



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

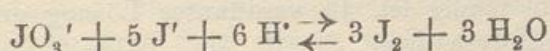
Leipzig [u.a.], 1948

Gruppe IV

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

6. Reduktionsmittel:

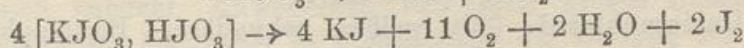
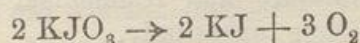
a) Jodion reduziert in saurer Lösung unter Abscheidung von Jod nach



b) Schweflige Säure in unzureichender Menge reduziert ebenfalls unter Jodausscheidung; ein Überschuß reduziert weiter bis zum Jodid ohne vorübergehender Jodausscheidung.

Reaktionen auf trockenem Wege.

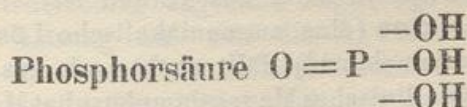
Auf der Kohle erhitzt, verpuffen die Jodate, aber weniger lebhaft als die Chlorate; durch Erhitzen werden alle zersetzt, teils mit, teils ohne Jodausscheidung. So zerfallen die neutralen Jodate der Alkalien glatt in Jodid und Sauerstoff, während die Bijodate hierbei Jod abscheiden:



Gruppe IV.

Silbernitrat erzeugt in neutraler Lösung gefärbte Niederschläge, löslich in Salpetersäure.

Bariumchlorid erzeugt ebenfalls in Salpetersäure lösliche Fällungen.



Die Orthophosphorsäure oder Phosphorsäure wird durch Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure erhalten. Durch Lösen von Phosphorpentoxyd in Wasser entsteht zunächst Metaphosphorsäure, die dann aber beim Kochen rasch unter Wasseraufnahme in die Orthophosphorsäure übergeht. Bei 150° C eingedampft, erhält man die Säure als sirupöse Flüssigkeit, die allmählich zu rhombischen Kristallen erstarrt vom Schmelzpunkt 38.6° C.

Von der konzentrierten Säure wird Zellulose in der Kälte unter Abbau gelöst. In der Hitze greift die konzentrierte Säure Glas und Porzellan stark an. Die Phosphorsäure ist eine mittelstarke Säure mit ausgesprochen stufenweiser Dissoziation. Die drei Dissoziationskonstanten der Säure sind: $K_1 = 10^{-1.96}$, $K_2 = 10^{-6.7}$, $K_3 = 10^{-12.44}$. Dementsprechend bildet die Phosphorsäure Mono-, Di- und Trimetallsalze mit den Anionen $\text{H}_2\text{PO}_4'$, HPO_4'' und PO_4''' . Den Dissoziationskonstanten entsprechend sind die Alkalisalze des Monophosphations

gegen Methylorange neutral. Die Alkalisalze des Diphosphations sind gegen Phenolphthalein neutral, während das Triphosphation nur in starker Lauge beständig ist. In verdünnter Lösung erfolgt praktisch quantitative Hydrolyse nach

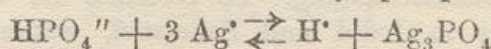


Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Dinatriumphosphat.

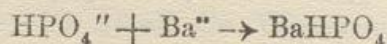
1. Schwefelsäure, verdünnte und konzentrierte, bewirkt keine sichtbare Reaktion. Die Phosphorsäure wird aus ihren Salzen freigesetzt.

2. Silbernitrat erzeugt eine gelbe Fällung von tertiärem Silberphosphat (Unterschied von Meta- und Pyrophosphorsäure):

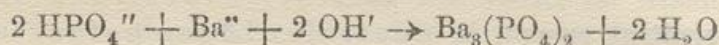


leicht löslich in Mineralsäure und Ammoniak. Die Fällung ist also nur in neutraler Lösung quantitativ.

3. Bariumchlorid fällt weißes, sekundäres Bariumphosphat:

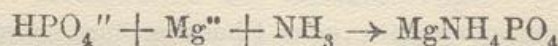


Bei Gegenwart von Ammoniak fällt das tertiäre Salz:



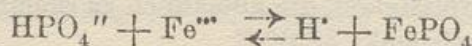
Das Bariumphosphat sowie das entsprechende Calcium- und Strontiumsalz sind leicht löslich in Mineralsäuren und auch in Essigsäure (Unterschied von den Kationen der dreiwertigen Metalle, der um so prägnanter wird, je edler das Kation ist).

4. Magnesiamixtur (eine ammoniakalische Lösung von Ammonchlorid und Magnesiumchlorid) fällt auch noch aus sehr verdünnten Lösungen weißes kristallinisches Magnesiumphosphat $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$



praktisch unlöslich in verdünntem, ca. 2%igem Ammoniak, leicht löslich dagegen selbst in ganz schwachen Säuren.

5. Ferrichlorid erzeugt auch noch in essigsaurer Lösung eine gelblichweiße Fällung von tertiärem Ferriphosphat:



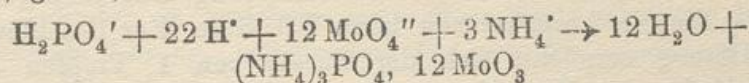
Die freiwerdenden Wasserstoffionen hemmen die vollständige Fällung. Zusatz von Mineralsäure löst den Niederschlag. Stumpft man aber die freie Säure durch vorsichtigen Zusatz von Natriumacetat bis auf $\text{pH} = 3 - 4$ ab, so wird die Fällung quantitativ.

Ein großer Überschuß an Ferrichlorid wirkt lösend durch seine Azidität; ein großer Überschuß an Alkaliacetat wirkt in der Kälte lösend durch Bildung von Ferriacetatkomplexen (siehe Seite 142). Man führt daher die Fällung bei Siedehitze mit möglichst geringem

Überschuß an Ferrichlorid aus und filtriert die heiße Lösung, so erhält man ein von Eisen und Phosphorsäure freies Filtrat.

6. **Wismutnitrat** fällt einen seidenglänzenden weißen, kristallinen Niederschlag von tertiärem Salz, der in verdünnter Salpetersäure fast unlöslich ist.

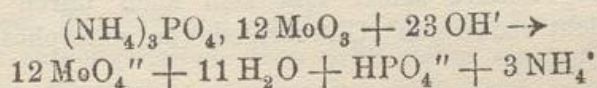
7. **Ammonmolybdat** in großem Überschuß fällt aus salpetersaurer Lösung, in der Kälte nach einigem Stehen, rascher beim Erwärmen, gelbes, kristallinisches Ammoniumphosphormolybdat:



Der Niederschlag enthält je nach der Darstellung wechselnde Mengen von Kristallwasser und freie Salpetersäure, die beide bei 160°C vollständig entweichen.

Diese Reaktion ist derjenigen auf Arsensäure völlig analog mit dem Unterschied, daß das Ammoniumarsenmolybdat nur in der Siedehitze rasch entsteht. Anwesenheit von einem großen Überschuß an Ammoniumnitrat begünstigt in hohem Maße die Bildung des Niederschlages.

Der Niederschlag löst sich leicht in Alkalien und Ammoniak bei einer Alkalität, die dem Umschlagpunkt des Phenolphthaleins entspricht:



Die Bildung der komplexen Molybdänphosphorsäure (Heteropolysäure), die dem Niederschlag zugrunde liegt, zeigt sich durch intensive Gelbfärbung der Lösung an. Für die Anwesenheit der Phosphorsäure ist dieselbe aber noch nicht charakteristisch, da analog gebaute Heteropolysäuren von gelber Farbe auch mit Arsensäure und Kieselsäure gebildet werden.

Wird das Ammonium in dem Niederschlag durch andere geeignete Kationen ersetzt, so läßt sich die Empfindlichkeit der Reaktion noch gewaltig steigern. Wesentlich empfindlicher wird die Reaktion z. B. mit Rubidium-, Cäsium- und vor allem mit Strychninsalzen.

Versetzt man eine hochverdünnte salpetersaure Phosphatlösung mit einem Überschuß von Ammonmolybdat und Strychninsulfat, so entsteht selbst in den verdünntesten Lösungen eine weiße Trübung, die sich als flockiger Niederschlag langsam absetzt. Die Reaktion eignet sich zum Nachweis der Phosphorsäure im Trinkwasser. Über die Ausführung der Reaktion als nephelometrische Methode vgl. Kleinmann, Biochem. Zeitschr. 147, 43 (1926).

8. **Reduktionsmittel.** Die Reduktion der Molybdatstufe zu dem äußerst farbkräftigen Molybdänblau, erfolgt bei der Phosphormolybdän-säure (und allgemein bei den komplexen Molybdänsäuren) viel leichter

als beim einfachen Molybdat. Bei passender Wahl des Reduktionsmittels und der Versuchsbedingungen wird nur die Molybdänphosphorsäure reduziert, nicht aber das einfache Molybdat, so daß die Blaufärbung als empfindlicher Nachweis für die Phosphorsäure dienen kann.¹⁾

Zur Ausführung der Reaktion verwendet man:

a) Ein Gemisch von 100 *ccm* 100%iger, reinsten Ammonmolybdatlösung, die mit 300 *ccm* 50 volumprozentiger Schwefelsäure verdünnt wird.

b) Eine frisch bereitete Stannochloridlösung, erhalten durch Lösen von 0.1 *g* Zinn in 2 *ccm* reinsten konz. Salzsäure. Zur Beschleunigung der Auflösung empfiehlt sich der Zusatz von 1 Tropfen 4%iger Kupfersulfatlösung. Nach der Auflösung verdünnt man mit Wasser auf 10 *ccm* und bewahrt die Lösung in einem geschlossenen Gefäß auf zur Vermeidung von Oxydation durch den Luftsauerstoff.

Zur Prüfung auf Phosphorsäure versetzt man mit 1—2 *ccm* Molybdatlösung und 2—3 Tropfen Stannochlorid, verdünnt noch mit Wasser auf etwa das doppelte Volumen und beobachtet während 1—2 Minuten. Blaufärbung zeigt Phosphorsäure an. Der Blindversuch mit den Reagenzien darf nur eine schwach blaustiche Lösung ergeben. Wenn die Blindprobe deutliche Blaufärbung geben sollte, sind die Reagenzien zu erneuern. Vgl. auch die analoge Prüfung auf Kieselsäure.

Die Phosphorsäure selbst läßt sich auch durch naszierenden Wasserstoff nicht reduzieren (Unterschied von unterphosphoriger und phosphoriger Säure).

9. Bleiacetat fällt weißes tertiäres Bleiphosphat, faßt unlöslich in Essigsäure.

10. Merkuronitrat fällt weißes Merkurphosphat, unlöslich in Essigsäure, löslich in Mineralsäuren.

11. Zinksulfat fällt weißes, flockiges Zinkphosphat, leicht löslich in Essigsäure. Beim Kochen der Lösung scheidet sich der Niederschlag nicht wieder aus (Unterschied von Pyrophosphorsäure).

In ammoniakalischer, ammonchloridhaltiger Lösung entsteht beim Erwärmen grobkristallinisches Zinkammoniumphosphat ZnNH_4PO_4 .

12. Metazinnsäure Trägt man in eine stark salpetersaure Lösung eines Phosphats, die möglichst frei von Chloriden sein soll, eine Suspension von Metazinnsäure ein, so adsorbiert diese beträchtliche Mengen der Phosphorsäure. Mit einem großen Überschuß an Metazinnsäure kann die Phosphorsäure quantitativ gefällt und auf diese Weise von den anwesenden Kationen getrennt werden.

Nach A. Reynoso²⁾ kann man das Fällungsmittel, die Meta-

¹⁾ R. P. Bell und Doisy, Journ. of biol. Chem. 44, 55 (1920). Für weitere Literatur siehe Mikrochemie 5, 140 (1929) und Hugo Freund, Wetzlar, Leitfaden der kolometrischen Methoden.

²⁾ J. prakt. Ch. 54, 261 (1851).

zinnssäure in der salpetersauren Phosphatlösung erzeugen, indem man einen Überschuß von metallischem Zinn darin auflöst. Zu dem Zweck dampft man die Lösung zweimal mit je 10 ccm konz. HNO_3 zur Trockene, um die Chloride in Nitrate zu verwandeln, nimmt den Rückstand mit ca. 10 ccm konz. HNO_3 auf und trägt nach und nach 1 g chemisch reines Zinn in die Lösung ein, das sich rasch unter Bildung von Metazinnsäure löst. Man kocht die Lösung noch etwas ein und spült dann den Niederschlag mit 100 ccm Wasser in einen engen Zylinder, in welchem man über Nacht absitzen läßt. Die überstehende Lösung, welche nun frei von Phosphorsäure ist, wird nun vorsichtig abgehebert.

Einfacher gestaltet sich die Entfernung von Phosphorsäure, wenn man nach dem Vorschlag von W. Mecklenburg¹⁾ die Lösung mit einer Suspension von fertig gebildeter Metazinnsäure behandelt.

Zu dem Zweck fügt man zu der Lösung, die auf 100 ccm ca. 15 ccm konz. HNO_3 enthalten soll, ca. 1—2 g Zinndioxydhydrat, erhitzt eine Viertelstunde zum lebhaften Sieden, läßt etwas absitzen und filtriert durch ein gewöhnliches Filter. Das Filtrat wird in derselben Weise mit einer neuen Probe von Zinnsäurehydrat behandelt, bis mit Ammonmolybdat keine Phosphorsäure mehr in der Lösung nachgewiesen werden kann.

Von dem Zinnsäuregel werden von den Kationen Eisen und Titan leicht zurückgehalten. Man prüft daher einen Teil des Zinnsäuregels mit Ferrocyan auf Ferriion, und einen anderen Teil mit Wasserstoffsuperoxyd auf Titanion.

Zur Darstellung des Zinnsäurehydrats verfährt man nach W. Mecklenburg wie folgt: In eine Lösung von 75 ccm konz. HNO_3 , die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, trägt man bei 0° C 15 g granuliertes Zinn unter lebhaftem Umschütteln portionenweise ein. Hierauf gießt man die erhaltene kolloidale Lösung in 1 l Wasser, wobei sich Zinndioxydhydrat quantitativ ausscheidet. Man läßt den Niederschlag absitzen, wäscht mehrmals durch Dekantieren und schließlich auf einem Filter bis fast zum Verschwinden der sauren Reaktion mit heißem Wasser. Den gallertigen Niederschlag läßt man nun abtropfen und bewahrt ihn in einer weithalsigen Flasche in feuchtem Zustand auf.

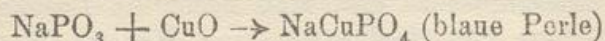
Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Tertiären Alkaliphosphate schmelzen ohne Zersetzung, die sekundären Salze unter Wasserabgabe und Bildung von Pyrophosphat, die primären Salze unter Bildung von glasigem Metaphosphat.

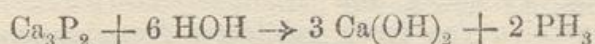
Das $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, das sog. Phosphorsalz verhält sich we-

¹⁾ Z. anal. Ch. 52, 293 (1913).

gen der Zersetzlichkeit des Ammoniums beim Erhitzen wie ein primäres Alkaliphosphat und bildet dementsprechend Metaphosphat NaPO_3 . Beim Glühen einer kleinen Probe Phosphorsalz am Platindraht erhält man einen Tropfen Metaphosphatglas, die sog. Phosphorsalzperle, welche die Eigenschaft besitzt, manche Metalloxyde unter Bildung von gefärbten Orthophosphaten zu lösen, z. B.:



Wasserfreie Phosphate werden beim Erhitzen mit Magnesium zu Phosphiden reduziert. Beim Anhauchen bildet sich dann durch die Wirkung der Feuchtigkeit Phosphorwasserstoff, leicht erkenntlich an dem lauchartigen Geruch:



Phosphor P. At.-Gew. = 31.04.

Ordnungszahl 15; Wertigkeit 3 und 5; Umwandlungswärme P, weiß in P, rot = 3.7 Kal.

	P, weiß	P, rot	P, metallisch
Dichte	1.83	2.15—2.34	2.33
Atomvolumen	17.34	14.44—13.26	13.32
Schmelzpunkt	44.2	592 unter Druck	—

Vorkommen. Der Phosphor findet sich in der Natur nur in Form von Phosphaten, von denen das Calciumphosphat das wichtigste ist. Hexagonal kristallisierend kommt es als Apatit $\text{Ca}_5(\text{Cl}, \text{F})(\text{PO}_4)_3$ und in unreinem Zustand als Phosphorit vor. Die Phosphate sind notwendige Pflanzennährstoffe. Man findet sie daher allgemein in der Ackererde. Das Calciumphosphat bildet in der Hauptsache den mineralischen Bestandteil der Zähne und Knochen.

Eigenschaften. Der Phosphor kommt in einer weißen und giftigen Form vor, die sehr reaktionsfähig ist und außerdem in weniger reaktionsfähigen Modifikationen von roter bis schwarzer Farbe, die nicht giftig sind. Die sämtlichen Modifikationen liefern beim Verdampfen identischen Dampf, der aus P_4 -Molekülen besteht. Bei der Kondensation des Dampfes entsteht primär der weiße giftige Phosphor, als eine bei Zimmertemperatur metastabile Form. Die Umwandlung in den roten Phosphor erfolgt unter dem Einfluß von Licht schon bei Zimmertemperatur, unter dem Einfluß von Katalysatoren, wie z. B. Jodphosphor, wird die Umwandlung wenig über 100°C merklich, rasch geht die Umwandlung unterhalb vom Siedepunkt des Phosphors, im Bereich von $250\text{—}260^\circ \text{C}$ oder bei höherer Temperatur unter Druck.

Der weiße Phosphor schmilzt bei 44°C und entzündet sich an der Luft in der Nähe von 60°C . Um die Oxydation zu verhindern, bewahrt man ihn unter Wasser auf.

In Lösungsmitteln von geringer dielektrischer Konstante, also hauptsächlich organischen Flüssigkeiten, ist der weiße Phosphor im Gegensatz zu der roten und metallischen Modifikation beträchtlich löslich. Den großen Unterschieden der Löslichkeit entsprechend, zeigt der weiße Phosphor auch bei weiten den tiefsten Schmelzpunkt und Siedepunkt der verschiedenen Phosphormodifikationen. In der folgenden Tabelle sind einige Löslichkeitsdaten vom weißen Phosphor zusammengestellt.

Löslichkeit des weißen Phosphors.

Lösungsmittel	Löslichkeit in Gewichtsprozenten	Temperatur
Schwefelkohlenstoff	89.8	10
Benzol	3.1	18
Paraffin	1.55	15
Äthyläther	1.23	15.5
Äthylalkohol, absolut	0.31	Zimmertemp.
Essigsäure	0.105	15

Durch Salpetersäure und Chlorwasser wird der weiße Phosphor leicht zu Phosphorsäure oxydiert. Auffallend langsam erfolgt die Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure.

An feuchter Luft oxydiert sich der weiße Phosphor ziemlich rasch unter Bildung von unterphosphoriger und phosphoriger Säure. Bei Temperaturen wenig über 0°C entsteht hauptsächlich Unterphosphorsäure $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$.

Gibt man zu einer Lösung von weißem Phosphor in Benzol oder Schwefelkohlenstoff verdünntes Silbernitrat, so entsteht an der Grenze der beiden Lösungen sofort ein flockiger Niederschlag von schwarzem Silberphosphid (sehr empfindliche Reaktion). Der Niederschlag zersetzt sich allmählich zu grauem, metallischem Silber und Oxyssäuren des Phosphors. Dementsprechend wird feuchtes Silbernitratpapier auch von Phosphordämpfen gebräunt¹⁾.

Charakteristisch für den weißen Phosphor ist seine Zersetzung durch heiße konzentrierte Kalilauge, wobei Phosphorwasserstoff und Hypophosphit gebildet werden.

Der rote Phosphor unterscheidet sich vom weißen Phosphor durch seine Unlöslichkeit in Benzol und Schwefelkohlenstoff und seine Indifferenz gegen Kalilauge. Er oxydiert sich nicht an der

¹⁾ Diese sehr empfindliche Reaktion rührt von Scheurer her. Ann. Ch. u. Phys. 112, 214 (1859).

Luft, leuchtet daher nicht im Dunkeln und entzündet sich erst bei 256°C . Von Salpetersäure wird er leicht zu Phosphorsäure, von Hypochloritlösung weitgehend zu Subphosphat oxydiert.

Den hellroten Phosphor erhält man nach Schenk¹⁾ durch stundenlanges Erhitzen einer Auflösung von weißem Phosphor in Phosphorbromür am Rückflußkühler. Der so ausgeschiedene Phosphor ist von hellroter Farbe, nicht giftig, aber von großer Reaktionsfähigkeit, wodurch er sich von dem roten Phosphor unterscheidet; so löst er sich in konzentrierter Kali- oder Natronlauge unter stürmischer Entwicklung von Phosphorwasserstoff, ja noch leichter als der weiße Phosphor. Mit starkem Ammoniak übergossen färbt er sich schwarz.

Den schwarzen Phosphor erhält man, indem man roten Phosphor und Blei im zugeschmolzenen Rohr auf Rotglut erhitzt und die Masse nach dem Erkalten mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei das Blei gelöst wird und der schwarze Phosphor zurückbleibt, der beim Erhitzen auf 360°C über die Dampfphase wieder in farblosen Phosphor verwandelt werden kann.

Der Phosphor kommt in vielen organischen Substanzen vor. Um ihn darin nachzuweisen, erhitzt man die Verbindung im Rohr mit rauchender Salpetersäure, wobei die organische Verbindung zerstört und der Phosphor zu Phosphorsäure oxydiert wird, die man mittels der oben geschilderten Reaktionen nachweist.

Nachweis des weißen giftigen Phosphors nach E. Mitscherlich.²⁾

Dieser sehr empfindliche Nachweis gründet sich darauf, daß weißer Phosphor an feuchter Luft im Dunkeln leuchtet. Die Reaktion ist so empfindlich, daß man sie benützt, um Phosphor bei Vergiftungsfällen nachzuweisen.

Ausführung. Die Speisereste oder auch die feinzerschnittenen Leichenteile werden in dem ca. 1 Liter fassenden Kolben K (Fig. 27) mit so viel Wasser versetzt, bis ein dünner Brei entsteht. Dann fügt man unter Schütteln bis zur schwach sauren Reaktion, um etwa vorhandenes Ammoniak zu binden, Weinsäure hinzu, setzt das Rohr R auf und erhitzt zum Sieden. Diese Operation nimmt man in einem dunklen Raum vor. Bei Anwesenheit von nur wenigen Milligrammen Phosphor wird beim Eintreten der Dämpfe in das Kühlrohr A eine grünlich leuchtende Zone entstehen. Dies erfolgt an der Stelle, wo der Phosphordampf mit der Luft im Kühlrohr in Berührung kommt. Bei größeren Phosphormengen enthält das Destillat im Kölbchen B kleine Phosphorkügelchen, die durch schwaches Erhitzen und Umschwenken des Kölbchens zu größeren

¹⁾ Schenk, B. 36 (1903), S. 979.

²⁾ Journ. f. pr. Ch. 66 (1855), S. 238

Tröpfchen zusammenfließen; auch enthält die wässrige Lösung phosphorige Säure, die nach der Methode von Blondlot-Dusart (vgl. S. 392) nachgewiesen werden kann.

Tritt das Leuchten während der Destillation im Dunkeln auf, so ist die Anwesenheit des weißen Phosphors wahrscheinlich, aber nicht bewiesen, denn auch das Phosphorsulfür (P_4S_3), das als Ersatz für Phosphor zur Herstellung von Zündhölzern vielfach verwendet

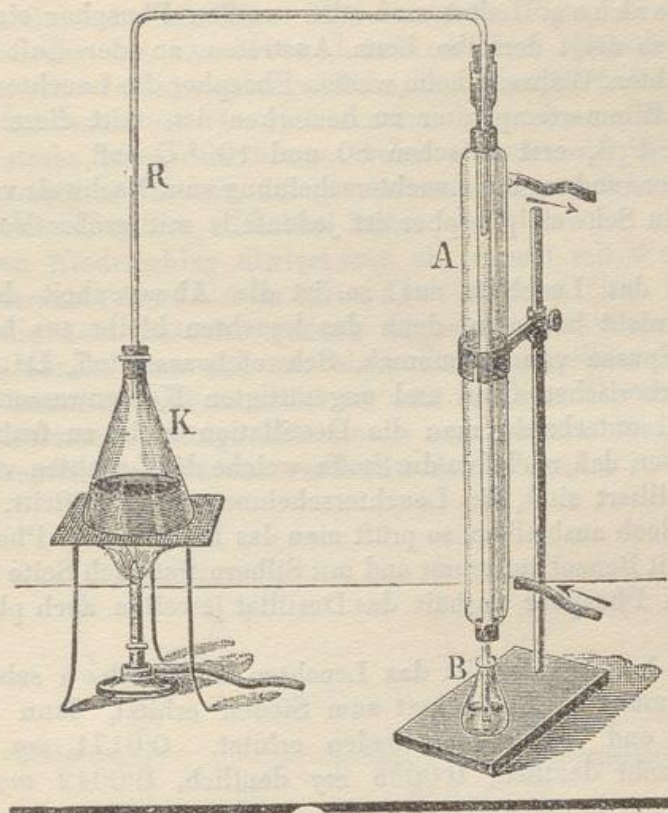


Fig. 27.

wird, leuchtet zuweilen im Mitscherlich'schen Apparat,¹⁾ namentlich, wenn man nach Mai und Schaffer der Flüssigkeit etwas Zinkoxyd zusetzt, um etwa sich bildenden H_2S , der das Leuchten verhindert, zu binden. Aber auch ohne Zusatz von Zinkoxyd leuchten,

¹⁾ I. Mai und F. Schaffer, B. B. 1903, S. 870; ferner Leo Vignon, Bull. Soc. chim. [3] 33 (1905), S. 805, und R. Schenk und E. Scharff, B. B. 1906, S. 1522. Ich möchte bemerken, daß nicht alle P_4S_3 -Präparate des Handels im Mitscherlich'schen Apparat leuchten. Eine von Kahlbaum bezogene Probe zeigte nicht das geringste Leuchten weder beim Kochen mit Wasser, noch mit konzentrierter Kochsalzlösung. Das Präparat enthielt nach G. Inhelder $P = 55.82$; $S = 44.14$, statt $P = 56.34$; $S = 43.66$.

nach unserer Erfahrung, manche Präparate, die keinen freien Phosphor enthalten. Da Phosphorsulfür schwer von Wasser benetzt wird, schwimmt es oft auf der Oberfläche der Flüssigkeit, gelangt an die Wandung des Destillierkolbens oberhalb der Flüssigkeit und kann, infolge Überhitzung in Schwefel und Phosphor zersetzt werden und ein Leuchten verursachen. In solchen Fällen ist es zu empfehlen, den Kolben nicht direkt, sondern durch Einleiten von Wasserdampf zu erhitzen.

Bemerkung Leitet man über weißen Phosphor einen Stickstoffstrom, so zeigt derselbe beim Austreten an der Luft ein deutliches Leuchten. Während beim weißen Phosphor die Leuchterscheinung schon bei Zimmertemperatur zu bemerken ist, tritt diese nach Ch. Beeli bei P_4S_3 erst zwischen 80 und 100° C auf.

Die Verwendung der Leuchterscheinung zum Nachweis von gelbem Phosphor in Schwefelphosphor ist jedenfalls mit großer Vorsicht anzuwenden.

Bleibt das Leuchten aus, so ist die Abwesenheit des weißen Phosphors nicht bewiesen, denn das Leuchten bleibt aus bei Gegenwart von Spuren von Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Dämpfen von Alkohol, ätherischen Ölen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. In diesem Fall unterbricht man die Destillation nicht zu früh, denn oft kommt es vor, daß, nachdem die Stoffe, welche das Leuchten verhindern, hindüberdestilliert sind, die Leuchterscheinung später auftritt. Sollte sie aber dann doch ausbleiben, so prüft man das Destillat auf Phosphor, indem man mit Benzol aufnimmt und mit Silbernitrat nach Seite 389 prüft.

Neben Phosphor enthält das Destillat jeweilen auch phosphorige Säure.

Nach J. Peset¹⁾ tritt das Leuchten im Kolben sehr deutlich auf, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, dann etwas erkalten läßt und wieder zum Sieden erhitzt. 0.0171 mg Phosphor leuchteten sehr deutlich, 0.0085 mg deutlich, 0.0042 mg schwach und 0.001 mg kaum mehr.

Nachweis des Phosphors und der phosphorigen Säure nach Blondlot-Dusart.²⁾

Diese schöne Methode gründet sich auf die von Dusart gemachte Beobachtung, daß phosphorwasserstoffhaltiger Wasserstoff, den man aus einer Röhre mit Platinspitze ausströmen läßt und anzündet, eine Flamme mit smaragdgrünem Kern liefert. Die grüne Farbe ist besonders deutlich zu sehen, wenn man in die Flamme eine kalte Porzellanschale hält.

¹⁾ Z. anal. Ch. 48, 35 (1909).

²⁾ L. Dusart, Compt. rend. 43 (1856), S. 1126, und Blondlot, Journ. de Pharm. et de Chim. [3] 40 (1854), S. 25.

Da nun Phosphor als auch phosphorige und unterphosphorige Säure (nicht Phosphorsäure) mittels naszierenden Wasserstoffes (Zink und verdünnte Schwefelsäure) leicht zu Phosphorwasserstoff reduziert werden, so braucht man nur das entwickelte Gas aus einer Platinspitze strömen zu lassen und anzuzünden, wobei die geringste Menge Phosphor sich durch die grüne Farbe zu erkennen gibt.

Da aber organische Substanzen das Auftreten der grünen Farbe verhindern können, so trennt man zunächst den Phosphor von der organischen Substanz wie folgt: Man bringt die Phosphor enthaltende Lösung oder das bei der Mitscherlich'schen Methode erhaltene Destillat in eine Gasentwicklungsflasche, fügt phosphorfrees Zink und verdünnte Schwefelsäure (1 : 7) hinzu und leitet das entwickelte Gas in eine neutrale Silbernitratlösung, wobei ein schwarzer Niederschlag von Phosphorsilber entsteht, der bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff auch Schwefelsilber enthalten kann.

Diesen Niederschlag filtriert man ab, wäscht mit Wasser rasch aus und untersucht ihn dann im Blondlot-Apparat (Fig. 28). Nachdem man die Luft aus der ganzen Apparatur mit Wasserstoff verdrängt hat, zündet man den aus einer Kaliglas- oder Platinspitze¹⁾ ausströmenden Wasserstoff an und reguliert den Gasstrom so, daß das Flämmchen wenige Millimeter hoch brennt. Nun läßt man aus dem Tropftrichter *T* etwas verdünnte Schwefelsäure 1:7 zufließen.

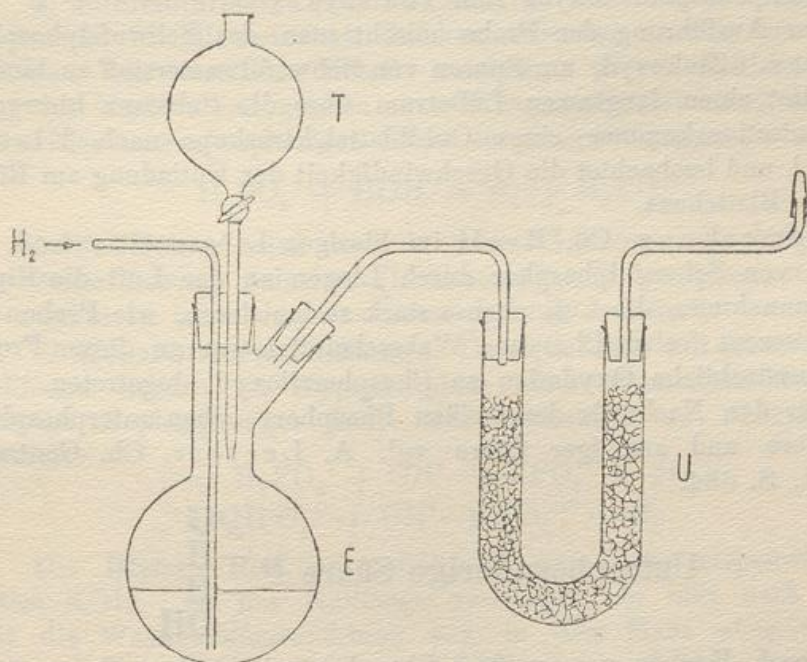


Fig. 28.

¹⁾ Man verwendet hierzu ein Zylinderchen aus Platinfolie.

Wenn die Flamme im Dunkeln, beim Hineinhalten einer Porzellanschale, kein grünes Leuchten gibt, so ist der Wasserstoff phosphorfrei und man kann zur eigentlichen Untersuchung schreiten. Man spült den schwarzen Silber Niederschlag durch den Tropftrichter *T* vollständig in den Kolben *E*. Enthält der Niederschlag Phosphor, so leuchtet der Flammenkern deutlich grün, ganz besonders wenn man eine Porzellanschale in die Flamme hält. Etwa mitgeführter Schwefelwasserstoff wird von den im U-Rohr *U* befindlichen, mit konzentrierter Kalilauge getränkten Bimssteinstücken zurückgehalten.

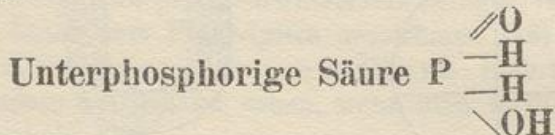
Da sowohl die Mitscherlichsche als auch die Blondlot-Dusartsche Methode außer weißem Phosphor noch Phosphorsulfür anzeigen, so war es wichtig, eine Methode ausfindig zu machen, nach der weißer Phosphor auch bei Gegenwart von Phosphorsulfür mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. R. Schenk und E. Scharff¹⁾ benützen die Eigenschaft des weißen Phosphors, die Luft zu ionisieren, was Phosphorsulfür, selbst wenn es leuchtet, nicht tut, um den weißen Phosphor nachzuweisen.

Die nämlichen Substanzen, welche das Leuchten des Phosphors verhindern, können auch den Nachweis desselben nach der Methode von Schenk und Scharff verhindern. Die Ionisation der Luft entsteht nach Schenk bei der Oxydation des zunächst gebildeten, flüchtigen Phosphortrioxys zum Pentoxyd.

Zur Ausführung der Probe mischt man das Schwefelphosphorpräparat mit Zinkoxyd, um Spuren von Schwefelwasserstoff zu binden, und leitet einen langsamen Luftstrom über die Substanz hinweg in die Ionisationskammer eines Goldblattelektroskops nach Elster-Geitel und beobachtet die Geschwindigkeit der Entladung am Rückfall des Blättchens.

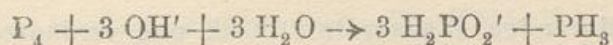
Bemerkung. Ch. Beeli im hiesigen Laboratorium fand, daß Proben von Schwefelphosphor durch Liegen an der Luft die Eigenschaft annahmen, die Luft ebenso stark zu ionisieren, wie Proben mit ca. 1 Prozent freiem Phosphor. Wahrscheinlich war an diesen Proben eine oberflächliche Oxydation zu Phosphortrioxyd eingetreten.

Für den Nachweis des weißen Phosphors neben unterphosphoriger Säure und arseniger Säure vgl. A. Leclère, Ch. Centralbl. 1912, I, S. 684.



Durch Kochen von weißem Phosphor mit starken Basen erhält man unterphosphorigsaure Salze neben gasförmigem Phosphorwasserstoff:

¹⁾ B. 39, 1522 (1906).



Aus dem Bariumsalz kann die freie Säure durch Zusatz von der berechneten Menge Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden. Beim Eindampfen im Vakuum erhält man die Säure in farblosen Blättern vom Schmelzpunkt $17.4^{\circ} C$.

Die wässrige Lösung stellt eine sehr schwache einbasische Säure dar, deren Alkalisalze bereits gegen Phenolphthalein alkalisch reagieren.

Löslichkeitsverhältnisse. Die meisten Hypophosphite sind in Wasser leicht löslich. Wenig löslich ist das Bleisalz, schwer löslich in stark verdünnter Mineralsäure sind das Thorium- und das Uranosalz.

Für den Nachweis der unterphosphorigen Säure eignen sich am besten ihre Reduktionswirkungen.

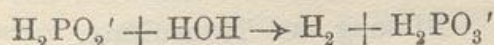
Reaktionen auf nassem Wege.

1. Verdünnte Schwefelsäure keine Reaktion.

2. Konzentrierte Schwefelsäure wird in der Wärme zu schwefeliger Säure reduziert.

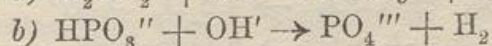
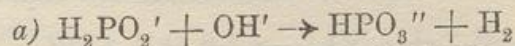
3. Bariumchlorid gibt keine Fällung (Unterschied von phosphoriger Säure).

4. Edelmetallsalze (Pt, Pd, Au, Ag) und auch Kupfersalze werden zu Metall reduziert. In konzentrierter Lösung können die gefällten, fein verteilten Metalle katalytisch wirken und die Zersetzung des Wassers ermöglichen unter Wasserstoffentwicklung und Oxydation der unterphosphorigen Säure zu phosphoriger Säure nach



5. Jodlösung wird rasch in saurer Lösung, sehr langsam in alkalischer Lösung reduziert (Unterschied von phosphoriger Säure, die rascher in bikarbonatalkalischer Lösung reduziert).

6. Konzentrierte Kalilauge. Durch Kochen mit konzentrierter Kalilauge werden die Hypophosphite unter Wasserstoffentwicklung zunächst zu phosphoriger Säure und schließlich zu Phosphorsäure oxydiert:

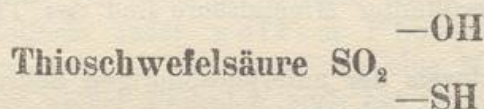
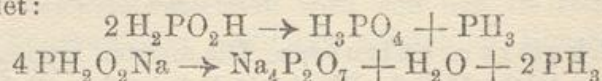


Die letztere Reaktion spielt sich nur ab bei Gegenwart von festem KOH. Ist nur Kalilauge vorhanden, so hört nach einiger Zeit die Wasserstoffentwicklung auf, in dem Maße aber wie die Lösung konzentrierter wird und KOH sich ausscheidet, beginnt die Wasserstoffentwicklung von neuem und hört erst auf, wenn alle phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydiert ist.

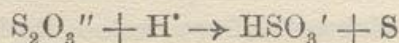
7. Naszierender Wasserstoff (Zink und verdünnte Schwefelsäure) reduziert die unterphosphorige Säure zu Phosphorwasserstoff (siehe phosphorige Säure).

Reaktionen auf trockenem Wege.

Durch Glühen der freien unterphosphorigen Säure oder deren Salzen erhält man Phosphat und Phosphorwasserstoff, der sich an der Luft entzündet:



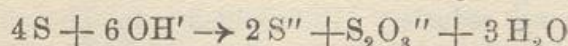
Selbst in ganz schwach saurer Lösung sind die Thiosulfate unbeständig. Die freie Säure zerfällt sehr leicht in schwefelige Säure und Schwefel:



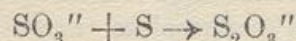
Auf dieser Reaktion beruht der wichtigste Nachweis der Thiosulfate. Die freie Thioschwefelsäure verhält sich wie eine schwache Säure, während andererseits ihre neutral reagierenden Alkalisalze auf eine starke Säure schließen lassen, ein Gegensatz, wie er uns auch bei dem schwach dissoziierten Ammoniak und seinen neutral reagierenden Ammonsalzen entgegentritt. Das Verhalten der Thioschwefelsäure wird verständlich wenn man annimmt, daß sie zur Spaltung in Wasser und ihr unbeständiges Anhydrid (SO_2) neigt.¹⁾

Bildung der Thiosulfate.

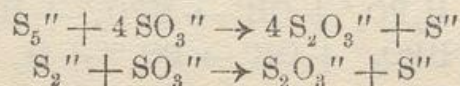
1. Durch Kochen von Schwefel mit Laugen:



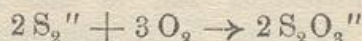
2. Durch Kochen von Sulfiten mit Schwefel:



3. Durch Einwirkung von Sulfiten auf Alkalipolysulfide in der Kälte:



4. Durch Oxydation von Polysulfiden mit Luftsauerstoff durch Kochen oder durch längeres Stehenlassen an der Luft:



¹⁾ Vgl. hiezu F. Foerster und A. Hornig, Zur Kenntnis der Polythionsäuren. Z. anorg. Ch. 125, 86 (1922).

Löslichkeitsverhältnisse. Die Thiosulfate der Alkalien, des Zinks und des Cadmiums sind in Wasser leicht, die übrigen schwer löslich; viele lösen sich im Überschuß von Alkalithiosulfat unter Bildung von komplexen Salzen. Die Schwermetallkationen bilden in der Regel komplexe Anionen mit überschüssigem Thiosulfat.

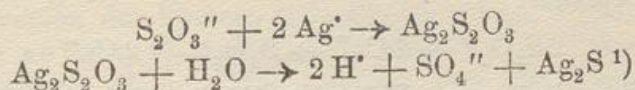
Das wichtigste Handelssalz ist das in großen monoklinen Säulen kristallisierende Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumthiosulfat.

1. **Schwefelsäure.** Sowohl verdünnte als konzentrierte Schwefelsäure zersetzt Thiosulfate unter Abscheidung von gelbem Schwefel.

2. **Silbernitrat** erzeugt eine weiße Fällung, welche rasch gelb, braun und zuletzt schwarz wird, indem sich Schwefelsilber abscheidet:



Das Silberthiosulfat ist im Überschuß des Fällungsmittels löslich, unter Bildung von komplexen Ionen, z. B. von $[\text{AgS}_2\text{O}_3]'$ und $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]'''$.

Auch beim Kochen der komplexen Lösung wird Silbersulfid abgeschieden. Dem Silberion ähnlich verhalten sich viele andere Kationen, die schwer lösliche Sulfide bilden: Beim Kochen mit Thiosulfat scheiden sich die Sulfide ab.

3. **Bariumchlorid** im Überschuß erzeugt eine weiße, kristallinische Fällung von Bariumthiosulfat, das in kaltem Wasser schwer (480 Teile Wasser von 18°C lösen 1 Teil BaS_2O_3), in heißem leicht löslich ist. Da das Bariumthiosulfat sehr zur Bildung übersättigter Lösungen neigt, muß man die Bildung des Niederschlags durch Reiben mit dem Glasstab oder durch Impfen begünstigen.

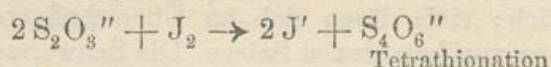
4. **Strontiumchlorid** erzeugt nur aus konzentrierten Lösungen eine weiße kristallinische Fällung, die in Wasser leicht löslich ist (3·7 Teile Wasser von 18°C lösen 1 Teil SrS_2O_3).

5. **Zink- und Cadmiumsulfat** erzeugen keine Fällung (Unterschied von Sulfiden).

6. **Bleiacetat** fällt weißes Bleithiosulfat, löslich im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung von komplexen Ionen. Beim Kochen entsteht ein voluminöser Niederschlag von Bleisulfid und Bleisulfat.

¹⁾ Löst man Silberchlorid in Natriumthiosulfatlösung auf, so findet in der Kälte keine Ausscheidung von Silbersulfid statt und in der Wärme nur sehr langsam, wenn ein großer Überschuß von Natriumthiosulfat zugegen ist. Verdünnt man aber die Lösung stark mit Wasser, so scheidet sich beim Kochen reichlich Ag_2S ab.

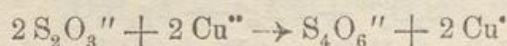
7. Jodlösung wird von Thiosulfation sofort entfärbt. Das Thiosulfation wird dabei glatt zu Tetrathionation oxydiert:



Unter Abgabe von 2 Elektronen treten 2 S_2O_3 -Ionen zu einem S_4O_6 -Ion zusammen, während das Jodmolekül als Oxydans die freigegebenen Elektronen aufnimmt. Da bei dieser Oxydation keine weitere Sauerstoffaufnahme durch den Schwefel erfolgt, bleibt die Lösung neutral (Unterschied von Sulfiten).

Auch andere schwache Oxydationsmittel, wie Ferri- und Cuprisalze oxydieren Thiosulfat zu Tetrathionat. Starke Oxydationsmittel oxydieren zum Sulfat, so z. B. überschüssiges Chlor und Brom. Mit Permanganat erhält man Sulfat neben Tetrathionat.

8. Kupfersulfat oxydiert zu Tetrathionat unter Bildung von farblosem Cuproion:



Ein Überschuß von Thiosulfat bildet farbloses Komplexion $\text{CuS}_2\text{O}_3'$. Auf Zusatz von Lauge entsteht langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen gelbes Cuprohydroxyd, das sich beim Kochen dunkler färbt. Mit Ferrocyankalium fällt aus der neutralen Lösung faß weißes (schwach bräunliches) Cuproferrocyanid. Beim Kochen der sauren Lösung fällt schwarzes Cuprosulfid.

9. Cyankalium. Beim Kochen von Thiosulfat mit Cyankalium wird dem Thiosulfat die Hälfte seines Schwefels unter Bildung von Rhodanid entzogen:



Säuert man die Lösung, kocht den Überschuß des Cyanwasserstoffs weg und versetzt mit Ferrichlorid, so entsteht das blutrote Ferrirhodanid (Unterschied von Sulfiten).

Nachweis der schwefligen Säure und Thioschwefelsäure neben Schwefelwasserstoff.

a) nach E. Votoček.¹⁾

Prinzip. Alkalisulfite, -sulfide und -polysulfide entfärben in schwach alkalischer Lösung eine wässrige Lösung von Fuchsin, Malachitgrün oder besser eine Mischung beider. Versetzt man aber die entfärbte Lösung mit einer Lösung von Acetaldehyd oder Formalin, so kehrt die Farbe wieder. Sulfhydrate, Thiosulfate sowie Thionate entfärben die Farbstofflösung nicht.

¹⁾ B. 40 (1907), S. 414.

Reagens. Man löst 0.025 g Fuchsin und 0.025 g Malachitgrün je zu 100 ccm in Wasser und mischt 3 Volumteile der Fuchsinlösung mit 1 Volumteil der Malachitgrünlösung.

Ausführung der Probe. Die vorliegende Lösung sei alkalisch. Man prüft die alkalische Lösung zunächst auf Sulfid (Monosulfid, Sulfhydrat, Polysulfid), indem man einen kleinen Teil der Lösung mit 2–3 Tropfen Nitroprussidnatriumlösung versetzt. Eine rotviolette Färbung zeigt die Anwesenheit von Sulfid an. Ist Sulfid vorhanden, so versetzt man den Rest der Lösung mit Cadmiumkarbonat, schüttelt gehörig, wodurch unlösliches Cadmiumsulfid entsteht. Man filtriert und prüft von neuem einen kleinen Teil des Filtrats mit Nitroprussidnatrium, um sich von der völligen Abwesenheit des Sulfids zu überzeugen. Nun wird die Hauptmenge des Filtrats mit einem Tropfen Phenolphthalein versetzt und CO_2 bis zur Entfärbung eingeleitet. 2–3 ccm der entfärbten Lösung versetzt man mit 2–3 Tropfen der Fuchsin-Malachitgrünlösung. Verschwindet die Farbe sofort, so ist Sulfid vorhanden; abwesend aber, wenn die Färbung bleibt. Man versetzt nun die Lösung, einerlei ob sie gefärbt ist oder nicht, mit etwas verdünnter Salzsäure, kocht und beobachtet, ob nach 2 bis 3 Minuten eine Ausscheidung von Schwefel erfolgt, was bei Anwesenheit von Thiosulfat sicher eintritt. Bleibt die Lösung klar, so ist Thiosulfat abwesend.

Dies ist die beste Methode zum Nachweis von Sulfid, Sulfid und Thiosulfat nebeneinander.

b) nach Autenrieth und Windaus.¹⁾

Die drei Säuren seien als Alkalisalze in Lösung vorhanden. Man versetzt die mäßig konzentrierte Lösung mit Cadmiumkarbonat, schüttelt und filtriert das entstandene Cadmiumsulfid ab. Das Filtrat versetzt man mit Strontiumnitratlösung und läßt über Nacht stehen, filtriert das ausgeschiedene Strontiumsulfid ab und wäscht mit wenig kaltem Wasser aus. Übergießt man das Strontiumsulfid auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure, so geht schweflige Säure in Lösung, welche durch die Entfärbung von Jodlösung erkannt wird. Im Filtrat von Strontiumsulfid befindet sich das Thiosulfat, das durch Ansäuern mit Salzsäure und Erhitzen an dem ausgeschiedenen Schwefel erkannt wird.

Über die Löslichkeit der Sulfite und Thiosulfate der Erdalkalien in Wasser orientiert die folgende Tabelle von Autenrieth und Windaus, in welcher angegeben ist, wieviel Teile Wasser von 18° C zur Lösung von einem Teil Salz erforderlich sind.

¹⁾ Z. anal. Ch. 37, 295 (1898).

	Sulfit	Thiosulfat
Calcium	1:800	1:2
Strontium	1:30.000	1:3·7
Barium	1:46.000	1:480

Reaktionen auf trockenem Wege.

Beim Erhitzen der Alkalithiosulfate bei Luftabschluß tritt zunächst Zerfall ein in Sulfat und Polysulfid, welches letzteres sich weiter in Sulfid und Schwefel spaltet.

Führt man die Reaktion im Glührohr aus, so erhält man ein Sublimat von Schwefel (Unterschied von Sulfiten). Bei Anwesenheit von Kristallwasser tritt deutlich der Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Der Rückstand entwickelt Schwefelwasserstoff auf Zusatz von Säure.

Die arsenige Säure und die Arsensäure sind schon auf Seite 226 und 229, die Chromsäure auf Seite 126 besprochen worden.

Perjodsäure (Überjodsäure) H_5JO_6 (HJO_4 , $2\text{H}_2\text{O}$).

Die Perjodsäure findet sich in kleinen Mengen als Natriumsalz im Chilisalpeter. Aus Jodaten erhält man die Perjodate leicht durch anodische Oxydation an Platinelektroden in alkalischer Lösung oder durch Oxydation mit Chlor. Aus der Suspension des Silbersalzes kann die Säure mit Chlor in Freiheit gesetzt werden. Sie bildet über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet gipsähnliche Prismen von der Formel H_5JO_6 , welche bei 133°C schmelzen. Über den Schmelzpunkt erhitzt verliert die Säure leicht Wasser und Sauerstoff und geht in J_2O_5 über.

In der wässrigen Lösung ist die Perjodsäure eine wesentlich schwächere Säure als die Jodsäure, sie stellt nur eine mittelstarke Säure dar, die mit Alkalilaugen auf ca. $\text{p}_\text{H} 4$ neutralisiert, Neutralsalze mit dem einwertigen Anion JO_4^- bildet (Metaperjodate); ihre Dissoziationskonstante beträgt $2\cdot3\cdot10^{-2}$. Bei anderen Wasserstoffionenkonzentrationen sind in der Lösung andere kompliziertere Perjodationen vorhanden.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Perjodate der Alkalien sind spärlich löslich, die der Erdalkali- und Schwermetalle zum Teil noch schwerer. Alle lösen sich relativ leicht in Mineralsäuren, besonders in Salpetersäure, auf.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumperjodat.

1. Schwefelsäure in verdünnter Lösung bewirkt keine sichtbare Reaktion.

2. Silbernitrat fällt einen braunen Niederschlag von der Formel Ag_5JO_6 , wobei die Lösung sauer wird. Beim Stehenlassen oder rascher beim Kochen färbt sich der Niederschlag braunschwarz, löslich in Salpetersäure (Unterschied von Jodaten) und in Ammoniak.

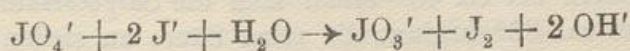
3. Bariumchlorid fällt einen weißen Niederschlag, löslich in Salpetersäure.

4. Thoriumnitrat erzeugt keine Fällung (Unterschied von Jodaten).

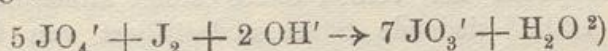
5. Merkurinitrat erzeugt eine rotbraune Fällung, die sich beim Kochen nicht ändert, unlöslich in Salpetersäure und Ammoniak (Unterschied von Jodaten).

6. Bleiazetat fällt weißes Bleiperjodat, unlöslich in Salpetersäure.

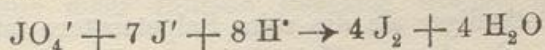
7. Jodide. Perjodate setzen im Gegensatz zu den Jodaten in neutraler oder sogar in schwach alkalischer Lösung aus Jodiden Jod frei¹⁾:



Die Lösung wird auf Lackmus alkalisch. Nach längerem Stehen verschwindet die alkalische Reaktion, wobei J_2 mit dem Überschuß von Perjodat reagiert:



In stark saurer Lösung wird aus dem Perjodat quantitativ Jod in Freiheit gesetzt:



8. Mangansulfat wird beim Erwärmen in saurer Lösung in viel Wasser zu Permanganat, in neutraler oder alkalischer Lösung zu hydratischem Mangandioxyd und Manganojodat oxydiert.

9. Oxalsäure wird in der Hitze, besonders bei Gegenwart von Mangansulfat als Katalysator, rasch zu CO_2 oxydiert, nachweisbar mit Barytwasser. Das dabei entstehende Jodid gibt mit dem Überschuß von Perjodat freies Jod.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Perjodate verlieren schon beim Erhitzen auf ca. 300°C Sauerstoff und verwandeln sich in Jodat, das sich bei höherem Erhitzen weiter unter Abgabe von Sauerstoff zersetzt, wie bei der Jodsäure angegeben ist (siehe S. 383). Die Zersetzung kann mit explosionsartiger Heftigkeit erfolgen.

¹⁾ E. Müller u. O. Friedberger, B. 35, 2655 (1902).

²⁾ Pechard, C. r. 130, 1705 (1900); E. Müller, Z. Elektroch. 9, 584, 707 (1903).