

Ueber die Wirkung einer Auflösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff auf Kupfervitriollösung.

Briefliche Mittheilung von

Dr. Werner Schmid.

Infolge der von J. Nicklès in Ihrer Zeitschrift wiedergegebenen Untersuchung der Einwirkung des Phosphors auf Metall-Lösungen (Zeitschr. IX, p. 71) habe ich meine früheren Angaben (ib. VIII, 61) geprüft und ersuche Sie um Aufnahme folgender bestätigender Beobachtungen:

Eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff (filtrirt) mit überschüssiger reiner Kupfervitriollösung (1 : 10) geschüttelt, gibt ein Filtrat, das sehr schwach auf Silber- und ebenso auf saure Kaliumpermanganat-Lösung wirkt, also jedenfalls Hypophosphit und Phosphit nur in Spuren enthält, ein Filtrat aber, das sehr stark auf Lackmus, auf Rohrzucker und auf Ammoniummolybdänat reagirt, also freie Schwefelsäure und Phosphorsäure enthält (die nicht aus dem unbedeutenden Gehalt an Hypophosphit und Phosphit kann abgeleitet werden).

Der schwammige voluminöse Niederschlag, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, dann mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und abgepresst, zeigt folgendes Verhalten.

In höchst verdünnter Salzsäure löst er sich theilweise farblos; die Lösung wird mit Ammon erst beim Schütteln mit Luft blau, enthält demnach nur Cuprosum, kein Cupricum.

Auch mit concentrirter Salzsäure entsteht nur theilweise Lösung von braungelber Farbe; sie wird mit Ammon erst nach Luftzutritt blau, reducirt Ammoniummolybdänat intensiv lasurblau; letztere Flüssigkeit wird durch Hydronitrat entfärbt und gibt dann einen gelben Niederschlag.

Beim Auflösen der Substanz in concentrirter Salpetersäure, was vollständig und unter Entwicklung von Stickoxydgas geschieht, entsteht Cuprosulfat und -Phosphat; ebenso bei Oxydation mit schmelzendem Kaliumnitrat.

Mit Natriumhydroxylösung gibt der Niederschlag nicht selbstentzündliches Phosphamin.

Daraus folgt, dass der Niederschlag besteht aus Cuprosumoxyd, Cupro- oder Cuprisulfid und -Phosphid.

Auf metallisches Kupfer wurde geprüft mit Quecksilber und Salzsäure; es zeigte sich keine Spur, auch nicht bei mikroskopischer Betrachtung.

Dagegen tritt nebenbei metallisches Kupfer in Flittern auf, wenn die Kupferlösung ruhig über der des Phosphors schwimmend reagirt.

Basel, den 20. Januar 1871.

Ueber die Anwendung des Bromes in der chemischen Analyse.

Von

Professor **P. Waage.**

(In der wissenschaftlichen Gesellschaft zu Christiania mitgetheilt.)

Die Oxydationsmittel, deren man sich in der chemischen Analyse heut zu Tage am häufigsten bedient, sind: Salpetersäure, chloresures Kali und Salzsäure sammt Chlor. Ein jedes von diesen hat neben seinen Vorzügen auch seine Ungelegenheiten und Mängel.

Unter den Ungelegenheiten, welche die Anwendung der Salpetersäure begleiten, kann vorzüglich erwähnt werden, dass ihre Wirkung in verdünnten Auflösungen nur sehr schwach ist, dass sie, selbst in concentrirtem Zustande, nur sehr langsam Schwefel oxydirt, dass man sie, weil die bei einer Analyse erscheinenden Flüssigkeiten in der Regel nicht ganz von Salzsäure frei sind, fast niemals in platinenen Gefässen anwenden darf, und endlich, dass sie niemals mit organischen Stoffen, z. B. Filtrirpapier, damit nicht eine folgende Fällung von Metalloxyden unvollständig werde, in Berührung kommen darf.

Chloresures Kali wirkt nur mit einigermaassen concentrirter Salzsäure zusammen oxydirend; dieses Oxydationsmittel lässt sich demnach nicht anwenden, ohne dass man eine grössere Menge freier Salzsäure in die Flüssigkeit hineinbringt, was oft die Genauigkeit der Analyse vermindern kann. Eine andere Ungelegenheit an diesem Oxydationsmittel ist die Schwierigkeit, womit sich der letzte Rest freien Chlors aus der Flüssigkeit austreiben lässt, ein Umstand, welcher oft, wenn man, etwa im Hinblick auf nothwendig werdendes Filtriren, verdünntere Auflösungen anwendet, viele Mühe machen kann. Da diese Ungelegenheit vornehmlich davon herrührt, dass die Flüssigkeit unzersetztes chloresures Kali enthält, kann sie nur dadurch beseitigt werden, dass man einen grösseren Ueberschuss von Salzsäure anwendet, der sich um so mehr steigern muss, je verdünnter die Flüssigkeit ist.

Die Anwendung des Chlorwassers ist sehr beschränkt, weil es nur etwa $\frac{1}{2}$ $\frac{0}{0}$ Chlor enthält.