

Salpetersäure zweimal wirken konnte, nachdem das Stickoxydgas Sauerstoff angezogen hatte. Es blieb deshalb zu wenig Oxydulsalz übrig. Ich versuchte nun noch einige andere Körper zur Zersetzung der Salpetersäure zu benutzen. Kleesäure wird in Lösungen von der in Freiheit gesetzten Salpetersäure nicht oxydirt. Nach längerem Kochen mit Salpeter und Schwefelsäure brauchte ich eben so viel Chamäleon, als die Kleesäure allein verzehrt hätte.

Arsenige Säure lässt sich wegen gleichzeitiger Anwesenheit von Salzsäure nicht ohne Verlust erhitzen. Ohne dieses findet die Zersetzung nicht vollständig statt. Einmal erhielt ich zu wenig, weil noch unzersetzte Salpetersäure vorhanden war, ein andermal fand sich eine Menge Arsenik im Destillat. Ich musste also auch davon abstrahiren.

Endlich versuchte ich auch noch Zinnchlorür. Dabei entwickelt sich kein Stickoxydgas, sondern Stickoxydulas. Man hat kein sicheres Zeichen der vollendeten Zersetzung, da die Flüssigkeit farblos ist. Die Resultate waren auch auf Stickoxydulas berechnet nicht befriedigend, zuweilen so, dass man sogar die Zersetzung auf Stickgas hätte muthmassen sollen.

Sechszehntes Capitel.

Phosphorsäure.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
76) Phosphorsäure	P_2O_5	71,36	7,136 Grm.	0,07136 Grm.

Metallisches Eisen $\times 1,273$ = wasserleerer Phosphorsäure.

Eisendoppelsalz $\times 0,182$ = „ „

$\frac{\text{Eisen} \times 9}{7}$ = Eisenoxydul.

$\frac{\text{Eisen} \times 10}{7}$ = Eisenoxyd.

Die Bestimmung der Phosphorsäure bietet sowohl auf maass- als gewichtsanalytischem Wege bedeutende Schwierigkeiten. Diese liegen zum grossen Theile darin, dass die unlöslichen phosphorsauren Verbindungen sehr wandelbar in ihrer Zersetzung sind, wie denn überhaupt

die phosphorsauren Salze zu einer solchen Beweglichkeit ihrer Bestandtheile geneigt sind.

Wir besitzen bis jetzt zwei maassanalytische Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure, welche noch Einiges zu wünschen übrig lassen. Beide gründen sich auf die Fällung der Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd.

Die erste Methode rührt von Raewsky *) her. Nach derselben wird die phosphorsaure Verbindung entweder in Wasser oder Salzsäure gelöst, mit essigsaurem Natron versetzt und mit einem kleinen Ueberschuss von reinem Eisenchlorid gefällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, das Eisenoxyd mit Zink zu Oxydul reducirt und das Eisenoxydul mit Chamäleon in bekannter Weise bestimmt. Es findet also hier keine directe Bestimmung der Phosphorsäure statt, sondern des damit verbundenen Eisenoxyds, und die Bestimmung steht und fällt mit der Richtigkeit und Constanz der phosphorsauren Eisenoxydverbindung.

Die zweite Methode rührt von Liebig **) her und wurde von Breed auf die Bestimmung der Phosphorsäure im Harn angewendet. Sie gründet sich auf dieselbe Zersetzung, wie bei Raewsky, nur wird das Eisen direct gefunden, indem man durch eine Reactionerscheinung mit Ferrocyankalium den Punkt bestimmt, wo eben in der Flüssigkeit sich eine Spur gelösten Eisenoxydes befindet. Sie ist dadurch ungleich rascher auszuführen, als die Methode von Raewsky, weil nach geschehener Fällung das Resultat sogleich erhalten wird, während, nach Raewsky, jetzt erst die Auswaschung, Lösung, Reducirung und Bestimmung mit Chamäleon folgt. Sowohl Raewsky als Liebig nehmen die Zusammensetzung des so gefällten phosphorsauren Eisenoxyds zu $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{PO}_5$ an. Wir müssen also den Ausgangspunkt unserer Untersuchung von der Zersetzung der phosphorsauren Salze durch Eisenoxydsalze, für welche ich das leicht rein darzustellende Eisenchlorid immer nennen werde, aufnehmen. Ich bemerke zum Ueberfluss, dass immer nur die dreibasische oder „Phosphorsäure“ gemeint ist, indem jede andere Phosphorsäure durch bekannte Methoden in diese verwandelt werden kann, und behufs der Bestimmung auch verwandelt werden muss.

Als reines phosphorsaures Salz nehmen wir das officinelle phosphorsaure Natron, welches bekanntlich die Formel: $2\text{NaO} + \text{PO}_5 + \text{HO} + 24\text{HO} = 358,36$ hat, an und als Eisenchlorid wende ich das mit 12 At. Wasser krystallisirte Eisenchlorid, $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + 12\text{HO} = 270,38$, an. Beide Salze sind durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt und insbesondere das phosphorsaure Natron frei von Schwefelsäure und Salzsäure und das Eisenchlorid frei von Oxydul.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie 78, 150.

**) Compt. rend. XXIV, 681. Institut. 1848, 128. Journal für praktische Chemie 41, 365; Pharm. Centralblatt 1847, 751; Liebig und Kopp, Jahresbericht 1847 bis 1848. S. 945.

Zu der Nothwendigkeit, die Phosphorsäure mit Eisenoxyd in Verbindung zu bringen, liegen dringende Gründe vor. Jede Phosphorsäurebestimmung, die nicht zugleich eine Trennung von Schwefelsäure und Salzsäure bewirkte, würde für die meisten Fälle werthlos sein, weil diese Säure, namentlich bei animalischen Flüssigkeiten, immer mit diesen beiden Säuren zusammen vorkommt. Es sind dadurch Baryt, Kalk und Silberoxyd, welche constante Verbindungen mit Phosphorsäure eingehen, ausgeschlossen; sodann ist das phosphorsaure Eisenoxyd die einzige phosphorsaure Verbindung, welche in Essigsäure ganz unlöslich ist. Da nun viele phosphorsaure Verbindungen in Wasser unlöslich sind, also durch Säuren in Lösung gebracht werden müssen, so ist, um noch in der sauren Lösung einen phosphorsaurigen Niederschlag zu erzeugen, das essigsäure Eisenoxyd oder, was gleichbedeutend ist, Eisenchlorid mit essigsaurem Natron als unvermeidlich angezeigt.

Gehen wir nun auf die Fällung der beiden Salze über.

Wenn phosphorsaures Natron mit Eisenchlorid zusammen kommen, so sind, theoretisch genommen, zwei verschiedene Fällungsarten möglich. Entweder zersetzen sich 2 Atome Eisenchlorid mit 3 Atomen phosphorsaurem Natron in der Art, dass anderthalb phosphorsaures Eisenoxyd gefällt wird und Chlornatrium in der Lösung bleibt, nach der Formel:

I. $2\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + 3(2\text{NaO} + \text{PO}_5) = (2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{PO}_5) + 6\text{NaCl}$,
oder es zersetzen sich gleiche Atome beider Salze in der Art, dass neutrales phosphorsaures Eisenoxyd niederfällt, Kochsalz und freie Salzsäure (resp. Essigsäure) in der Lösung bleibt, nach der Formel:

II. $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + 2\text{NaO} + \text{PO}_5 + \text{HO} = (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{PO}_5) + 2\text{NaCl} + \text{ClH}$

Die erste dieser Formeln wird von Gmelin*) als die normale und einzige angesehen. Die zweite Formel ist die von Raewsky und Liebig angenommene. Die Entscheidung dieser Frage ist rein factisch und sehr leicht. Nach der ersten Formel muss die Flüssigkeit nach der Zersetzung neutral bleiben, da der Niederschlag nicht reagirt und das Kochsalz neutral ist; nach der zweiten, worin sich Salzsäure oder Essigsäure ausscheidet, muss die Flüssigkeit stark sauer werden.

Die Antwort ist: die Flüssigkeit wird stark sauer. Da bei dieser Thatsache sich höchst wahrscheinlich zu Gunsten der zweiten Formel gleiche Atome beider Salze zersetzen, so wurden 3 Grm. Eisenchlorid und 4 Grm. phosphorsaures Natron getrennt gelöst und vermischt. Es schied sich ein starker weisslicher Niederschlag aus und die Flüssigkeit röthete lebhaft Lackmuspapier. Es wurde deshalb filtrirt, das Filtrat mit Lackmustinctur versetzt und aus der Bürette tropfenweise Normalnatron zugelassen. Hierbei entstand noch einmal ein Niederschlag von phosphorsauerm Eisenoxyd, was ebenfalls für die saure Beschaffenheit der Flüssigkeit spricht. Dieser Niederschlag verdeckte die Farbe des Lackmuspigmentes, es wurde deshalb noch einmal filtrirt und bis zur Herstel-

*) Handbuch der Chemie. 4. Aufl. III, 213.

lung der blauen Farbe Normalnatron hinzugelassen. Es waren 11 CC. verbraucht worden.

Nach der zweiten Formel würden gleiche Atome beider Salze 1 Atom Salzsäure in Freiheit setzen. 1 Atom Salzsäure würde aber nach unserm System 1 Litre = 1000 CC. Normalnatron sättigen. Wenn demnach die Salzsäure von 270,38 Grm. Eisenchlorid 1000 CC. Normalnatron sättigen, so würden die angewendeten 3 Grm. 11,1 CC. Normalnatron sättigen. In der That wurden 11 CC. gesättigt. Es spricht also dieser Versuch zu Gunsten der Formel II., welche von Raewsky und Liebig angenommen wurde.

Da ein Zusatz von neutralem essigsaurem Natron, ausser vollständiger Fällung des Eisenoxys, nichts ändern kann, so wurde der Versuch in der folgenden Art wiederholt.

12 Grm. phosphorsaures Natron, mit 10 Grm. essigsaurem Natron gelöst, wurden mit einer Lösung von 9 Grm. Eisenchlorid versetzt. Die Flüssigkeiten wurden zu 500 CC. verdünnt und dann auf ein Filtrum gebracht. Die durchgelaufene stark saure Flüssigkeit war farblos, und gab mit Eisenchlorid noch einen schwachen Niederschlag von weissem phosphorsauren Eisenoxys, was einen geringen Ueberschuss des phosphorsauren Natrons anzeigt. Von dem Filtrat wurden zweimal 100 CC. mit Lackmus und Normalnatron acidimetrisch gemessen und jedesmal 7,7 CC. verbraucht. Dies giebt für die ganze Menge 38,5 CC. Normalnatron. Nach der Formel mussten 33,3 CC. verbraucht werden. Erwägen wir, dass der ganze Niederschlag des phosphorsauren Eisenoxys ebenfalls in der 500 CC.-Flasche enthalten war, die Messung aber von 100 CC. klarer Flüssigkeit auf 500 CC. klarer Flüssigkeit berechnet wurde, so erklärt sich der Ueberschuss leicht und es würde eher dagegen sprechen, wenn wir nur die berechnete Zahl gefunden hätten.

Aus diesen Versuchen geht mit grosser Sicherheit hervor, dass die normale Zersetzung zwischen phosphorsaurem Natron und Eisenchlorid zu gleichen Atomen vor sich geht, dass die Natur des Niederschlags $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{PO}_5$ sein muss, und dass sich 1 Atom Salzsäure in Freiheit befindet. Die von Gmelin angenommene Zersetzungsformel wird damit als nicht begründet erscheinen.

Gegen die von Raewsky als constant angenommene Zusammensetzung des phosphorsauren Eisenoxys als $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{PO}_5$ wurden schon im Jahresbericht von Liebig und Kopp (1847 — 1848, Seite 946) Zweifel erhoben. Way und Ogston (ebendasselbst für 1849, S. 571) glaubten zu finden, dass das phosphorsaure Eisenoxys, welches aus einer überschüssiges essigsaures Eisenoxys enthaltenden Flüssigkeit gefällt worden, je nach der relativen Menge der wirkenden Stoffe wechselnd zusammengesetzt sei, und sie glauben, dass dieser Umstand die Methode von Raewsky ganz unbrauchbar mache. Fresenius und Will *)

*) Annalen der Chemie und Pharm. 50, 379.

glaubten zu finden, dass der aus einer viel überschüssigen Phosphorsäure mit wenig Eisenlösung und essigsauerm Alkali hervorgebrachte Niederschlag der Formel $2 \text{Fe}_2 \text{O}_3 + 3 \text{PO}_5$ entspreche, also nach obiger Formel I. entstanden sei. Wittstein erhielt das neutrale Salz $\text{Fe}_2 \text{O}_3 + \text{PO}_5$, wenn er Phosphorsäure mit essigsauerm Eisenoxyd eben ausfällte, dagegen $4 \text{Fe}_2 \text{O}_3 + 3 \text{PO}_5$, wenn essigsaueres Eisenoxyd vorwalte.

Es wird sich im Verlauf der Untersuchung herausstellen, dass mehrere dieser Einwendungen begründet sind. Um hier das Resultat der Analysen sogleich an eine Formel anlegen zu können, wollen wir die Zusammensetzung der zur Frage kommenden phosphorsauren Eisenoxydverbindungen voranstellen.

I. Nach Gmelin, Fresenius und Will:

$2 \text{Fe}_2 \text{O}_3 + 3 \text{PO}_5 = 374,08$	
Phosphorsäure . .	57,22
Eisenoxyd	42,78
	100,00

II. Nach Raewsky, Liebig:

$\text{Fe}_2 \text{O}_3 + \text{PO}_5 = 151,36$	
Phosphorsäure . .	47,16
Eisenoxyd	52,84
	100,00

III. Nach Wittstein:

$4 \text{Fe}_2 \text{O}_3 + 3 \text{PO}_5 = 534,08$	
Phosphorsäure . .	40
Eisenoxyd	60

Die Analyse des stark geglühten phosphorsauren Eisenoxyds ist sehr leicht und sicher. Man löst die abgewogene, nach dem Glühen fast gar nicht hygroskopische Verbindung in einem Probirröhrchen, welches schief in einen Retortenhalter geklemmt ist, in reiner Salzsäure auf. Dies geschieht durch Erhitzen bis zum Kochen in wenigen Minuten. Die klare Auflösung sieht wie Eisenchlorid aus. Man reducirt darauf durch hineingeworfene Zinkstückchen. Durch die schiefe Lage der Röhre entsteht ein lebhaftes Kreisen der Flüssigkeit, indem die Wasserstoffblasen an der oberen Wand aufsteigen und Flüssigkeit an der unteren Wand der Röhre dem Zink zuströmt. In 5 bis 10 Minuten ist vollständige Entfärbung und Reduction eingetreten, worauf man mit Wasser verdünnt und mit Chamäleon ausmisst. Man bestimmt dadurch den Eisengehalt der Verbindung mit der grössten Schärfe in sehr kurzer Zeit.

Die Analysen des phosphorsauren Eisenoxyds konnten in drei verschiedenen Weisen vorgenommen werden.

Erstlich: indem man eine bestimmte Menge phosphorsaures Natron vollständig mit Eisenchlorid und essigsauerm Natron fällte und den Ei-

sengehalt in dem ausgewaschenen, wieder gelösten und reducirten Körper bestimmte;

Zweitens: indem man eine bestimmte Menge Eisendraht zu Oxyd löste, mit phosphorsaurem Natron ausfällte und das Gewicht des geglüh-ten Niederschlags bestimmte;

Drittens: indem man die beliebig erzeugte Verbindung vollkom-men trocknete, ausglühte und nun den Eisengehalt allein bestimmte.

1 Grm. phosphorsaures Natron wurde ohne weiteren Zusatz von Essigsäure in der erwähnten Art gefällt, so dass ein Ueberschuss von Eisen in der Flüssigkeit war. Man erkennt dies durch eine Reaction mit Rhodankalium oder Blutlaugensalz, direct aber aus dem Ansehen, indem sowohl die Flüssigkeit eine vom essigsauren Eisenoxyd herrüh-rende rothe Färbung zeigt, als auch der Niederschlag tief gelb gefärbt erscheint. Dieses Ansehen der mit überschüssigem Eisenchlorid gefällten Verbindung ist so abweichend von der mit Ueberschuss von phosphor-saurem Natron gefällten, dass man daraus schon mit grosser Sicherheit auf eine verschiedene Zusammensetzung schliessen kann. Der obige Niederschlag wurde mit destillirtem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat mit Rhodankalium und Salzsäure keine Reaction mehr zeigte, er wurde dann auf dem Filtrum mit warmer Salzsäure gelöst, ausgewaschen, mit Zink reducirt und gemessen. Es wurden 16,7 CC. Chamäleon verbraucht (78 CC. = 1 Grm. Eisen). Da ein Atomgewicht phosphorsaures Natron (358,36) ein Atom Phosphorsäure (71,36) ent-hält, so enthält 1 Grm. des Salzes 0,1991 Grm. Phosphorsäure.

Die verwandten 16,7 CC. Chamäleon entsprechen nach dem ange-führten Titre 0,2141 Grm. Eisen = 0,3058 Grm. Eisenoxyd. Es waren also 0,1991 Grm. Phosphorsäure mit 0,3058 Grm. Eisenoxyd zu 0,5049 Grm. phosphorsaurem Eisenoxyd verbunden. Es besteht demnach das so gefällte Salz aus

39,44 Phosphorsäure,
60,56 Eisenoxyd
100,00

Diese Zusammensetzung stimmt sehr nahe mit der von Wittstein unter Nr. III. angegebenen Formel $4\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{PO}_5$. Es hängt je-doch die Zusammensetzung des Niederschlags nicht allein von dem Vorwalten eines Bestandtheils ab, sondern auch ganz wesentlich von der Menge der vorwaltenden Essigsäure. Ehe ich dies Verhältniss ge-funden hatte, wurde ich durch die unter verschiedenen Umständen er-haltenen Niederschläge in Verzweiflung gesetzt, weil sie die mannigfal-tigsten nach Formeln gar nicht construirbaren Zusammensetzungen zeigten.

Zersetzt man phosphorsaures Natron, essigsaures Natron und neu-trales Eisenchlorid, so ist die frei werdende Essigsäure nicht hinreichend, das Niederschlagen von Eisenoxyd auf den bereits gebildeten neutralen

Niederschlag zu verhindern. Man erhält bei immer steigenden Mengen von Eisenchlorid zuletzt ziegelrothe Niederschläge und im Filtrat ist kein Eisenoxyd nachzuweisen. Ich finde diesen Umstand nirgendwo mit derjenigen Bedeutung hervorgehoben, die er verdient, da es die einzige Bedingung ist, welche einen constanten Niederschlag sichert. Um diesen Einfluss ganz sicher zu stellen, wurden nochmals 2 Grm. phosphorsaures Natron ohne Essigsäurezusatz mit noch mehr Eisenchlorid gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag erforderte, gehörig reducirt, 37 CC. Chamäleon (77,6 CC. = 1 Grm. Eisen). Diese entsprechen 0,476 Grm. Eisen = 0,68 Grm. Eisenoxyd, verbunden mit 0,3982 Grm. Phosphorsäure zu 1,0782 Grm. phosphorsauem Eisenoxyd. Dies entspricht

37 Procent Phosphorsäure,	
63 „ Eisenoxyd	
100	

Es war also hier das Eisenoxyd noch einmal gestiegen. Ein eben so bereiteter Niederschlag geglüht, gewogen, reducirt und mit Chamäleon gemessen, gab 41,37 Procent Phosphorsäure und 58,63 Procent Eisenoxyd.

Es wurden nun ferner 30 CC. Zehend-Normal-phosphorsaure Natronlösung (35,836 Grm. auf das Litre) mit starkem Zusatz von Essigsäure, essigsaurem Natron, durch Eisenchlorid gefällt, bis die überstehende Flüssigkeit deutlich auf Eisenchlorid reagierte. Der gewaschene Niederschlag wurde reducirt und mit Chamäleon gemessen. Es wurden 29,4 CC. Chamäleon (Titre: 44,5 CC. = $\frac{1}{4}$ Grm. Eisen) verbraucht. Diese entsprechen 0,16517 Grm. Eisen = 0,23595 Grm. Eisenoxyd.

Die phosphorsaure Natronlösung enthält im CC. $\frac{1}{10000}$ Atom Phosphorsäure, also in 30 CC. 0,21408 Grm. Phosphorsäure. Diese waren mit dem Eisenoxyd zu 0,45003 Grm. phosphorsauem Eisenoxyd verbunden. Dies giebt die Zusammensetzung:

47,57 Procent Phosphorsäure,	
52,43 „ Eisenoxyd,	
100,00	

und dies stimmt sehr gut mit der Formel Nr. II.

Es wurde nun auch ein ebenso bereiteter Niederschlag getrocknet und geglüht, und 0,5 Grm. davon in Salzsäure gelöst, reducirt und mit Chamäleon gemessen. Es wurden 32,4 CC. (vom letzten Titre) verbraucht. Diese entsprechen 0,182 Grm. Eisen = 0,26 Grm. Eisenoxyd. Auf 0,5 Grm. berechnet, giebt dies die Zusammensetzung:

48 Procent Phosphorsäure,	
52 „ Eisenoxyd,	
100,00	

Demnach stimmt auch das geglühte Salz mit der Voraussetzung

der Formel II. Zu dieser Formel kommen 2 At. Eisen auf 1 At. Phosphorsäure, und da das metallische Eisen direct durch Chamäleon-gefunden wird, so ist 56 Eisen = 71,36 Phosphorsäure. Man muss also das metallische Eisen mit $\frac{71,36}{56}$, d. h. mit 1,273 multipliciren, um Phosphorsäure zu erhalten.

Es blieb nun noch übrig, die Zusammensetzung des mit Ueberschuss von Phosphorsäure gefällten phosphorsauren Eisenoxyds zu untersuchen.

1 Grm. Eisendraht wurde, in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydirt, mit essigsaurem Natron versetzt und mit 12 Grm. phosphorsaurem Natron ausgefällt. Da eigentlich nur 6 Grm. dieses Salzes zur Fällung nöthig waren, so war ein grosser Ueberschuss des Fällungsmittels vorhanden. Der Niederschlag wurde gut ausgewaschen, getrocknet, das Filtrum möglichst vom Niederschlag befreit, in einer besonderen Operation verbrannt und die Hauptmasse des Niederschlags allein gegliiht, noch einmal mit Salpetersäure befeuchtet und wiederum gegliiht. Der ganze Niederschlag wog 3,015 Grm., da darin das Eisenoxyd von 1 Grm. Eisen = 1,428 Grm. Eisenoxyd enthalten war, so bleibt für die Phosphorsäure 1,587 Grm. und dies giebt die Zusammensetzung von

52,63 Phosphorsäure

47,37 Eisenoxyd.

Von diesem Niederschlag wurde zweimal 0,5 Grm. abgewogen, in Salzsäure gelöst, mit Zink reducirt und mit Chamäleon gemessen. Es wurden jedesmal 13 CC. Chamäleon (Titre: 1 Grm. Eisen = 78,4 CC.) verbraucht. Diese entsprechen 0,1658 Grm. Eisen = 0,237 Grm. Eisenoxyd, und es giebt dies die Zusammensetzung

52,6 Procent Phosphorsäure

47,4 „ Eisenoxyd,

welches mit den eben gefundenen Zahlen, die auf indirectem Wege erhalten wurden, ganz gut stimmt. Dividirt man diese Zahlen durch ihre Atomgewichte, so erhält man als Quotienten für das Eisenoxyd 0,593 und für die Phosphorsäure 0,737, welche sich sehr nahe verhalten wie 4:5. Es wäre demnach die Formel dieses Salzes IV. $4\text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{P O}_5$ und ihre Zusammensetzung

52,71 Procent Phosphorsäure

47,29 „ Eisenoxyd.

Bei einer Wiederholung dieses Versuches wurden von 1 Grm. metallischem Eisen 3,035 Grm. gegliihtes phosphorsaures Eisenoxyd erhalten. Zieht man davon 1,428 Grm. Eisenoxyd ab, so bleibt 1,607 Grm. Phosphorsäure. Dies giebt eine Zusammensetzung von

52,95 Procent Phosphorsäure

47,05 „ Eisenoxyd

100,00

welches ebenfalls mit obigen Versuchen übereinstimmt.

Fresenius und Will*) geben an, dass der Niederschlag, welcher durch essigsaures Ammoniak in einer viel Phosphorsäure enthaltenden Flüssigkeit durch wenig Eisenoxydsalz erzeugt werde, nach Formel I. zusammengesetzt und anderthalb phosphorsaures Eisenoxyd sei. Es ist dies die einzige Stelle, wo die Existenz dieses Salzes behauptet wird. Es ist mir nicht gelungen, diesen Niederschlag zu erhalten, obgleich im vorigen Versuche die zur Fällung angewandte Phosphorsäure das Doppelte von der nöthigen Menge betrug, die Bedingungen der Bildung also gegeben waren. Ich muss deshalb an der Existenz dieser Verbindung zweifeln, wobei ich mich noch auf die angeführte Erscheinung stütze, dass wenn man neutrales Eisenchlorid mit phosphorsauerm Natron fällt, die Flüssigkeit unter allen Umständen stark sauer wird, was sie bei Bildung von anderthalb phosphorsauerm Eisenoxyd absolut nicht werden könnte, indem sich alsdann die Säure in dem Niederschlag befinden müsste. Eben so auffallend war es mir, dass ich bei diesem Versuche die neutrale Verbindung nicht erhielt, sondern eine etwas mehr Phosphorsäure enthaltende. Ich prüfte demnach das geglühte Salz noch einmal auf einen Rückhalt von phosphorsauerm Natron, indem ich das Pulver mit destillirtem Wasser auskochte. Das abfiltrirte Wasser gab zwar mit salpetersauerm Bleioxyd eine leichte Trübung, allein das getrocknete Pulver, in bekannter Art mit Chamäleon geprüft, zeigte genau denselben Gehalt an Eisen, wie vor dem Auswaschen, und ich muss deshalb die gefundene Zusammensetzung festhalten. Man ersieht aus allen That- sachen, dass die ungemeine Beweglichkeit der Phosphorsäure in ihren Verbindungen mit Eisenoxyd der genauen Bestimmung derselben ein grosses Hinderniss entgegengesetzt. Diese Niederschläge sind so schleimig und mit Wasser durchdrungen, und lassen auf dem besten Filtrirpapier das Wasser so langsam ablaufen, dass diese Arbeiten zu den langwierigsten gehören. Ich will nur noch bemerken, dass bei den Fällungen mit überschüssigem Eisenchlorid in dem Filtrat keine Phosphorsäure durch salpetersaures Bleioxyd und bei den Fällungen mit überschüssiger Phosphorsäure in dem Filtrat kein Eisen mit Schwefelammonium nachgewiesen werden konnte. Man kann deshalb die Niederschläge getrost sehr lange auswaschen.

Kommen wir nun auf die praktische Seite des Verfahrens zurück, so ergibt sich, dass die Phosphorsäurebestimmung unseren Ansprüchen an die Genauigkeit und Leichtigkeit der Titrirmethode bis jetzt nicht entspricht.

Es würde sich nun das dazu anwendbare Verfahren folgendermaassen gestalten:

1) Man löst die phosphorsaure Verbindung in Wasser, wenn sie darin löslich ist, sonst in Salzsäure, und versetzt mit einem Ueberschuss von essigsaurem Natron und freier Essigsäure. Nun fällt man mit trop-

*) Annalen der Chemie und Pharm. 50, 379.

fenweise zugesetztem Eisenchlorid, bis die Flüssigkeit einen Gehalt an gelöstem Eisenchlorid zeigt. Man bringt sie dann auf das Filtrum und prüft, ob die durchlaufende Flüssigkeit Eisenoxyd gelöst enthalte, durch Rhodankalium mit einigen Tropfen Salzsäure. Entsteht eine rothe Farbe, so ist der Bedingung genügt. Auch kann man, um sicher zu gehen, einige Tropfen Eisenchloridlösung zusetzen und beobachten, ob noch eine Trübung oder Fällung von phosphorsaurem Eisenoxyd stattfindet. Ist dies nicht mehr der Fall und färbt sich die Flüssigkeit nur tiefer roth von dem gebildeten essigsäuren Eisenoxyd, so ist ebenfalls der Bedingung genügt. Im anderen Falle müsste man noch mehr Eisenchlorid zufügen und das Durchgelaufene wieder auf das Filtrum bringen. Man süsst nun mit heissem destillirtem Wasser und etwas Essigsäure vollständig aus, bis im Filtrat durch Rhodankalium und Salzsäure keine rothe Färbung mehr entsteht. Man trocknet den Niederschlag mit dem Filtrum, glüht ihn, befeuchtet ihn mit Salpetersäure glüht wieder und bestimmt sein Gewicht. Nun löst man den ganzen Niederschlag in reiner Salzsäure auf, die letzten kleinen Mengen im Platintiegel selbst, reducirt mit Zink und bestimmt den Eisengehalt durch Chamäleon. Dieser zu Oxyd berechnet und vom ganzen Gewichte abgezogen, giebt die Phosphorsäure. Diese Methode ist entschieden keine Abkürzung gegen die Gewichtsmethode, allein sie giebt eine grössere Genauigkeit. Die Gewichtsmethode nimmt den gewogenen Niederschlag zu einer bestimmten Zusammensetzung an, welche er nach unseren obigen Untersuchungen nicht immer hat. Die Bestimmung des Eisens im Niederschlag giebt also nur diejenige Gewissheit, welche die Gewichtsmethode bei diesem so leicht wechselnden Körper nicht giebt. Fresenius und Will haben an der angeführten Stelle das Eisen durch bekannte analytische Operation als Oxyd ausgeschieden und bestimmt, und hiergegen bietet die Titrimethode grossen Gewinn an Zeit und Mühe mit grosser Sicherheit dar.

2) Nach Raewsky: man fällt und wäscht aus wie in Nr. 1, dann löst man den Niederschlag, ohne ihn zu trocknen oder zu waschen, auf dem Filtrum mit Salzsäure auf, spült allen Eisengehalt von Filtrum weg, reducirt die eisenoxxydhaltige Flüssigkeit mit Zink und bestimmt den Gehalt an Eisen mit Chamäleon. Zur Berechnung wird der Factor 1,273 für metallisches Eisen, oder 0,182 für das schwefelsaure Eisenoxxydul-Ammoniak benutzt.

3) Nach Liebig *). Derselbe geht von der Zersetzung der Formel II. aus und nimmt den Niederschlag zu $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{P O}_5$ vor. Obgleich die Phosphorsäurebestimmung von Liebig nicht mit Chamäleon beendigt wird, so muss sie doch wohl an dieser Stelle beschrieben werden, weil sie mit der von Raewsky in so nahem Zusammenhange steht.

Die phosphorsaure Verbindung wird, nach Liebig, ebenfalls in Lösung gebracht, nöthigenfalls mit etwas Salzsäure, dann mit essigsau-

*) Annalen der Chemie und Pharm. 78, 150.

rem Natron und viel Essigsäure versetzt, und nun eine titrirte Lösung von Eisenchlorid tropfenweise so lange zugegeben, bis die Flüssigkeit mit Ferrocyankalium einen Gehalt an freiem gelöstem Eisenoxyd anzeigt. Um das letztere zu erkennen, legt man ein mit Ferrocyankalium getränktes Papier auf einen Porzellanteller und drückt mit einem Glasstabe, an welchem ein Tropfen der Flüssigkeit hängt, ein doppeltes Filtrirpapier dagegen. Enthält die Flüssigkeit bereits überschüssig zugesetzte Eisenoxydlösung, so tritt innerhalb drei bis vier Secunden eine blaue Färbung des unterliegenden Papiers ein. Es ist nicht zu verkennen, dass diese Methode alle Schwierigkeiten der Betupfungsmethoden hat, und sie sind hier durch den Mangel einer anderen und besseren Methode entschuldigt. Auch wird zugegeben werden müssen, dass, da die Reaction nur mit einem Tropfen der Flüssigkeit gemacht wird, und hier eine sichtbare Erscheinung hervortreten muss, in der ganzen Flüssigkeit schon ein namhafter Ueberschuss des Fällungsmittels vorhanden sein könne. Ich habe vergeblich gesucht, die Operation durch eine in der Flüssigkeit selbst wahrnehmbare Erscheinung zu beenden. Rhodankalium versagte mir vollkommen den Dienst. Die beim ersten Hineinfallen des Tropfens erscheinende rothe Färbung verschwindet spurlos durch Umschütteln. Rhodankalium giebt bei Gegenwart von essigsaurem Salze gar nicht die rothe Farbe. Tannin färbt auch das phosphorsaure Eisenoxyd schwarz.

Setzt man zu einer Lösung von phosphorsaurem Natron mit essigsaurem Natron und Essigsäure Eisenchlorid, so entsteht im ersten Augenblick kein Niederschlag, oder der eben gebildete löst sich sogleich wieder auf. Erst nach einem ferneren Zusatze entsteht ein bleibender Niederschlag.

Man darf also die Probe nicht zu rasch nehmen, sondern muss die Substanzen einige Zeit gemischt lassen. Es ist mir nicht gelungen, auf diesem Wege gleichbleibende und dem Phosphorsäuregehalt entsprechende Zahlen zu erhalten.

Die Eisenflüssigkeit lässt Liebig in der Art bereiten, dass 15,556 Grm. metallisches Eisen in Salzsäure gelöst und während des Erhitzens mit tropfenweise zugesetzter Salpetersäure oxydirt wurden. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne abgedampft und dann zu 2 Litre gelöst. 1 CC. ist = 10 Milligrammen Phosphorsäure. Ich bereite sie in der Art, dass ich $\frac{1}{10}$ Atom oder 27,038 Grm. krystallisirtes Eisenchlorid zu 1 Litre verdünne. 1 CC. ist = $\frac{1}{10000}$ Atom oder 0,007136 Grm. Phosphorsäure.