

Körnchen nebst den farblosen Blutkörperchen; die gefärbten wurden erst sehr spät verändert (grau bis schwarzblau), manche gar nicht.

Aus diesen Beispielen geht wieder mit mehr als Wahrscheinlichkeit hervor, dass der Gerbstoff im Blute sich zunächst mit dessen albuminösen Bestandtheilen chemisch vereinigt.



Ueber die Zusammensetzung des phosphorsauren Quecksilberoxyds;

von

Robert Brandes,

aus Salzzuffen.

— — — — —

Dem phosphorsauren Quecksilberoxyd wird in den chemischen Lehrbüchern und namentlich auch in Gmelin's Handbuche, Bd 3. p. 483 die Formel $2\text{HgO} + \text{PO}_3$ zugeschrieben, während sich bekanntlich in den meisten neutralen c-phosphorsauren Salzen der schweren Metalloxyde die Basis zur Säure wie 3:4 verhält. Auf Veranlassung des Herrn Hofraths Wackenroder habe ich in dessen Laboratorium versucht, dieses Präparat darzustellen und seine Zusammensetzung zu ermitteln. Da das aus mehrmals wiederholten Analysen erhaltene Resultat von der obigen Formel abweicht, so kann es wohl erlaubt sein, die darüber gemachten Erfahrungen mitzutheilen.

Zur Darstellung des Präparates wurden 30 Grm. reines Quecksilberoxyd in reiner Salpetersäure so aufgelöst, dass noch eine geringe Menge Quecksilberoxyds zurückblieb. Die Salpetersäure musste daher vollkommen mit Quecksilberoxyd gesättigt werden. Die mit Wasser verdünnte Lösung wurde mit phosphorsaurem Kali, das durch Neutralisiren von reinem kohlensaurem Kali mit reiner Phosphorsäure in der Wärme bereitet worden, so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Dieser wurde vollkommen ausgewaschen und in gelinder Wärme ganz

ausgetrocknet. Derselbe bildete ein weisses Pulver, welches die bei Gmelin angeführten Eigenschaften besass. In der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit fand sich übrigens noch eine ziemlich bedeutende durch Schwefelwasserstoff fällbare Menge von Quecksilberoxyd.

Analyse des phosphorsauren Quecksilberoxyds.

A. Bestimmung des Quecksilberoxyds. — a) 4,0 Grm. des gut ausgetrockneten Salzes wurde in reiner Salzsäure gelöst und in die mit Wasser verdünnte Lösung so lange Schwefelwasserstoffgas geleitet, als noch ein Niederschlag entstand. Dieser wurde auf einem tarirten Filter gesammelt, gut ausgewaschen, vollständig getrocknet und gewogen. In drei Versuchen wurden erhalten: a) 0,856, b) 0,862, c) 0,860 Grm. Schwefelquecksilber, aus denen sich als das Mittel ergibt 0,859 Grm. HgS. Da dasselbe sich in einer Glasröhre vollständig verflüchtigte, so konnte mit Sicherheit die Menge des Quecksilberoxyds darnach berechnet werden, welches zu 0,799 Grm. gefunden wurde.

b) 4,0 Grm. des Salzes wurde in Salzsäure gelöst, die etwas verdünnte Lösung in einem Kochglase mit Zinnchlorür im Uebermaass digerirt und der entstandene Niederschlag von metallischem Quecksilber auf einem Filter gesammelt. Bei gelinder Wärme getrocknet, betrug derselbe 0,766 Grm., was 0,827 Grm. Quecksilberoxyd, also 0,028 Grm. mehr ergibt, als vorhin gefunden wurde. Dieser bedeutende Unterschied konnte daher rühren, dass dem metallischen Quecksilber noch phosphorsaures Zinnoxid beigemischt war, was nach Gmelin's Angabe gewöhnlich der Fall sein soll. Es ist dieses auch wahrscheinlich, weil nach Wackenroder's chemischen Tabellen das Zinnoxid aus verdünnten sauren Lösungen durch Phosphorsäure gefällt wird. — Ein zweiter gleicher Versuch, bei welchem eine stärkere Concentration der Lösung beobachtet wurde, ergab 0,743 Grm. metallisches Quecksilber, was 0,802 Grm. Quecksilberoxyd ergibt. Jedoch war auch diesem eine sehr geringe Spur phosphorsauren

Zinnoxides beigemischt, die sich durch Glühen des eingäscherten Filters mit Soda vor dem Löthrohre auf der Kohle nachweisen liess. Uebrigens bewies dieser Versuch, dass es sehr wohl angeht, auch durch Zinnchlorür die Menge des Quecksilbers im phosphorsauren Quecksilberoxyd richtig zu bestimmen.

c) 4,0 Grm. des Salzes wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung mit überschüssigem Aetzkali digerirt, das erhaltene Quecksilberoxyd auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, wog 0,795 Grm.

B. Bestimmung der Phosphorsäure. — a) 4,0 Grm. phosphorsaures Quecksilberoxyd wurde in Salzsäure gelöst, die verdünnte Lösung durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit, die filtrirte Flüssigkeit zur Vertreibung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs gelinde gekocht und darauf mit Eisenchlorid versetzt, welches letztere aus 4,260 Grm. Eisen bereitet war. Die Flüssigkeit wurde nun zum Kochen erhitzt, mit essigsauerm Natron eine kurze Zeit gekocht und der Niederschlag auf einem Filter gesammelt. Nach gutem Auswaschen und Trocknen wurde das überbasische phosphorsaure Eisenoxyd gelinde geglüht. Das Gewicht desselben betrug 4,985 Grm. Da das angewendete Eisen 4,260 Grm. betrug, so folgt daraus, dass nach Abzug der entsprechenden Menge von 4,800 Grm. Eisenoxyd die Menge der gefällten Phosphorsäure 0,185 Grm. ausmachte.

b) Aus 0,5 Grm. phosphorsauerm Quecksilberoxyd und 4,257 Grm. Eisen wurde auf dieselbe Weise wie oben ein Niederschlag von 4,885 Grm. erhalten. Da nun 4,257 Grm. Eisen 1,795 Grm. Eisenoxyd entsprechen, so ergibt sich daraus die Menge der Phosphorsäure zu 0,090 Grm., was für 4 Grm. des Salzes 0,480 Grm., also nur 0,005 weniger, als vorhin beträgt. Das Mittel aus beiden Zahlen ist 0,183 Grm. Phosphorsäure.

c) 4,0 Grm. des Salzes wurde in Salzsäure gelöst, mit Aetzkali im Uebermaass digerirt, die Flüssigkeit durch Filtriren vom Niederschlage getrennt, angesäuert und mit ammoniakalischem Chlormagnesium versetzt. Der erhal-

tene Niederschlag wurde durch Glühen in $2\text{MgO} + {}^b\text{PO}^5$ verwandelt und wog dann 0,320 Grm., woraus sich die Menge der Phosphorsäure zu 0,204 Grm. berechnet. Diese Abweichung von den vorigen Resultaten beweiset, dass die Bestimmung der Phosphorsäure durch ammoniakalisches Chlormagnesium aus verschiedenen chemischen Gründen leicht etwas zu hoch ausfällt.

C. Bestimmung des Wassers. — a) 0,343 Grm. des phosphorsauren Quecksilberoxyds verloren im Wasserbade bei 100°C. an Gewicht 0,005 Grm.

b) 0,468 Grm. verloren auf dieselbe Weise behandelt 0,007 Grm.

Als Mittel aus beiden Versuchen folgt, dass 1 Grm. des Salzes 0,014 Grm. Wasser verloren haben würde.

c) Auf 200°C. im Luftbade erhitzt, ging keine wägbare Menge Wassers mehr fort.

Dieser Analyse zufolge sind in dem auf die beschriebene Weise dargestellten c-phosphorsauren Quecksilberoxyde enthalten:

	bei etwa 30°C. getrocknet				bei 100°C. getrocknet	auf 100 Th. reducirt
	I.	II.	III.	Mittel		
HgO	79,9	80,2	79,5	79,86	80,98	81,40
${}^c\text{PO}^5$	18,5	18,0	—	18,25	18,50	18,60
Aq	1,4	1,4	—	1,40		
	99,8	99,6	79,5	99,51.	99,48	100,00.

Hiernach ergibt sich als Zusammensetzung des bei 100°C. vollständig ausgetrockneten phosphorsauren Quecksilberoxyds:

	At. Gew.	berechnet	gefunden
3 HgO	405,00	81,82	81,40
${}^c\text{PO}^5$	90,03	18,18	18,60
	495,03	100,00	100,00.

Es stimmt daher auch die Zusammensetzung dieses phosphorsauren Salzes genau überein mit der Annahme, dass die c-Phosphorsäure mit den Monoxyden stets dreibasische neutrale Salze bildet, wenn in den Salzen kein chemisch gebundenes Wasser enthalten ist. Das in dem bei geringer Wärme getrockneten Salze gefundene Wasser, welches schon bei 100°C. vollständig fortging, ist aber als hygroskopisches anzusehen; denn die Voraussetzung von 1 At.

chemisch gebundenen Wassers in dem Salze würde 2,22 Procent davon verlangen.

Ueber Jodreactionen;

von

Dr. A. Overbeck.

Chatin und Gaultier de Claubry haben kürzlich *) Versuche angestellt über die Genauigkeit der verschiedenen Verfahrungsarten zur Erkennung und Abscheidung des Jods. Der Palladiumlösung, dem Schwefelkohlenstoff und Chloroform räumen sie nur eine untergeordnete Bedeutung ein, und geben im Allgemeinen der schon 1814 vorgeschlagenen Methode der Abscheidung des Jods als Jodamylum den Vorzug, und zwar empfehlen sie, statt des Chlors oder der Schwefelsäure als das vorzüglichste Mittel zur Abscheidung des Jods die Salpetersäure oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure.

Vergleichende Versuche haben mich gelehrt, dass folgendes Verfahren noch vorzüglicher ist.

Man übergiesst in einem Probircylinder etwas Stärke oder Zucker mit concentrirter Salpetersäure und erwärmt über der Spirituslampe so lange gelinde, bis eine lebhaft Gasentwicklung eintritt. Sodann entfernt man die Spirituslampe und leitet das nunmehr entwickelte Gas (die Entwicklung desselben dauert nun ohne weitere Erwärmung stetig fort) in die mit Stärkekleister versetzte zu prüfende Flüssigkeit. Enthält dieselbe nur ein Milliontel Jodkalium, so entsteht sofort Bläuung, bei weiterem Einleiten scheidet sich das Jodamylum flockig aus und setzt sich in der Ruhe als compacter fassbarer Niederschlag ab **).

Eine solche Genauigkeit gewähren die übrigen Prüfungsmethoden nicht. Zugleich dürfte dieses Verfahren auch noch deshalb vorzüglicher sein, weil die Gefahr der Verunreinigung mit Chlorjod ***) hierbei ferner liegt, als bei dem früher von Chatin angewandten Verfahren

*) Journ. de Pharmacie et de Chimie. Septembre 1852. p. 194.

**) Auf diese Weise habe ich Jod aufgefunden in mehreren Pflanzenaschen, namentlich in der Asche mehrerer Ranunculaceen, *Ranunculus flammula*, *Ficaria ranunculoides* etc.

***) Böttcher machte nämlich in der diesjährigen Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Wiesbaden darauf aufmerksam, dass alle(?) starke Salpetersäure Jod als Chlorjod enthalte und deshalb Chatin's Versuche nicht verlässlich erscheinen möchten.