

Monate ebenfalls so gut wie gar nicht geändert. Die Versuche mit der Ammonlösung müssen übrigens stets in der Kälte ausgeführt werden, weil die Ammonsalze, nach dem Verf., namentlich das schwefelsaure Salz, in der Hitze etwas saurer — etwa in der Art wie freie Kohlensäure — reagieren.

Chlorsaures Kali und Salpetersäure als Oxydationsmittel.

F. H. Storer hat sich schon früher *) des Gemisches von Salpetersäure und chlorsaurem Kali zur Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure bedient, und empfiehlt dasselbe neuerdings**) für analytische Zwecke, namentlich zur Analyse von Schwefelmetallen, zur Bestimmung des Chroms und Arsens, sowie des Schwefels in organischen Verbindungen. Die erwähnte Mischung soll nicht nur rascher oxydiren als die von chlorsaurem Kali und Salzsäure, sondern sie soll auch allen anderen gewöhnlich zur Oxydation auf nassem Wege angewandten Mitteln in den meisten Fällen vorzuziehen sein. Mit Ausnahme der Antimon- und der Zinnverbindungen soll es wenige Fälle geben, in denen sie nicht anwendbar erscheine.

In der Regel verfährt der Verf. bei der Auflösung der zu analysirenden Substanzen in der Weise, dass er eine passende Menge (1 Grm. oder weniger bei der Analyse von Schwefelkies, 5 Grm. bei der von Kupferkies etc. s. u.) als feines Pulver mit einer kleinen Menge des chlorsauren Salzes in eine Porcellanschale bringt, ungef. 50 CC. reiner Salpetersäure von 39° B (1,3674 spec. Gew.) darauf giesst, und über die Schale einen Trichter umstülpt, welcher einen kleineren Durchmesser besitzt als die Schale, so dass sein Rand sicher auf der Wand der letzteren aufrucht, aber noch über die Flüssigkeit zu stehen kommt. Der Stiel des Trichters ist rechtwinklig umgebogen. Die Erhitzung geschieht entweder im Wasserbad oder über einem Drahtnetz mit freier Flamme. Von Zeit zu Zeit werden bei gelüftetem Trichter Krystalle des chlorsauren Salzes eingetragen. Auf die Anwendung des Verfahrens in besonderen Fällen werden wir weiter unten im Bericht zurückzukommen Gelegenheit haben.

Ueber die Einwirkung des Phosphors auf Metallsalzlösungen hat J. Nicklès***) neue Beobachtungen veröffentlicht, aus denen wir

*) *Proceed. of amer. acad. of arts and scienc.* Bd. 4 p. 342. — *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. 80. p. 44.

**) *American Journ. of scienc.* (II) Bd. 45. p. 190.

***) *Journ. de pharm. et de chim.* (IV) Bd. 9 p. 101.

namentlich die Thatsache mittheilen, dass der Phosphor in Lösungen — in Oel, in Alkohol oder in Schwefelkohlenstoff — auf Metallsalzlösungen häufig in anderer Weise einwirkt als im compacten Zustande. Die Phosphorlösungen fällen aus einer solchen von Kupfervitriol, sowohl wenn dieselbe neutral, als auch wenn sie mit überschüssigem Ammon versetzt ist, braunes Phosphorkupfer*). Phosphorhaltiger Alkohol ist ohne Einfluss auf essigsaures Kupferoxyd in wässriger oder alkoholischer Lösung, allein die Zersetzung tritt ein, wenn man mit etwas Wasser und Schwefelkohlenstoff schüttelt. Aus Kupferchlorid fällt eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff Kupferchlorür, welches erst nach und nach schwarz wird, aus Quecksilberchloridlösung scheidet sie das Chlorür ab.

Eine Phosphorstange schwärzt sich in einer mit überschüssigem Kali versetzten Zinksalzlösung unter Entwicklung einiger Blasen von Phosphorwasserstoff, eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff erzeugt damit einen weissen, milchigen Niederschlag, der sich zwischen den beiden Flüssigkeiten ansammelt und beständig Gasblasen entwickelt. Ist die Phosphorlösung im Ueberschuss vorhanden, so wird das Zink vollständig ausgefällt. Der Niederschlag leuchtet im Dunkeln, wirft beim Erhitzen in der Luft Flämmchen aus und zersetzt sich mit Wasser. Reines Phosphorzink scheint er nicht zu sein, denn beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff gibt er Phosphor an denselben ab, doch verhinderte die leichte Zersetzbarkeit des Körpers seine Herstellung im reinen Zustande. In einem Strome von Kohlensäure gibt er im Wasserbade viel Phosphor ab und hinterlässt ein weisses, vor dem Löthrohr unschmelzbares Pulver, welches etwas Phosphor und ein Sulfocarbonat enthält und in der Rothglühhitze durch ausgeschiedene Kohle schwarz wird. Salzsäure löst den Körper rasch und unter Aufbrausen, Salpetersäure greift ihn energisch an, und chloresäures Kali und Schwefelsäure erzeugen damit eine Feuererscheinung. — In ähnlicher Weise wirkt die Phosphorlösung auf eine alkalische Bleilösung, indem sie ein Gemenge von phosphorsaurem Salz und Phosphormetall fällt, während compacter Phosphor sich nur ganz allmählich darin schwärzt.

Der Verf. ist der Ansicht, dass man von den angegebenen Thatsachen in gerichtlich chemischen Fällen Anwendung würde machen kön-

*) Vgl. Werner Schmid diese Zeitschr. Bd. 8 p. 61.

nen, namentlich dann, wenn eine Substanz zur Untersuchung vorliege, welche in Alkohol aufbewahrt worden sei, weil alsdann weder das Verfahren von Mitscherlich, noch das von Dusart*) zum Ziele führe. Dasselbe finde statt, wenn die Substanz mit Schwefelkohlenstoff in Berührung gewesen sei, ein Fall, der zwar bis jetzt in der Gerichtspraxis wohl noch nicht vorgekommen ist, doch leicht möglich sei, nachdem die Auflösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, unter dem Namen Feu fénian weite Verbreitung gefunden habe. Es soll dann die phosphorhaltige Flüssigkeit mit einer Lösung von Kupfervitriol oder einer alkalischen Bleilösung behandelt und der gewaschene Niederschlag im Dusart'schen Apparat in der bekannten Weise behandelt werden.

Zur Wiederherstellung des salpetersauren Uranoxyds aus dem phosphorsauren Salz, welches letztere sich gelegentlich der maassanalytischen Bestimmungen der Phosphorsäure in den Laboratorien häufig nach und nach in grösseren Mengen ansammelt, empfiehlt W. Heintz***) die mit überschüssiger Salpetersäure dargestellte Lösung des nach dem Auswaschen und Trocknen gewogenen Salzes mit Zinn zu behandeln. Man wiegt halb so viel reines Zinn ab, als man von dem phosphorsauren Salz in Arbeit genommen hat, fügt davon $\frac{9}{10}$ zu jener Lösung hinzu und erhitzt bis alles Zinn in Oxyd verwandelt worden ist. Gibt eine Probe der filtrirten Flüssigkeit mit Ammon einen in Essigsäure nicht ganz löslichen Niederschlag, so fügt man noch etwas von dem restirenden Zinn hinzu, erhitzt von Neuem und fährt so fort, bis eine Probe der Flüssigkeit jener Anforderung genügt oder bis die ganze Zinnmenge verbraucht worden ist. Der erhaltene Niederschlag enthält alle Phosphorsäure und kein Uranoxyd oder doch nur sehr kleine Mengen des letzteren. In die verdünnte, filtrirte Lösung leitet man nach Verdampfung der überschüssigen Salpetersäure nur kurze Zeit Schwefelwasserstoff, filtrirt abermals und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein, worauf man reines salpetersaures Uranoxyd erhält. Die abgedampfte Lösung ist übrigens nach Zusatz von essigsaurem Natron und Essigsäure unmittelbar wieder zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure brauchbar.

*) Verf. citirt hier: Ladrey. Etude sur le phosphore, thèse présentée en 1868, à l'École de Pharmacie de Strasbourg — Vgl. übrigens Fresenius und Neubauer, diese Zeitschr. Bd. 1 p. 336.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 151. p. 216.