

c. Zum Filtrat von b. setzt man Kali im Ueberschuss; der Niederschlag kann enthalten Eisen, Mangan und Magnesia, im überschüssigen Kali kann gelöst sein Chrom, Thonerde, Zink

z. der Niederschlag wird abfiltrirt und eine kleine Probe mit Salpeter und Soda geschmolzen, eine grüne Schmelze zeigt Mangan
Der grössere Rest wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Ammoniak und kohlen-saurem Ammon übersättigt, ein brauner Niederschlag enthält Eisen
Das Filtrat von dem braunen Niederschlag gibt mit phosphorsaurem Natron einen weissen Niederschlag Magnesia

β. das alkalische Filtrat wird gekocht, ein grünlicher Niederschlag enthält Chrom,
dieser wird abfiltrirt, zu einem Theil des Filtrats wird Schwefelwasserstoff gesetzt, ein weisser Niederschlag zeigt Zink
zum andern Theil wird Salmiak gefügt, ein Niederschlag zeigt Thonerde.

Das oben unter III., IV. und V. angegebene Verfahren ist auch hier dasselbe, wie für die in Wasser löslichen Substanzen.

Das oben Seite 19. und 20. über die Ermittlung der Säuren Gesagte gilt auch hier für die Kohlensäure, Schwefel, Schwefelsäure, Borsäure, Salpetersäure, Chlor und Jod.

Die Phosphorsäure weist man nach, indem man zu der durch Schwefelwasserstoff von den schweren Metallen befreiten Lösung Schwefelsäure und Alkohol setzt, filtrirt und das Filtrat mit überschüssigem Kali kocht, die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Weinsteinsäure, dann mit Ammoniak und fügt schwefelsaure Magnesia zu, ein dadurch bewirkter Niederschlag zeigt Phosphorsäure.

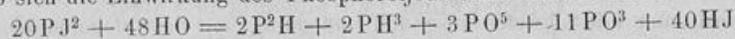
Wenn die zu analysirende Substanz eine Legirung ist, so fällt selbstverständlich die Untersuchung auf Säuren fort, auch hat man auf die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden nicht Rücksicht zu nehmen, da diese in Legirungen nicht vorkommen. Zur Aufschliessung der Legirung wendet man Salpetersäure an, mit welcher man einige möglichst zerkleinerte Stückchen so lange digerirt, bis das Metall verschwunden ist.

Bleibt dabei ein weisser Rückstand, so ist derselbe entweder Zinn- oder Antimonoxyd, welche man wie S. 17 angegeben erkennt. Die Lösung wird mit etwas Wasser verdünnt, filtrirt und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, ein käsiger Niederschlag deutet auf Silber. Derselbe wird durch Filtration entfernt und zu der Flüssigkeit etwas verdünnte Schwefelsäure gesetzt, ein dadurch bewirkter Niederschlag ist schwefelsaures Bleioxyd. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird dann mit Schwefelwasserstoff und darauf mit Schwefelammonium in der oben beschriebenen Weise auf die Metalle Kupfer, Quecksilber, Wismuth, Cadmium und Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Aluminium untersucht.

Ueber die Darstellung des festen Phosphorwasserstoffs.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Einwirkung des zweifach Jodphosphor auf andere Substanzen, bemerkte ich die Ausscheidung gelber Flocken, wenn Jodphosphor in Wasser geworfen wird. Durch das eigenthümliche Ansehen derselben sah ich mich veranlasst,

die chemische Natur derselben näher zu untersuchen, obwohl die Bildung dieser Flocken schon von mehreren Chemikern bei derselben Gelegenheit beobachtet ist und dieselben diese Flocken für Phosphor im fein vertheiltem Zustande halten. Nach Corenwinder's und Hittorf's Angaben (Liebig, Ann. 78. Bd. p. 76 und Pogg, Ann. 126. Bd. p. 206) zerfällt der Jodphosphor mit Wasser in Jodwasserstoffsäure, phosphorige Säure und Phosphor, welcher nach Hittorf's Ansicht in der Schrötter'schen Modifikation in gelben Flocken auftritt. Ich fand bald, dass diese Flocken nicht reiner Phosphor sein konnten, sondern dass sie Wasserstoff enthielten, und da nach der Angabe der neusten Lehrbücher der Chemie (Odling, Handbuch der Chemie 1865, p. 296) die Zusammensetzung des festen Phosphorwasserstoffs eine zweifelhafte ist, so suchte ich diese mit dem erhaltenen Material festzustellen. Die Darstellung dieser Verbindung geschieht am zweckmässigsten, indem man den nach Corenwinder's Angabe dargestellten Jodphosphor in eine grosse Menge kochendes Wasser wirft, es scheiden sich sofort die gelben bis orangegelben Flocken aus, wobei sich etwas nicht selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff entwickelt. Wirft man das Phosphorbijodid in kaltes Wasser und verhindert durch Umrühren eine lokale Erwärmung, so löst sich dasselbe klar auf, es scheiden sich aber nach längerem Stehen dieselben gelben Flocken aus und die Flüssigkeit riecht nach Phosphorwasserstoff. Die Eigenschaften des so erhaltenen festen Phosphorwasserstoffs stimmen mit den von Leverrier und P. Thenard beschriebenen überein. Derselbe riecht nach Phosphorwasserstoff und wird nach längerem Liegen an der Luft etwas sauer, ohne sein Ansehen selbst nach einhalbjähriger Einwirkung der Luft merklich zu ändern. Zur Ermittlung der Zusammensetzung des fraglichen Körpers schien mir das einzig sichere Mittel die Bestimmung des Wasserstoffs dem Volumen nach zu sein. Bei starkem Erhitzen zerfällt das gelbe Pulver in Phosphor und Wasserstoff. In ein rechtwinklig gebogenes, oben zugeschmolzenes Rohr von schwer schmelzbarem Glase, wie es auch von Magnus (Pogg, Ann. 17. Bd. p. 521) zu ähnlichem Zwecke angewandt wurde, brachte ich eine abgewogene Menge des gelben über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrockneten Pulvers, füllte dasselbe mit Wasser und brachte durch Klopfen das Pulver in das verschlossene Ende des Rohres, welches mit dem offenen Ende unter Wasser getaucht wurde. In das geneigt aufgestellte Rohr wurde so viel Wasserstoff gebracht, dass der fast horizontale Schenkel desselben, welcher das Pulver enthielt, damit völlig angefüllt war. Durch vorsichtiges Erwärmen wird dann das Pulver von dem anhaftenden Wasser befreit und dann durch starkes Erhitzen zersetzt, nachdem die Stelle des Rohres, welche ungefähr 2 Zoll von dem Pulver entfernt war, vorher bis zum Glühen erhitzt war. Aus der dadurch bewirkten Volumenzunahme des Wasserstoffs wurde die Formel P^2H berechnet. Darnach sollte 1 Gram der Verbindung 177,3 CC^m Wasserstoff liefern, die Versuche ergaben 160, 177, 170 und 185 CC^m. Ob sich die Einwirkung des Phosphorbijodids auf Wasser durch die Gleichung:



ausdrücken lässt, hoffe ich durch Versuche entscheiden zu können, es spricht dafür der Umstand, dass man aus PJ_2 1,9 bis 2,1% P^2H erhält, während die Formel 2,2% verlangt. Es dürfte sich diese Methode zur Darstellung dieses noch wenig gekannten Körpers durch Sicherheit, Einfachheit und besonders durch die Reinheit des gewonnenen Produktes vor den sonst üblichen Darstellungsweisen empfehlen.

Fr. Rüdorff.

