:0,347	1,00	1,

woraus sich als Formel für das Oxycyanid  $\text{HgO} \cdot 3\text{Hg}(\text{CN})_2$  ergibt.

Die Uebereinstimmung dieser auf synthetischem Wege ermittelten Zahlen mit den aus der Formel berechneten ist eine so große, daß sie die Richtigkeit obiger Formel für das Merkurioxy-  
cyanid über jeden Zweifel erhebt.

Da es mir unter keinen Versuchsbedingungen gelungen ist, einer gegebenen Menge von Merkuricyanid mehr Merkurioxyd auf nassem Wege einzuverleiben, als der von mir gefundenen Formel entspricht, sehe ich mich genötigt, die Existenz der in der Literatur angegebenen Oxycyanide von den Formeln  $\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$  sowie gar  $3\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$  anzuzweifeln und dem Merkurioxycyanid die Formel  $\text{HgO} \cdot 3\text{Hg}(\text{CN})_2$  zuzuschreiben.

Obschon die auf dem beschriebenen Wege der Synthese des Oxycyanids erhaltenen Werte einen unzweideutigen Beweis für dessen Zusammensetzung und die daraufhin aufgestellte chemische Formel ergeben haben, wurde doch noch zur Bestätigung die quantitative Analyse des Präparates ausgeführt, die zu folgenden Resultaten führte:

#### 1. Bestimmung des Quecksilbers.

Dieselbe wurde auf die übliche Art durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die angesäuerte wässrige Lösung ausgeführt und das Merkursulfid als solches gewogen.

Aus 0,4124 Substanz wurden 0,3946 g Sulfid erhalten, woraus sich der Gehalt an metallischem Quecksilber zu 82,47% berechnet.

#### 2. Bestimmung des Cyans.

Die Bestimmung des Cyans im Oxycyanid ist wie auch die im normalen Cyanid wegen der äußerst schwachen Ionisation dieser Salze in wässriger Lösung mit besonderen Schwierigkeiten verbunden. Diese Abwesenheit von Ionen gibt sich dadurch kund, daß sowohl das Metall durch kochendes Alkali nicht fällbar ist, andererseits die Cyanwasserstoffsäure durch Kochen mit Schwefelsäure nur unvollständig abgespalten wird, beziehungsweise im Entstehungsmomente eine mehr oder weniger vollständige Zersetzung in Ameisensäure und Ammoniak erfährt.

Bei der versuchsweisen Destillation des Oxycyanids mit verdünnter Schwefelsäure wurde im Destillat daher auch keine Spur von Cyanwasserstoff, dagegen eine geringe Menge von Ameisensäure gefunden. Im Destillationsrückstand war das neben der Ameisensäure durch Verseifung der Blausäure entstandene Ammoniak, an Schwefelsäure gebunden, zurückgeblieben. Ein großer Teil des Cyanwasserstoffs war dabei noch unzersetzt und ließ sich durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure durch den Geruch nachweisen. Hierbei wurde auch das Quecksilber als Merkurchlorid gefällt, was zu der

Annahme nötig, daß das Merkurisalz durch die reduzierende Wirkung der Ameisensäure in Merkurosalz umgewandelt war. Aus diesem Grunde läßt sich die Destillation mit verdünnter Schwefelsäure im vorliegenden Falle zur quantitativen Bestimmung des Cyangehaltes nicht anwenden.

Zu einem ungleich besseren Erfolge hat nun folgender Weg geführt:

1,1083 g Merkurioxycyanid wurden in einen etwa 400 ccm fassenden Glaskolben gebracht, 100 ccm Wasser und 5 g gepulvertes metallisches Magnesium zugesetzt und der Kolben so rasch als möglich mit einem gut kühl gehaltenen Schlangenkühler verbunden, dessen Ausflußende in eine in einem Becherglase vorgelegte Mischung von 5 ccm Kalilauge und 50 ccm Wasser eintauchte. Die Reaktion beginnt sofort unter starker Wärmeentwicklung, indem das Quecksilber durch Magnesium ersetzt und gleichzeitig Blausäure frei wird. Man treibt diese in die Vorlage, indem man vorsichtig erhitzt, bis etwa die Hälfte des Kolbeninhaltes überdestilliert ist und läßt nun, um die Zersetzung sicher vollkommen zu gestalten, aus einem bei der Zusammenstellung des Apparates zu diesem Zweck vorgesehenen Tropftrichter vorsichtig ca. 10–20 ccm verdünnte Schwefelsäure tropfenweise zutreten. Durch das sich hierbei entwickelnde Wasserstoffgas werden gleichzeitig die letzten Reste des Cyanwasserstoffs aus dem Apparate verdrängt und der vorgelegten Natronlauge zugeführt.

Nach Beendigung der Destillation, welche etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde in Anspruch nimmt, wurde der in die Vorlage destillierte Cyanwasserstoff nach der Liebig'schen Methode mit  $\frac{n}{10}$  Silbernitratlösung titriert, wobei bis zum Eintreten der bleibenden Trübung 34,1 ccm verbraucht wurden.

Da hierbei der Kubikzentimeter  $\frac{n}{10}$  Silberlösung 0,0052 g Cyan entspricht, so beträgt der gefundene Wert 16,01% Cyan.

Auf Grund dieser Analysenresultate läßt sich die aus der synthetischen Berechnung gefundene Zusammensetzung des Merkurioxycyanids nicht mehr anzweifeln.

Es berechnen sich nämlich für das von mir angegebene Oxycyanid von der Formel  $\text{HgO} \cdot 3\text{Hg}(\text{CN})_2$  die Werte für:

	Hg	CN
	82,30%	16,03%
gefunden wurden	82,47 „	16,01 „

Zum Vergleich mögen hier noch die entsprechenden Werte für andere theoretisch denkbare und in der Literatur angegebene Oxycyanide angeführt werden:

	Hg	CN
$\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$	85,47	11,09
$\text{HgO} \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2$	83,33	14,43
$3\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$	88,78	5,77.

In diesem Sinne wären also die Vorschriften zur Darstellung des Merkurioxycyanids abzuändern und, wie ich soeben nach dem Niederschreiben meiner Resultate beim Vergleichen der Angaben von Dorvault's L'officine von Frédéric Wurtz, 1893, pag. 407 bemerkte,

haben die französischen Autoren bereits ein anderes Verhältnis der beiden Komponenten angegeben, wonach auf 100 Teile Cyanid nur 22 Teile Oxyd genommen werden sollen. Da 100 Teile Cyanid stöchiometrisch 28,57 g Oxyd erfordern und tatsächlich auf nassem Wege chemisch zu binden im stande sind, ist es ersichtlich, daß auch diese Vorschrift, allerdings gerade im umgekehrten Sinne, auf irrtümlichen Voraussetzungen beruht, immerhin aber der Wahrheit näher kommt, nur sollte unbedingt ein kleiner Ueberschuß von Merkurioxyd genommen werden, da ein solcher nichts schadet, durch Filtration leicht entfernt werden kann und die Bildung der basischsten Verbindung verbürgt.

Rechnet man die von mir aufgestellte Formel des Merkurioxycyanids auf Prozente um, so findet man, daß 100 Teile des Salzes 77,77% Cyanid nur 22,23% Oxyd enthalten, und berücksichtigt man die Tatsache, daß zur Fällung von 80 Teilen Oxyd zufällig genau 100 Teile Merkurichlorid erforderlich sind, so gelangt man für die Darstellung von 100 g richtigem Merkurioxycyanid zu folgender Vorschrift:

Man löst 28,0 g (genau 27,8) Merkurichlorid (entsprechend 22,23 g Merkurioxyd) in etwa 600 ccm heißem destilliertem Wasser, gießt diese Lösung in einem dünnen Strahl in eine warme Mischung von 70 g 15%iger Natronlauge und 200 ccm destilliertem Wasser und wäscht den entstandenen gelbroten Niederschlag durch Dekantation so rasch als möglich bis zur gänzlichen Chlorfreiheit des Waschwassers aus. Alsdann rührt man denselben mit etwa 300—400 ccm destilliertem Wasser an, erwärmt auf dem Wasserbade oder auf Drahtnetz über der freien Gasflamme und fügt eine Lösung von 77,8 g Merkuricyanid in der nötigen Menge — etwa 250 g — heißem Wasser hinzu und erwärmt bis zur Lösung, oder bis nur noch eine kaum sichtbare Spur von Merkurioxyd übrig geblieben ist. Die Lösung läßt man absetzen, filtriert dieselbe und verdunstet auf dem Wasserbade bis zur reichlichen Krystallausscheidung, worauf man im Trockenschrank oder nötigenfalls über Schwefelsäure vollends austrocknet.

Es ist leider kein vereinzelt dastehender Fall, daß die in den Vorschriftenbüchern für die Darstellung chemischer Präparate angegebenen Gewichtsverhältnisse ihre Entstehung der theoretischen Ausrechnung auf Grund einer, wenn auch irrtümlich, angenommenen Zusammensetzung verdanken, im vorliegenden Falle war man von der Vorstellung der äquimolekularen Zusammensetzung des Merkurioxycyanids ausgegangen und diese ist falsch.

Karlsruhe, Dezember 1903.

Chem. Laboratorium der Hilda-Apotheke.

---