

368. K. Polstorff und J. Mensching: Ueber die Prüfung auf Phosphor nach Mitscherlich's Verfahren bei Anwesenheit von Quecksilberchloriden.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Bekanntlich wird bei der für toxicologische Untersuchungen gebräuchlichen Prüfung auf Phosphor nach der Mitscherlich'schen Methode das Leuchten der Phosphordämpfe durch viele flüchtige Substanzen verhindert, es scheint aber bislang nicht bekannt zu sein, dass auch bei Anwesenheit von Quecksilbersalzen das Leuchten der Phosphordämpfe völlig ausbleiben kann. Wir beobachteten dies zuerst bei dem Quecksilberchlorid und nahmen an, dass das Ausbleiben der Phosphorreaction durch eine reducirende Wirkung der Phosphordämpfe auf das von den Wasserdämpfen fortgeführte Quecksilberchlorid veranlasst sei, da wir im Destillat metallisches Quecksilber abgeschieden fanden. Die infolge dieser Beobachtung angestellten weiteren Versuche ergaben aber, dass nicht nur das Quecksilberchlorid und überhaupt lösliche Quecksilberoxydsalze, die sich mit den vorhandenen Chloriden zu Quecksilberchlorid umsetzen (aus Rücksicht auf etwa vorhandenes Quecksilbercyanid pflegt man bekanntlich bei der Mitscherlich'schen Prüfung dem Untersuchungsobject etwas Kochsalz zuzufügen), sondern auch das nicht flüchtige Quecksilberchlorür das Leuchten der Phosphordämpfe verhindert, wenn etwas grössere Mengen des Chlorürs vorhanden sind, und dass hierbei ebenfalls metallisches Quecksilber im Destillat auftritt.

Ob sich, wenigstens für das Quecksilberchlorid, die Quantität wird feststellen lassen, welche erforderlich ist, um bei einer gegebenen Menge Phosphor das Auftreten leuchtender Dämpfe zu verhindern, können wir noch nicht sicher entscheiden, da wir die in dieser Richtung begonnenen Versuche in den letzten Monaten unterbrechen mussten; diese Versuche sollen aber in nächster Zeit wieder aufgenommen werden.

Bei unseren Untersuchungen beobachteten wir nun nicht nur dieselbe Erscheinung, auf welche M. T. Lecco¹⁾ kürzlich aufmerksam machte, dass nämlich bei der Destillation organischer Substanzen, wie sie bei toxicologischen Untersuchungen in Frage kommen (wir verwandten bei den Versuchen frisches, fettes Fleisch), vorhandenes Quecksilberchlorid zum Theil zu Metall reducirt wird und als solches in das Destillat gelangt, sondern es zeigte sich ferner, dass auch bei Anwesenheit von Quecksilberchlorür metallisches Quecksilber überdestillirt.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1175.

M. T. Lecco nimmt an, dass die Reduction des Quecksilberchlorids hierbei schon in dem Destillationsgemisch erfolgt und das reducirte Quecksilber sich dann mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Dass auch die Reduction der Quecksilberchloride durch Phosphor schon vor der Verflüchtigung dieser Substanzen erfolgt, erscheint uns unwahrscheinlich, da Phosphor auf eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid nur sehr langsam reducirend einwirkt. Es wäre dann zu erwarten, dass auch durch Kupferoxydsalze, auf welche Phosphor bekanntlich schon in der Kälte energisch reducirend einwirkt, das Leuchten der Phosphordämpfe verhindert wurde. Es ist dies aber nicht der Fall, wenigstens wurde bei den bislang von uns angestellten Versuchen, bei welchen auf 1 mg Phosphor bis zu 0.1 g Kupfersulfat angewandt wurde und bei denen die Destillation nach 10–12 stündigem Stehenlassen erfolgte, deutliches Leuchten beobachtet. Für die Annahme einer Wechselwirkung zwischen den Dämpfen des Phosphors und des Quecksilberchlorids spricht auch, dass im Destillat Phosphorsäure nachweisbar ist. Allerdings treten hier nur Spuren von Phosphorsäure auf, die in keinem Verhältniss zur angewandten Phosphormenge stehen. Es durfte daher die Reaction hauptsächlich im Dampfraum des Destillirkolbens erfolgen und die entstandene Phosphorsäure in die Flüssigkeit des Kolbens zurückkehren, während die Quecksilberdämpfe von den Wasserdämpfen mitgerissen werden.

Bei der volligen Unlöslichkeit des Quecksilberchlorürs ist wohl kaum anzunehmen, dass dieses durch den Phosphor zu Metall reducirt wird und letzteres mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt, wahrscheinlicher erscheint es uns, dass auch das Quecksilberchlorür, wie dies für lösliche Quecksilberoxydulsalze nachgewiesen ist, in Berührung mit Eiweissstoffen zum Theil in Quecksilberchlorid und Metall zerlegt wird und das entstandene Chlorid dann auf den Phosphor einwirkt. Durch die Annahme einer derartigen Spaltung des Quecksilberchlorürs wird es dann auch erklärlich, dass, wie bei der Destillation organischer bezw. eiweisshaltiger Substanzen mit Quecksilberchlorid, auch bei der Destillation solcher Substanzen mit Quecksilberchlorür metallisches Quecksilber im Destillat auftritt.

Gottingen, Universitätslaboratorium, im Juni 1886.
