

Ueber das Verhalten des Phosphors gegen Aether und Salpetersäure;

von
C. Ohme.

Bei der Auffindung und Erkennung des Phosphors in gerichtlichen Untersuchungen habe ich das Verhalten desselben näher untersucht, und sind mir dabei einige Erscheinungen vorgekommen, die mir der Bekanntmachung nicht unwerth erscheinen.

Scheidet man aus einer Lösung des Phosphors in Aether den Phosphor in Substanz ab, oxydirt denselben mittelst concentrirter Salpetersäure und dampft rasch die erhaltene Phosphorsäure zur Syrupconsistenz ein, so erhält man merkwürdiger Weise die sogenannte Para- oder Pyrophosphorsäure, da dieselbe durch Silbersolution weiss gefällt wird. Wendet man aber verdünnte Säure zur Oxydation an oder kocht längere Zeit, so entsteht die gewöhnliche Phosphorsäure, und Silbersolution wird gelb gefällt. Ein gleiches Resultat wird aber auch erhalten, wenn man kleinere Mengen von gewöhnlichem Phosphor eben so behandelt. Man muss dabei von vorn herein einen Ueberschuss von Salpetersäure anwenden, weil die sich anfangs mitbildende phosphorige Säure erst bei grösserer Concentration in Phosphorsäure umgewandelt wird, bei deren Vorhandensein, auch in der geringsten Menge, die Silber-solution erst braun gefärbt und dann metallisch als schwarzes Pulver reducirt wird, wodurch die Phosphorsäure-Reaction gänzlich verdeckt ist.

Der Aether löst ferner eben sowohl die im Phosphor gewöhnlich vorkommende Verbindung von Phosphorarsen auf, und es kann aus der gebildeten Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoffgas die arsenige Säure nachgewiesen werden. Man muss dabei aber die Concentration der Phosphorsäure beim Abdampfen nicht zu weit fortsetzen, weil sonst das Arsen sich leicht metallisch in schwarzen

Schuppen ausscheidet, die man für verkohlte organische Materien halten und so das Arsen übersehen könnte.

Bei der Abscheidung des Phosphors aus dem Aether erhält man denselben als ein weisses unfühlbares Pulver, welches erst dann, wenn der Aether vollständig verflüchtigt ist, anfängt zu leuchten und dicke Nebel von phosphoriger Säure auszustossen, die aber einen so widerlichen Geruch, dem von Arsenwasserstoff ähnlich, besitzen, dass ich glaube, die darin enthaltene Verbindung von Phosphorarsen zerfällt durch Wasserzersetzung in phosphorige Säure und Arsenwasserstoffgas. Möglicherweise beruht auch das Leuchten auf einer Bildung von entzündlichem Phosphorwasserstoffgas bei der Entstehung von phosphoriger Säure durch Wasserzersetzung.

Die oben angegebene Bildung von Paraphosphorsäure ist in so fern nicht uninteressant, als man im Allgemeinen angenommen hat, dass sich durch Oxydation des Phosphors mittelst Salpetersäure immer die gewöhnliche Phosphorsäure bilde. Man würde aber unter Umständen bei gerichtlichen Untersuchungen bald einen weissen oder gelben Niederschlag mit Silbersolution erhalten, je nachdem man concentrirte oder verdünnte Salpetersäure angewandt und längere oder kürzere Zeit zur Oxydation verwandt hätte. Passend wäre es vielleicht, erst Paraphosphorsäure zu bilden, deren charakteristische Eigenschaften in der gerichtlichen Beweisführung anzugeben, und diese dann in gewöhnliche Phosphorsäure überzuführen.

Die Nachweisung des Arsens bei einer Phosphorvergiftung möchte wegen der höchst geringen Menge wohl immer sehr schwierig sein, obgleich — bis jetzt wenigstens — im Handel kein arsenfreier Phosphor vorkommt.

