

## XLII. Phosphor.

Bestimmung der Phosphorsäure. — Die Phosphorsäure kann auf eine ähnliche Weise, wie die Arseniksäure, quantitativ bestimmt werden, wenn sie in einer Flüssigkeit aufgelöst ist, die, außer Phosphorsäure, nur Salpetersäure enthält. Man setzt zu der Auflösung eine genau gewogene Menge reinen, frisch geglühten Bleioxyds, dampft sie darauf bis zur Trocknifs ab, und glüht den Rückstand in einer kleinen tarirten Platinschale. Die Menge der trockenen Phosphorsäure findet man dann, wenn man das Gewicht des hinzugesetzten Bleioxyds von dem der geglühten Masse abzieht. — Die Bestimmung der Phosphorsäure erfordert ebenfalls, dafs in der Auflösung keine Säure enthalten ist, die mit dem Bleioxyd ein Salz bildet, welches durch Glühen nicht in reines Bleioxyd verwandelt wird.

Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure kann auch noch vermittelt metallischen Eisens auf die Weise geschehen, wie die der Arseniksäure nach Berthier's Methode, welche S. 265. ausführlich beschrieben ist. Diese Methode hat den Vortheil, dafs sie in mehreren Fällen angewandt werden kann, in welchen die Bestimmung der Phosphorsäure vermittelt Bleioxyd nicht möglich ist; denn die Flüssigkeit kann, bei Anwendung der Methode von Berthier, nicht blofs Salpetersäure, sondern auch Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und selbst auch feuerbeständige Alkalien enthalten. Da die Phosphorsäure nicht wie die Arseniksäure vermittelt Schwefelwasserstoffgas quantitativ bestimmt werden kann, so kann die Methode von Berthier mehr Anwendung finden bei der Bestimmung der Phosphorsäure, als bei der der Arseniksäure. Für zwei Theile Phosphorsäure, die man in der Flüssigkeit vermuthet, kann man etwas weniger als einen Theil matallisches Eisen anwenden. Wie bei der Bestimmung

der Arseniksäure, so ist auch bei der der Phosphorsäure ein Ueberschufs von Eisenoxyd nicht nachtheilig, sondern vortheilhaft. Wird zu wenig von der Eisenoxydauflösung zur Flüssigkeit gesetzt, so dafs nicht basisch phosphorsaures Eisenoxyd entstehen kann, so wird durch Ammoniak phosphorsaures Eisenoxyd aufgelöst.

Ist die Phosphorsäure in einer sauren Auflösung enthalten, so kann sie, weder wenn sie ohne Basen, noch weniger wenn sie mit Erden und Metalloxyden darin enthalten ist, als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde auf die Weise bei quantitativen Analysen bestimmt werden, dafs man zu der Auflösung, nachdem man sie mit Ammoniak übersättigt hat, eine Auflösung von schwefelsaurer Talkerde setzt, welche vorher mit so viel von einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak versetzt worden ist, dafs Ammoniak in ihr keinen Niederschlag hervorbringt. Es fällt dann zwar bei Gegenwart von Phosphorsäure phosphorsaure Ammoniak-Talkerde nieder, welche aber nur bei einem Ueberschusse von phosphorsauren Salzen unlöslich ist, und die daher bei einem Ueberschufs des Talkerdesalzes sich nicht vollständig ausscheidet. So zweckmäfsig daher die Methode ist, durch die Auflösung eines phosphorsauren Alkali's bei einem Zusatz von Ammoniak die Talkerde quantitativ zu bestimmen (S. 28.), so darf umgekehrt ein Talkerdesalz zur Bestimmung der Phosphorsäure nicht angewandt werden; denn die Resultate, welche man dadurch erhält, entfernen sich sehr von der Wahrheit. Dafs indessen ein Talkerdesalz sich gut dazu eignet, bei qualitativen Untersuchungen die Gegenwart der Phosphorsäure zu entdecken, besonders in Fällen, wenn zugleich noch Schwefelsäure vorhanden ist, ist schon im ersten Theile dieses Werkes angeführt worden.

Die Trennung der Phosphorsäure von andern Substanzen ist manchmal mit den gröfsten Schwierigkeiten verbunden. Am genauesten findet man bei der Untersu-

chung phosphorsaurer Verbindungen die Menge der Phosphorsäure dadurch, daß man in einer gewogenen Menge der Verbindung nur die Menge der Basen, oder der mit der Phosphorsäure verbundenen Substanzen bestimmt, und den Verlust als den Gehalt an Phosphorsäure ansieht.

Bestimmung der phosphorichten und der unterphosphorichten Säure. — Auf eine ähnliche Weise, wie die Phosphorsäure, kann die phosphorichte und unterphosphorichte Säure in einer Flüssigkeit quantitativ bestimmt werden. Man setzt zu der Auflösung eine gewogene Menge Bleioxyd, und zugleich auch so viel Salpetersäure, als erforderlich ist, um die phosphorichte oder die unterphosphorichte Säure höher zu oxydiren. Wenn man darauf das Ganze durch Abdampfen bis zu einem sehr geringen Volumen gebracht hat, spült man es in einen kleinen gewogenen Platintiegel, und dampft es in diesem bis zur Trocknifs ab; die trockne Masse glüht man dann, und bestimmt das Gewicht derselben. Der Rückstand besteht aus Phosphorsäure und Bleioxyd. Zieht man vom Gewichte desselben das des angewandten Bleioxyds ab, so erfährt man die darin befindliche Menge Phosphorsäure. Aus dem Gewichte der Phosphorsäure berechnet man dann die Menge der phosphorichten oder unterphosphorichten Säure.

Die phosphorichte oder die unterphosphorichte Säure wird vorzüglich erst durch das gebildete salpetersaure Bleioxyd beim Glühen des Rückstandes vollständig oxydirt. Beim Glühen muß man vorsichtig sein, da die Masse sich dabei aufbläht, wodurch leicht ein Verlust verursacht wird. Auch wenn man eine zu große Menge Bleioxyd angewandt hat, kann beim unvorsichtigen Erhitzen ein Verlust entstehen, weil sich dann zu viel salpetersaures Bleioxyd gebildet hat, welches, ehe es zersetzt wird, stark decrepitiert.

Die phosphorichte und die unterphosphorichte Säure lassen sich erst in einer sehr concentrirten Auflösung beim

Erhitzen durch Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydiren. Will man daher jene Säuren nach der Methode von Berthier, mittelst metallischen Eisens, quantitativ bestimmen, so muß nach dem Zusatze von Salpetersäure die Flüssigkeit bis zu einem sehr geringen Volum abgedampft werden. Es kann indessen dann durch's Erhitzen leicht etwas gebildete Phosphorsäure verflüchtigt werden. Dies geschieht nicht, wenn zu der Flüssigkeit außer Salpetersäure noch salpetersaures Kali hinzugefügt, das Ganze abgedampft und erhitzt worden ist. Man kann dann die oxydirte Masse in Wasser auflösen, sie mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure übersättigen, und die gebildete Phosphorsäure mittelst Eisens bestimmen.

Es ist anzurathen, bei der Bestimmung der phosphorichten oder unterphosphorichten Säure diese Methode nur anzuwenden, wenn in der Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure oder Alkalien enthalten sind, in welchen Fällen die Methode, mittelst Bleioxyds jene Säuren zu bestimmen, nicht anwendbar ist. Letztere Methode verdient übrigens bei der Abwesenheit jener Stoffe den Vorzug.

**Trennung der Phosphorsäure von der Schwefelsäure.** — Von der Schwefelsäure trennt man die Phosphorsäure sehr genau durch die Auflösung eines Baryterdesalzes, welche, im Ueberschufs hinzugesetzt, aus einer sauren Auflösung nur schwefelsaure Baryterde fällt, während phosphorsaure Baryterde aufgelöst bleibt. Aus dem Gewicht der schwefelsauren Baryterde berechnet man die darin befindliche Menge der Schwefelsäure. Man kann nun zwar in der abfiltrirten Flüssigkeit den Gehalt an Phosphorsäure auf die Weise finden, daß man die Auflösung mit Ammoniak sättigt, wodurch phosphorsaure Baryterde gefällt wird, doch erhält man so kein sehr genaues Resultat. Die phosphorsaure Baryterde wird durch Uebersättigung mit Ammoniak nicht vollständig gefällt; es bleibt davon um so viel mehr aufgelöst, je saurer die Flüssig-

keit war, da dann eine grössere Menge von Ammoniak-  
salz gebildet wird, welches etwas phosphorsaure Baryt-  
erde auflöst. Die Menge der nicht gefällten phosphor-  
saurer Baryterde ist besonders dann nicht unbedeutend,  
wenn freie Chlorwasserstoffsäure in der Auflösung war.  
Die phosphorsaure Baryterde ist in einer Auflösung von  
Chlorwasserstoff-Ammoniak so auflöslich, daß eine Auf-  
lösung von Chlorbaryum, zu einer Auflösung von Phos-  
phorsäure, die zugleich eine sehr große Menge Chlor-  
wasserstoffsäure enthält, gesetzt und mit Ammoniak über-  
sättigt, oft gar keinen Niederschlag von phosphorsaurer  
Baryterde giebt. Die quantitative Bestimmung der Phos-  
phorsäure in der Flüssigkeit nach Abscheidung der Schwe-  
felsäure kann dann am besten vermittelt Eisens, nach der  
Methode von Berthier, geschehen, nachdem man aber  
vorher den Ueberschuß des hinzugesetzten Baryterdesal-  
zes vermittelt verdünnter Schwefelsäure aus der Auflö-  
sung entfernt hat.

Trennung der Phosphorsäure von den Säuren des Arseniks und des Selens, so wie vom Telluroxyd. — Die Trennung der Phosphorsäure von den Säuren des Arseniks geschieht sehr gut durch Schwefelwasserstoffgas, welches, durch die saure Auflösung geleitet, nur die Säuren des Arseniks als Schwefelarsenik fällt, während die Phosphorsäure nicht dadurch verändert wird. Man bestimmt dann aus dem Gewicht des erhaltenen Schwefelarseniks die Menge der arsenichten Säure oder der Arseniksäure auf die Weise, wie es oben, S. 261., angegeben worden ist. Will man in der vom Schwefelarsenik abfiltrirten Flüssigkeit die Menge der Phosphorsäure bestimmen, so könnte dies durch Bleioxyd nach der oben angegebenen Methode geschehen. Es versteht sich indessen, daß in der Auflösung nur Salpetersäure, und keine solche Säuren zugegen sein dürfen, die mit dem Bleioxyd feuerbeständige Salze bilden; auch muß jede Spur von Schwefelwasserstoff vorher auf's sorgfältigste

aus der Flüssigkeit entfernt werden. Besser indessen, als durch Bleioxyd, geschieht in diesen Fällen die Bestimmung der Phosphorsäure mittelst metallischen Eisens; weil durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Salpetersäure etwas Schwefelsäure entsteht, durch deren Gegenwart die Bestimmung der Phosphorsäure durch Bleioxyd unsicher wird.

Auf dieselbe Weise, wie von den Säuren des Arsenniks, könnte die Phosphorsäure vom Telluroxyd und von der selenichten Säure getrennt werden, wenn diese mit Phosphorsäure zusammen in Verbindungen vorkommen sollten, doch würden sie sich wohl noch besser durch Behandlung mit schweflichter Säure abscheiden lassen. Von der Selensäure kann die Phosphorsäure auf dieselbe Weise wie von der Schwefelsäure, mittelst einer Auflösung eines Baryterdesalzes, wozu man salpetersaure Baryterde wählen muß, getrennt werden. Ist aber Chlorwasserstoffsäure zu der Auflösung gesetzt worden, so muß durch's Erhitzen mit einem Ueberschuß dieser Säure die Selensäure zu selenichter Säure reducirt, und diese durch schweflichte Säure gefällt werden.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Antimons, des Zinnes, des Goldes, des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Ist Phosphorsäure mit diesen Oxyden verbunden, so löst man eine abgewogene Menge der Verbindung in einer Säure auf, wozu man in den meisten Fällen, nur nicht wenn Bleioxyd oder Silberoxyd zugegen sind, am besten Chlorwasserstoffsäure nimmt; die Auflösung verdünnt man dann mit Wasser, und fällt das Oxyd durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Das erhaltene Schwefelmetall behandelt man auf die Weise, wie es früher angegeben ist, und bestimmt die Menge des Oxyds. Der Gehalt an Phosphorsäure ergibt sich dann am besten aus dem Verlust; sonst kann derselbe auch nach vollständiger Entfer-

nung jeder Spur von Schwefelwasserstoff mittelst Eisens bestimmt werden.

Wenn Phosphorsäure mit Silberoxyd oder Bleioxyd verbunden ist, so kann man auf eine andere Weise verfahren. Man löst dann die Verbindung nur in Salpetersäure auf, und fällt aus der Auflösung, wenn Silberoxyd mit Phosphorsäure verbunden ist, das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure. Aus dem erhaltenen Chlorsilber berechnet man die Menge des Silberoxyds, woraus sich dann die der Phosphorsäure ergibt, wenn man dieselbe nicht noch mittelst Eisens bestimmen will.

Ist in der salpetersauren Auflösung Bleioxyd, so fällt man dies durch Schwefelsäure, und setzt zu der Auflösung Alkohol; es scheidet sich dann das schwefelsaure Bleioxyd vollständig aus, da es in einer spirituösen Auflösung ganz unauflöslich ist. Man süßt dasselbe mit Weingeist aus. Aus dem Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Bleioxyds berechnet man die Menge des Bleioxyds, woraus sich die der Phosphorsäure durch den Verlust ergibt.

Trennung der Phosphorsäure von der Arseniksäure und den genannten Oxyden. — Besteht eine zu untersuchende Substanz aus Phosphorsäure, aus Arseniksäure und einem der genannten Metalloxyde, die sich aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas vollständig fällen lassen, — Verbindungen, die in der Natur vorkommen, und in welchen sich die Phosphorsäure und die Arseniksäure, da sie isomorph sind, in den verschiedenartigsten Verhältnissen vertauschen können, — so kann die Analyse nach zwei verschiedenen Methoden geschehen. Die Verbindung wird durch eine Säure aufgelöst, wozu sich in den meisten Fällen Chlorwasserstoffsäure, in einigen Fällen Salpetersäure am besten eignet. Nach der einen Methode verdünnt man die Auflösung mit einer hinreichenden Menge Wasser, und fällt durch Schwefelwasserstoffgas das Metalloxyd und die

Arseniksäure als Schwefelmetalle. Das Schwefelarsenik und das Schwefelmetall trennt man darauf von einander, und bestimmt daraus den Gehalt an Arseniksäure und an Metalloxyd. Nach der anderen Methode übersättigt man die saure Auflösung mit Ammoniak, und setzt eine hinreichende Menge Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, um bloß das Metalloxyd als Schwefelmetall niederzuschlagen; aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit fällt man dann durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure das Schwefelarsenik. In diesem Falle dürfen die Oxyde des Antimons und des Zinnes nicht in der Substanz enthalten sein, weil sich die Schwefelverbindungen beider Metalle, wie das Schwefelarsenik, in einem Ueberschuß des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks auflösen. Da schon früher an den gehörigen Orten alle Vorsichtsmaassregeln angegeben sind, die bei Untersuchungen dieser Art nicht versäumt werden dürfen, so kann die Beschreibung derselben hier übergangen werden. Wenn man nun die Menge der Arseniksäure und die des Metalloxyds gefunden hat, berechnet man die Menge der Phosphorsäure, welche weder durch Schwefelwasserstoffgas, noch durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak verändert wird, aus dem Verluste. — Besteht eine zu untersuchende Verbindung aus Phosphorsäure, aus arsenichter Säure und einem der genannten Metalloxyde, so ist der Gang der Untersuchung der nämliche.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans. — Ist Phosphorsäure mit diesen Oxyden verbunden, so analysirt man eine solche Verbindung am besten auf folgende Weise: Man löst eine gewogene Menge davon in einer Säure, wozu Chlorwasserstoffsäure sich am besten eignet, auf, übersättigt die Auflösung mit Ammoniak, und fällt dann die Metalloxyde durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle. Wenn man die chlorwasserstoffsäure Auflösung dieser phosphorsäu-

ren Metalloxyde mit Ammoniak sättigt, wird anfangs die phosphorsaure Verbindung gefällt, doch löst sie sich in einigen Fällen im Ueberschusse des Ammoniaks wieder auf; indessen, wenn auch die phosphorsaure Verbindung gefällt bleibt, so wird sie doch durch Digestion mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak vollständig zersetzt, so dafs das abgeschiedene Schwefelmetall ganz frei von Phosphorsäure ist. Man bestimmt aus dem erhaltenen Schwefelmetall die Menge des Metalloxyds, die sich in der Verbindung befand, nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind, und findet dann den Gehalt an Phosphorsäure durch den Verlust. — Auf dieselbe Weise können auch die Verbindungen der Phosphorsäure mit den Oxyden des Cadmiums, des Bleies, des Wismuths, des Kupfers, des Silbers und des Quecksilbers untersucht werden; es würde jedoch unzweckmäfsig sein, die Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Bleioxyde und dem Silberoxyde auf diese Weise zu untersuchen, da die früher angeführten Methoden, wonach diese Verbindungen quantitativ bestimmt werden, einfacher sind.

**Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Urans und des Nickels.** — Die Verbindungen der Phosphorsäure mit den Metalloxyden, die sich weder aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, noch gut aus einer ammoniakalischen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällen lassen, wie die Oxyde des Urans und des Nickels, sind schwieriger zu untersuchen. Man könnte die Verbindung des Nickeloxys mit der Phosphorsäure wohl in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und die Auflösung mit Ammoniak sättigen, um durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Nickeloxyd als Schwefelnickel zu fällen; doch hat diese Operation, wie schon S. 115. erwähnt worden ist, ihre Schwierigkeiten. Auch bei den Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Uranoxyd kann diese Methode nicht gut angewandt werden. Um daher die Menge dieser Metalloxyde in einer solchen Verbin-

dung zu bestimmen, verfährt man auf folgende Weise: Man mengt eine gewogene Quantität davon mit ungefähr dem Dreifachen des Gewichts an trockenem kohlen-sauren Kali oder kohlen-sauren Natron in einem großen Platin-tiegel zusammen, und glüht sie damit. Die geglühte Masse behandelt man alsdann mit Wasser, worin sich das ent-standene phosphorsaure und das überschüssig zugesetzte kohlen-saure Alkali auflöst, während die Metalloxyde un-gelöst zurückbleiben. Man süßt diese mit Wasser aus, und bestimmt das Gewicht derselben. Die Menge der Phosphorsäure, die mit den Metalloxyden verbunden war, ergibt sich dann aus dem Verlust. — Man muß immer die ungelöst zurückgebliebenen Metalloxyde in Chlorwas-serstoffsäure auflösen und wiederum fällen, weil sie ge-wöhnlich nicht unbedeutliche Mengen von Alkali enthal-ten, die durch Auswaschen nicht davon zu trennen sind; dies ist besonders der Fall, wenn man Uranoxyd auf diese Weise von der Phosphorsäure getrennt hat. Das Uran bleibt in Verbindung mit dem Alkali als Uranoxyd-Kali oder Natron zurück; man muß es in Chlorwasser-stoffsäure auflösen und durch Ammoniak fällen. Der Nie-derschlag wird mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak gewaschen, darauf geglüht, und nach dem Glü-hen gewogen. — Berzelius hat sich dieser Methode be-dient, um in dem Uranit, einer in der Natur vorkommen-den Verbindung, die Phosphorsäure von dem Uranoxyde zu trennen.

Die Trennung der Phosphorsäure von Metalloxyden kann überhaupt bei mehreren phosphorsauren Metalloxy-den durch Schmelzen mit einem Ueberschusse von koh-lensaurem Alkali bewirkt werden, wenn die Metalloxyde in kohlen-saurem und auch in reinem Alkali vollkommen unauflöslich sind. Sie ist z. B. auch anwendbar, wenn Phosphorsäure von den Oxyden des Eisens, des Zinks, des Kobalts, des Kupfers und einiger andere Metalle ge-trennt werden soll. Die Methode hat noch den Vor-

theil, daß die Phosphorsäure in der alkalischen Auflösung, nachdem dieselbe durch eine Säure übersättigt worden ist, mittelst Eisens bestimmt werden kann. Besser ist es indessen in den meisten Fällen, die Metalloxyde durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu fällen, da diese Methode der Trennung sicherer und mit weniger Schwierigkeiten verknüpft ist.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Chroms. — Diese Trennung ist mit Schwierigkeiten verbunden. In einer neutralen Auflösung trennt man die Phosphorsäure von der Chromsäure mittelst einer Auflösung von Chlorcalcium, von welcher nur die Phosphorsäure als phosphorsaure Kalkerde, nicht aber die Chromsäure gefällt wird. Die phosphorsaure Kalkerde wird abfiltrirt, ausgeseigt, geglüht und ihrem Gewichte nach bestimmt. In den meisten Fällen ist sie neutrale phosphorsaure Kalkerde, und der Gehalt an Phosphorsäure kann aus dem Gewichte derselben berechnet werden. Besser ist es indessen, den Gehalt an Phosphorsäure in ihr noch zu bestimmen, was nothwendig ist, wenn die Auflösung, aus welcher sie gefällt worden ist, nicht neutral, sondern sauer war, und deshalb durch Ammoniak neutralisirt werden mußte. Die Methode, nach welcher man den Gehalt der Phosphorsäure in der phosphorsauren Kalkerde bestimmt, wird weiter unten angegeben werden.

Eine saure Auflösung, in welcher die Phosphorsäure von der Chromsäure getrennt werden soll, wird mit Ammoniak gesättigt, und dann mit einer Auflösung von Chlorcalcium versetzt. Hat man sie mit Ammoniak etwas übersättigt, so muß die phosphorsaure Kalkerde rasch, und gegen den Zutritt der Luft geschützt, filtrirt werden, damit sie nicht durch kohlen saure Kalkerde verunreinigt werde. — Ist die Auflösung alkalisch, und enthält sie kohlen saures Alkali, so muß sie mit Salpetersäure über-

sättigt, und längere Zeit, am besten 24 Stunden, an einen mäßig erwärmten Ort gestellt werden, damit alle freie Kohlensäure vollständig entweiche. Man sättigt sie darauf mit Ammoniak, und versetzt sie mit einer Auflösung von Chlorcalcium.

In der von der phosphorsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit reducirt man die Chromsäure zu Chromoxyd, um dasselbe von der Kalkerde zu trennen, wie dies S. 258. angeführt worden ist. Man bestimmt die Menge des Chromoxyds, und berechnet daraus die der Chromsäure.

Die Trennung des Chromoxyds von der Phosphorsäure würde auf die Weise statt finden können, dafs man durch Schmelzen mit Kalihydrat das Chromoxyd in der Verbindung in Chromsäure verwandelt, und die Trennung desselben von der Phosphorsäure auf die so eben angeführte Methode bewerkstelligt. Die Trennung des Chromoxyds von der Phosphorsäure würde vermittelt Glühen mit kohlen saurem Kali oder Natron auf dieselbe Weise statt finden können, wie die des Nickeloxys, des Uranoxys und anderer Oxyde, die in Auflösungen von kohlen sauren Alkalien unlöslich sind, wenn das Glühen beim Ausschluß der Luft geschehen könnte, durch welche ein Theil des Chromoxyds in Chromsäure verwandelt wird, welche sich bei der nachherigen Behandlung der geglühten Masse mit Wasser mit dem phosphorsauren Alkali auflösen würde.

Trennung des Phosphors von den Metallen.

— Die Verbindungen des Phosphors mit solchen Metallen, die sich aus ihren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällen lassen, übergießt man mit Salpetersäure oder Königswasser, und erwärmt sie damit: sie lösen sich dann vollkommen, selbst wenn sie auch viel Phosphor enthalten, ohne Rückstand von Phosphor auf. Die Auflösung wird auf dieselbe Weise behandelt, wie die saure Auflösung

eines phosphorsauren Metalloxydes. Es giebt indessen nur wenige Metalle, die sich mit dem Phosphor zu Phosphormetallen verbinden. Vorzüglich sind dies nur Kupfer, Chrom, Eisen, Nickel und Kobalt, doch können diese sich in vielen Verhältnissen mit dem Phosphor vereinigen. — Von Chlorwasserstoffsäure werden die Phosphorverbindungen der Metalle, die mit Hilfe einer Säure das Wasser zersetzen, wie Eisen, Nickel und Kobalt, gar nicht, auch nicht in der Wärme angegriffen.

Die Verbindung des Phosphors mit den genannten Metallen können auch auf eine ähnliche Weise, wie die des Arseniks von denselben durch Schmelzen im gepulverten Zustande mit salpetersaurem und kohlsaurem Alkali zersetzt werden (S. 271.).

Trennung der Phosphorsäure von der Yttererde. — Die Trennung der Phosphorsäure von den nicht alkalischen Erden ist oft mit außerordentlichen Schwierigkeiten verbunden. Die Phosphorsäure bildet mit ihnen Verbindungen, die den reinen Erden so ähnlich sind, dafs selbst die ausgezeichnetsten Chemiker bei quantitativen Analysen einen sehr bedeutenden Gehalt an Phosphorsäure oft ganz übersehen haben.

Mit der Yttererde bildet die Phosphorsäure eine Verbindung, die in der Natur vorkommt; um beide von einander zu trennen, schmilzt man, nach Berzelius (Poggendorff's Annal., Bd. III. S. 201.), die Verbindung mit kohlsaurem Natron zusammen. Die geschmolzene Masse behandelt man dann mit Wasser; in diesem löst sich phosphorsaures und kohlsaures Natron auf, während Yttererde zurückbleibt.

Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde. — Ganz besonders schwierig ist es, die Phosphorsäure von der Thonerde zu trennen. Die phosphorsaure Thonerde verhält sich gegen reine Kalialösung ungefähr so, wie reine Thonerde. Auch durch Schmelzen mit kohlsaurem Natron kann die Phosphorsäure von der Thonerde

erde nicht getrennt werden, da die phosphorsaure Thonerde in einer Auflösung von kohlenurem Natron auflöslich ist.

Nach Berzelius (*Annales de Chimie et de Physique*, T. XII. pag. 15.) geschieht die Analyse dieser Verbindung auf folgende Weise: Zuerst wird die nöthige Menge davon fein gepulvert und gewogen; darauf wird sie mit höchst fein gepulverter reiner Kieselsäure und mit kohlenurem Natron in einem Plantintiegel gemengt, und während einer halben Stunde der Rothglühhitze ausgesetzt. Besteht die Verbindung vorzüglich nur aus Phosphorsäure und Thonerde, so macht man das Gemenge so, daß es aus zwei Theilen der Verbindung,  $1\frac{1}{2}$  Theilen Kieselsäure und ungefähr 6 Theilen kohlenuren Natrons besteht. Die Kieselsäure, die man bei der Analyse kieselsaurer Substanzen erhalten hat, paßt hierzu am besten; in Ermangelung derselben kann man jedoch eben so gut fein geschlämmten Bergkrystall nehmen. Die geblühte Masse digerirt man mit Wasser, filtrirt das Unge löste ab, und süßt es mit Wasser aus. In der Auflösung befindet sich phosphorsaures Natron und das überschüssig hinzugesetzte kohlenure Natron. Der Rückstand besteht aus Kieselsäure, verbunden mit Thonerde und Natron. Eine kleine Quantität von kieselsaurem Natron hat sich noch mit aufgelöst; um diese zu fällen, setzt man zu der Auflösung etwas kohlenures Ammoniak, und läßt sie damit digeriren. Den so erhaltenen Niederschlag vereinigt man mit der durch Wasser nicht gelösten Masse. Diese übergießt man dann mit Chlorwasserstoffsäure, und dampft das Ganze in einer Platinschale oder Porcellanschale bis zur vollkommenen Trockniss ab, wodurch die Kieselsäure unlöslich wird. Die trockne Masse befeuchtet man nun gleichförmig mit Chlorwasserstoffsäure, und übergießt sie nach einiger Zeit mit Wasser. Es bleibt dann die ganze Menge der angewandten Kieselsäure ungelöst zurück; die Thonerde hat

sich aufgelöst und wird aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch kohlen saures Ammoniak gefällt. Sind noch andere Basen zugegen, so haben sich diese neben der Thonerde aufgelöst. Die Menge der Phosphorsäure bestimmt man gewöhnlich durch den Verlust, wenn sich in der Verbindung keine andere Säure neben derselben befindet, die mit Natron ein auflösliches Salz bildet. Will man indessen den Gehalt an Phosphorsäure so genau, wie es sich thun läßt, unmittelbar bestimmen, so muß man Methoden anwenden, die weiter unten werden beschrieben werden.

Die Methode, deren sich Fuchs bedient, um Phosphorsäure von Thonerde zu trennen (Schweigger's Jahrb., Th. XXIV. S. 127.), ist folgende: Man löst die gewogene Verbindung in einer Auflösung von reinem Kali auf, und setzt zu dieser Auflösung eine Auflösung von kieselsaurem Kali (sogenannte Kieselfeuchtigkeit) hinzu. Man erhält eine dicke schleimartige Masse, die man mit Wasser verdünnt, und darauf bis zum Sieden erhitzt; hierbei setzt sich ein starker Niederschlag ab, welcher aus kieselsaurem Thonerde-Kali besteht. Diesen Niederschlag behandelt man mit Chlorwasserstoffsäure, und dampft darauf die aus Kieselsäure entstandene Gallerte bis zur Troknis ab; die Kieselsäure wird dann auf dieselbe Weise abgeschieden, wie bei der Methode von Berzelius. Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Thonerde. — Die vom kieselsauren Thonerde-Kali abfiltrirte Flüssigkeit enthält die ganze Menge der Phosphorsäure, die in der Verbindung enthalten ist.

Trennung der Phosphorsäure von der Talkerde. — Die Trennung der Phosphorsäure von der Talkerde geschieht auf die Weise, daß man die Verbindung mit kohlen saurem Kali oder Natron glüht, und die geglühte Masse mit Wasser behandelt, welches phosphorsaures und überschüssiges kohlen saures Alkali auflöst, und die Talkerde ungelöst zurückläßt.

Trennung der Phosphorsäure von der Kalkerde, der Strontianerde und der Baryterde. — Die Trennung der Phosphorsäure von diesen Erden ist mit keinen Schwierigkeiten verbunden, und giebt sehr genaue Resultate. Man löst eine gewogene Menge der Verbindung in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auf. Wenn nun die Phosphorsäure nur mit Baryterde verbunden ist, verdünnt man die saure Auflösung mit Wasser, und fällt aus ihr durch hinzugesetzte Schwefelsäure die Baryterde; aus dem Gewicht der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet man dann den Gehalt an Baryterde. Die Menge der Phosphorsäure ergibt sich auf diese Weise aus dem Verluste.

Wenn hingegen die Phosphorsäure mit Strontianerde oder Kalkerde verbunden ist, setzt man zu der chlorwasserstoffsäuren Auflösung Spiritus, und fällt dann durch Schwefelsäure die Erden als schwefelsaure Salze. Diese sind in Spiritus ganz unauflöslich, und werden daher vollkommen aus der Auflösung gefällt; man süßt sie noch mit Spiritus aus, und glüht sie dann. Nach dem Glühen bestimmt man das Gewicht derselben, woraus man dann den Gehalt an Strontianerde oder Kalkerde berechnet. Die Menge der Phosphorsäure wird durch den Verlust bestimmt.

Die sauren Verbindungen der Phosphorsäure mit den genannten Erden sind im geglühten Zustande in Chlorwasserstoffsäure unauflöslich. Sie können nur zersetzt werden, wenn man sie im gepulverten Zustande in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure siedet und ziemlich lange im Sieden erhält; doch muß dasselbe nicht so lange fortgesetzt werden, bis alle Schwefelsäure verbraucht ist. Uebergießt man nach dem Erkalten die zersetzte Masse vorsichtig mit Wasser, so löst sich darin die entstandene schwefelsaure Erde nicht auf, wenn sie Baryterde ist. Ist Strontianerde oder Kalkerde vorhanden, so wird die durch Schwefelsäure zersetzte Masse mit

Spiritus übergossen, und die darin unlösliche schwefelsaure Verbindung damit ausgesüßt. Es ist oben schon angeführt worden, daß die Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Bleioxyd auf eine ganz ähnliche Weise untersucht werden können.

Trennung der Phosphorsäure vom Kali und Natron. — Wenn die Phosphorsäure mit diesen beiden Alkalien verbunden ist, geschieht die quantitative Bestimmung derselben, nach Mitscherlich (*Annales de Chimie et de Physique*, T. XIX, pag. 369.), am besten auf die Weise, daß man die Menge der Base bestimmt und den Gehalt an Phosphorsäure durch den Verlust findet. Man löst eine gewogene Quantität der phosphorsauren Verbindung in Wasser auf, und setzt zu der Flüssigkeit eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd im Ueberschuß. Die Phosphorsäure verbindet sich dann mit dem Bleioxyd, und wird völlig gefällt, selbst wenn die analysirte Verbindung eine saure phosphorsaure ist, da die Fällung fast ganz unlöslich in Essigsäure ist. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit könnte man das überschüssig hinzugesetzte Bleioxyd durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelblei fällen, doch ist es besser, und mit weniger Umständen verknüpft, zu der Flüssigkeit eine Auflösung von kohlen-saurem Ammoniak zu setzen, und darauf das Ganze zu erwärmen; das überschüssig zugesetzte Bleioxyd wird dann als kohlen-saures Salz gefällt. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit dampft man bis zur Trockniß ab, und glüht den Rückstand. Hierauf bestimmt man das Gewicht des erhaltenen kohlen-sauren Alkali's; wenn dies nicht mit großer Genauigkeit geschehen kann, wie z. B. beim kohlen-sauren Kali, behandelt man es mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, und berechnet aus dem Gewicht des Chlormetalls oder des schwefelsauren Salzes den Alkali-gehalt der phosphorsauren Verbindung. Die Menge der Phosphorsäure ergibt sich dann durch den Verlust.

Zur Fällung der Phosphorsäure kann man statt des essigsauren Bleioxyds nicht mit gleichem Erfolge eine Auflösung von Chlorbaryum anwenden. Die phosphorsaure Baryterde ist nicht ganz unlöslich in Wasser; auch wird die Löslichkeit derselben bedeutend vermehrt, wenn die zu untersuchende phosphorsaure Verbindung ein saures Salz ist, und deshalb Ammoniak zur Auflösung derselben gesetzt werden muß. Die überschüssig zugesetzte Baryterde kann nicht so gut durch kohlen-saures Ammoniak, wie durch Schwefelsäure fortgeschafft werden; fällt man sie durch Schwefelsäure, und hat man vorher Ammoniak zu der Auflösung des phosphorsauren Salzes hinzugefügt, so entsteht zugleich schwefelsaures Ammoniak, welches man von einem feuerbeständigen schwefelsauren alkalischen Salze durch Glühen nicht gut fortreiben kann, ohne einen Verlust zu verursachen.

**Trennung der Phosphorsäure vom Lithion.**  
 — Besondere Schwierigkeiten finden bei der Trennung des Lithions von der Phosphorsäure statt, vorzüglich dann, wenn Natron noch zugegen ist. Berzelius (Poggen-doff's Annalen, Bd. IV. S. 247.) hat sich folgender Methode bedient, um diese Verbindungen zu zerlegen. Eine gewogene Quantität der Verbindung wird mit der doppelten Menge kohlen-saurer Kalkerde in einem Platintiegel gemengt und zusammengesmolzen; die geschmolzene Masse wird mit der gehörigen Sorgfalt zu Pulver gerieben und mit Wasser ausgekocht. Die Flüssigkeit enthält dann Kalkerde und die ganze Menge der Alkalien im kohlen-sauren Zustande, während phosphorsaure Kalkerde ungelöst zurückbleibt. Es wird nun die Flüssigkeit mit Oxalsäure gesättigt, die oxalsäure Kalkerde abfiltrirt, die abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs verdunstet, und die trockne Masse geglüht. Das so erhaltene kohlen-saure Alkali wird geglüht und gewogen. War noch Natron, oder auch Kali zugegen, so werden diese vom Lithion nach Methoden getrennt, die S. 10. angegeben worden sind.

Trennung der Phosphorsäure von mehreren Basen in zusammengesetzten Verbindungen. — Die Untersuchung der phosphorsauren Verbindungen wird schwierig, wenn sie mehrere Basen zugleich enthalten, die sich nicht alle aus sauren oder neutralen Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle fällen lassen; z. B. wenn Phosphorsäure mit einem Metalloxyde und zugleich mit einer Erde verbunden ist. Die Untersuchung geschieht dann auf folgende Weise: Man glüht eine gewogene Menge der Verbindung mit kohlen saurem Kali oder Natron, und behandelt die geglühte Masse mit Wasser. In den meisten Fällen löst dies nur das überschüssig hinzugesetzte kohlen saure Alkali und das entstandene phosphorsaure Alkali auf. Die Basen, mit denen die Phosphorsäure vorher verbunden war, bleiben ungelöst zurück; man löst sie in Chlorwasserstoffsäure auf, und trennt sie nach Methoden, die schon früher angegeben worden sind. Auf diese Weise kann indessen in phosphorsauren Verbindungen die Thonerde nicht von solchen Metalloxyden getrennt werden, die nur aus neutralen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt werden.

Um in Verbindungen, die phosphorsaure Kalkerde und phosphorsaures Eisenoxydul oder Eisenoxyd enthalten, die Basen von einander zu trennen, bedient sich Berzelius (Jahresbericht 1822, S. 121.) einer Methode, die zuerst Herschel (*Edinburgh Phil. Journ.*, T. VI. pag. 300.) zur Scheidung des Eisenoxyds von anderen Oxyden vorgeschlagen hat. Man löst die Verbindung in einer Säure auf, und oxydirt das Eisen, wenn es als Oxydul vorhanden ist, durch Salpetersäure, oder durch Chlorgas zu Eisenoxyd. Darauf sättigt man die Flüssigkeit mit einer Auflösung von kohlen saurem Ammoniak so genau wie möglich, oder vielmehr so, daß eine Fällung sich zu zeigen anfängt, und kocht sie dann; hierdurch wird das Eisenoxyd gefällt, während die phosphorsaure Kalkerde

aufgelöst bleibt. Diese Methode gründet sich darauf, daß die neutralen Eisenoxydsalze durch Kochen aus ihren Auflösungen gefällt werden. Da aber durch die kleine Menge von freier Säure noch etwas Eisenoxyd aufgelöst bleiben kann, so muß man zu der abfiltrirten Flüssigkeit noch etwas Alkali setzen, und sie noch einmal kochen, bis sie so wenig sauer geworden ist, daß darin kein Eisenoxyd mehr aufgelöst sein kann. Das gefällte Eisenoxyd löst man, da es immer Phosphorsäure enthält, noch einmal in Chlorwasserstoffsäure auf; die Auflösung sättigt man mit Ammoniak und fällt durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Eisenoxyd als Schwefeleisen. Die Flüssigkeit, worin die Kalkerde aufgelöst ist, concentrirt man durch Abdampfen; darauf fällt man die Kalkerde durch Schwefelsäure und Alkohol.

Bei der Analyse der phosphorsauren Salze muß überhaupt noch berücksichtigt werden, daß zwar alle saure, neutrale und basische Verbindungen der Phosphorsäure in Säuren auflöslich sind, daß aber sehr viele saure phosphorsaure Salze in Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure sich nicht auflösen, wenn sie geglüht worden sind. Diese können auf die Weise zerlegt werden, daß man eine gewogene Menge davon mit dem dreifachen Gewicht an kohlensaurem Kali oder Natron schmilzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt. Mit weniger Umständen ist ein Verfahren verbunden, das schon oben S. 355. angeführt wurde. Man pulvert die unlösliche Verbindung, und legt eine gewogene Quantität davon in eine etwas große Platinschale; dann übergießt man sie mit concentrirter Schwefelsäure, und kocht sie damit längere Zeit, doch muß man darauf sehen, daß nicht der ganze Ueberschuß an Schwefelsäure verdampft. Hierauf setzt man vorsichtig Wasser hinzu; es löst sich die Verbindung nun vollkommen auf, wenn die Base des phosphorsauren Salzes nicht eine von denen ist, die mit Schwefelsäure eine unlös-

liche oder schwerlösliche Verbindung bilden, wie Bleioxyd, Kalkerde, Strontianerde und Baryterde.

Bei fast allen Scheidungen der Phosphorsäure von den verschiedenen Basen, die bis jetzt abgehandelt worden sind, ist nicht erwähnt worden, wie die Menge der Phosphorsäure unmittelbar bei der Untersuchung phosphorsaurer Verbindungen bestimmt wird. Die unmittelbare Bestimmung derselben kann nicht mit solcher Genauigkeit geschehen, wie die vieler anderer Substanzen; unstreitig geben die Analysen phosphorsaurer Verbindungen die genauesten Resultate, bei denen die Menge der Base mit Genauigkeit bestimmt, und die der Phosphorsäure aus dem Verluste gefunden wird. In manchen Fällen indessen, vorzüglich dann, wenn sehr viele Basen vorhanden sind, kann es nothwendig, oder doch von Nutzen sein, die Menge der Phosphorsäure unmittelbar zu bestimmen.

Hat man die Basen von der Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoffgas entfernt, und aus der davon abfiltrirten sauren Flüssigkeit durch längeres Erhitzen jede Spur von Schwefelwasserstoffgas verjagt, so pflegt man die Menge der Phosphorsäure auf folgende Weise zu bestimmen: Man sättigt die Flüssigkeit mit Ammoniak, und setzt dann die Auflösung eines Salzes hinzu, mit dessen Base die Phosphorsäure eine unlösliche Verbindung bildet. Hierzu wählt man gewöhnlich essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd, Chlorbaryum oder Chlorcalcium. Die Auflösungen der Bleioxydsalze schlagen die Phosphorsäure wohl am besten nieder; es ist dann gut, die Flüssigkeit genau mit Ammoniak zu sättigen. Hat man die saure Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, so wird zwar durch eine Auflösung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium die Phosphorsäure gefällt, es muß dann aber die phosphorsaure Baryterde oder Kalkerde rasch filtrirt, und während des Filtrirens gegen den Zutritt der Luft geschützt werden, weil sie sonst leicht durch kohlen-saure

Erde verunreinigt wird. Es ist schon oben angeführt, dafs die phosphorsaure Baryterde in einer Flüssigkeit, die ammoniakalische Salze enthält, nicht ganz unlöslich ist. Da die phosphorsaure Kalkerde weniger darin auflöslich zu sein scheint, so bedient man sich lieber einer Auflösung von Chlorcalcium, als von Chlorbaryum, zur Fällung der Phosphorsäure. — Zweckmäßiger würde es sein, die Phosphorsäure in der von den Metalloxyden getrennten Flüssigkeit mittelst Eisens nach der Methode von Berthier zu bestimmen.

Sind die Basen von der Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt worden, so macht man die von den Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und erwärmt sie so lange, bis jede Spur von Schwefelwasserstoff verjagt ist. Hierauf scheidet man den ausgeschiedenen Schwefel ab, und fällt die Phosphorsäure auf die eben beschriebene Weise.

Enthält die Auflösung, aus welcher die Phosphorsäure gefällt werden soll, kohlen-saures Alkali, oder auch reines Alkali, so muß man sie durch Chlorwasserstoffsäure sauer machen, und dann längere Zeit, ungefähr 24 Stunden, lose bedeckt hinstellen, damit die freie Kohlensäure vollständig entweichen kann. Die Fällung der Phosphorsäure aus der ammoniakalischen Flüssigkeit durch Chlorcalcium geschieht dann am besten in einem Glase, das durch einen Kork verschlossen werden kann; hierdurch wird der Zutritt der atmosphärischen Luft abgehalten und die Bildung der kohlen-sauren Kalkerde verhindert. Man läßt die phosphorsaure Kalkerde sich in der Flasche gehörig senken, und filtrirt zuerst die darüber stehende Flüssigkeit; hierauf bringt man die phosphorsaure Kalkerde aufs Filtrum und süßt sie aus.

Man kann nie mit Sicherheit wissen, wie der Niederschlag zusammengesetzt sei, welcher durch Bleioxydsalze, durch Chlorbaryum, oder durch Chlorcalcium in Auflösungen phosphorsaurer Salze bewirkt worden ist; es darf

daher nicht aus dem Gewichte der erhaltenen Fällung die Menge der darin befindlichen Phosphorsäure berechnet werden. Dies ist vorzüglich der Fall, wenn man durch Chlorbaryum oder Chlorcalcium phosphorsaure Baryterde oder Kalkerde aus einer ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit gefällt hat; der Niederschlag besteht dann aus Mischungen von neutralen und basischen Salzen in unbestimmten Verhältnissen. Es ist daher durchaus nothwendig, in den erhaltenen Niederschlägen die Menge der Phosphorsäure zu bestimmen. Dies geschieht auf dieselbe einfache Weise, die schon oben angeführt worden ist. Man glüht die Menge des erhaltenen Niederschlags; nach dem Glühen behandelt man denselben erst mit Schwefelsäure, und darauf mit Wasser, wenn nämlich der so erhaltene Niederschlag aus Phosphorsäure und Baryterde besteht. Hat man Bleioxyd oder Kalkerde zur Fällung der Phosphorsäure angewandt, so nimmt man Spiritus statt des Wassers. Hierauf bestimmt man das Gewicht der erhaltenen schwefelsauren Verbindung, und berechnet aus diesem die Menge der Baryterde, des Bleioxyds oder der Kalkerde, woraus sich dann die Quantität der Phosphorsäure ergibt, die in dem erhaltenen Niederschlage mit diesen Basen verbunden war.

Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure vermittelst Auflösungen von Chlorcalcium oder Chlorbaryum, oder eines Bleioxydsalzes, wird noch unsicherer, wenn in der Verbindung zugleich noch Schwefelsäure enthalten ist. Es kann zwar die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes leicht entfernt werden, da hierdurch, wie schon oben bemerkt worden ist, aus der sauren Auflösung nur schwefelsaure Baryterde gefällt wird; doch läßt sich dann, aus oben angeführten Gründen, in der abfiltrirten Flüssigkeit die ganze Menge der Phosphorsäure nicht vollständig durch Uebersättigung mit Ammoniak als phosphorsaure Baryterde niederschlagen. Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure und Phos-

phorsäure zugleich gelingt höchstens nur dann, wenn die Säuren mit Metalloxyden verbunden sind, die aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden. In diesem Falle löst man die Verbindung in Salpetersäure auf, und fällt aus der verdünnten Auflösung die Metalloxyde durch Schwefelwasserstoffgas. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit verjagt man den freien Schwefelwasserstoff, und setzt dann eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde zu derselben. Die hierdurch gefällte schwefelsaure Baryterde wird gewogen, und aus dem Gewichte derselben der Gehalt an Schwefelsäure berechnet. Die erhaltene Menge derselben kann indessen gröfser sein als die, welche in der Verbindung enthalten ist, da durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Salpetersäure, wenn dieselbe auch verdünnt ist, sich etwas Schwefelsäure erzeugen kann. — Die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit dampft man nun vorsichtig bis zur Trocknifs ab, glüht den trocknen Rückstand und bestimmt das Gewicht desselben. Hierauf bestimmt man die Menge der Baryterde im Rückstande, um den Gehalt an Phosphorsäure durch den Verlust zu finden; es wird zu dem Ende die geglühte Masse durch Schwefelsäure zersetzt, und aus dem Gewicht der gebildeten schwefelsauren Baryterde die Menge der darin befindlichen Baryterde berechnet. Mit der Hinzufügung der salpetersauren Baryterde mufs man sehr vorsichtig sein; es mufs nur wenig mehr davon hinzugesetzt werden, als zur Fällung der Schwefelsäure nothwendig ist. Der hinzuzusetzende Ueberschufs richtet sich nach der Menge der Phosphorsäure. Hat man zu viel salpetersaure Baryterde angewandt, so wird nachher, während des Glühens, bei der Zersetzung der überschüssigen salpetersauren Baryterde, aufser der phosphorsauren Baryterde, noch durch den Zutritt der Luft kohlen saure Baryterde gebildet, wodurch ein ganz unrichtiges Resultat entsteht.

Man pflegt bei Untersuchung phosphorsaurer Verbin-

dungen oft die Basen durch ein Uebermaafs von reiner Kaliauflösung zu fällen, und sie auf diese Weise von der Phosphorsäure zu trennen. Nach dieser Methode bekommt man aber eben so wenig genaue Resultate, wie bei der Trennung der Arseniksäure von den Metalloxyden durch reines Kali (S. 270.). Es ist nur sehr selten möglich, durch einen noch so großen Ueberschufs von Kali dem gefällten Metalloxyde alle Phosphorsäure zu entziehen. — Auch die Methode, nach welcher die Phosphorsäure vor Bestimmung der Basen durch die Auflösung eines Bleioxydsalzes gefällt wird, ist, wie sich auch schon aus dem Vorhergehenden ergibt, hier eben so wenig anwendbar, wie bei der Bestimmung der Arseniksäure (S. 272.).

Bestimmung der phosphorichten und der unterphosphorichten Säure in ihren Verbindungen. — Die Verbindungen der phosphorichten und der unterphosphorichten Säure mit Basen verwandelt man, wenn man die Menge der Säure in denselben bestimmen will, in phosphorsaure Salze, und untersucht diese dann nach den Methoden, die so eben beschrieben worden sind. Um die Verbindungen der phosphorichten oder der unterphosphorichten Säure in phosphorsaure Salze zu verwandeln, übergießt man eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung in einer kleinen flachen Platinschale mit Salpetersäure, und dampft Alles bis zur Trocknifs ab; den Rückstand glüht man dann vorsichtig. Auf diese Weise erhält man aus den neutralen phosphorichtsaurer Verbindungen neutrale phosphorsaure Salze; aus den neutralen unterphosphorichtsaurer Verbindungen entstehen hingegen zweifach phosphorsaure Salze.

Die quantitative Bestimmung der phosphorichten Säure würde einfacher sein, wenn man nur nöthig hätte, die Verbindungen derselben in Wasser oder in Säuren aufzulösen, und in der Auflösung allein die Menge der Basen zu bestimmen brauchte. Da aber alle phosphorichtsaurer

Salze Wasser enthalten, das durch gelindes Erhitzen nicht verjagt werden kann, weil es zur Existenz derselben nothwendig ist, so findet man auf diese Weise die Menge der phosphorichten Säure und des Wassers zusammengekommen. Man muß daher eine gewogene Menge der phosphorichtsauen Verbindung zu einem phosphorsauren Salz oxydiren; dieses wägt man dann, und bestimmt in demselben die Menge der Base. Hierdurch erfährt man zugleich die Menge der durch Oxydation entstandenen Phosphorsäure, woraus man leicht die Menge der phosphorichten Säure, die oxydirt worden ist, berechnet. — Wenn man nun so die Menge der Base und der Säure in der phosphorichtsauen Verbindung gefunden hat, er giebt sich die Menge des darin befindlichen Wassers durch den Verlust. — Die Verbindungen der phosphorichten Säure mit Alkalien sind in Wasser auflöslich, die Verbindungen derselben mit den andern Basen lösen sich nur in Säuren auf.

Die unterphosphorichtsauen Salze sind alle in Wasser auflöslich; es können daher die Basen aus den Auflösungen derselben nach den gewöhnlichen Methoden gefällt und quantitativ bestimmt werden. Ist die unterphosphorichte Säure mit Metalloxyden verbunden, so kann man diese auch durch Alkalien niederschlagen, wenn sie sich dadurch fällen lassen. Sind Erden mit ihr verbunden, so werden auch diese durch Fällungsmittel niedergeschlagen, die oben in den Abschnitten, in welchen von ihnen gesprochen worden ist, angegeben sind. — Will man in diesen Salzen die Menge der Säure und die des Wassers, wovon oft die ganze Menge, oft aber nur ein Theil nothwendig zur Existenz der Verbindung erforderlich ist, bestimmen, so übergießt man eine gewogene Quantität davon mit Salpetersäure, und dampft Alles bis zur Trockniß ab; die trockne Masse wird dann geglüht. Hierdurch wird die unterphosphorichte Säure zu Phosphorsäure oxydirt. Man wägt nun die Verbindung, und

bestimmt in ihr die Menge der Base, wodurch sich auch der Gehalt an Phosphorsäure ergibt. Aus der Menge der Phosphorsäure berechnet man dann die der unterphosphorichten Säure. Den Gehalt an Wasser findet man auf diese Weise durch den Verlust. Hierbei stößt man jedoch auf eine besondere Schwierigkeit. Die unterphosphorichten sauren Salze werden durch Behandlung mit Salpetersäure in zweifach phosphorsaure Salze verwandelt, die nach dem Glühen in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, und daher sich schwer zersetzen lassen. Um sie auflöslich zu machen, behandelt man sie entweder mit Schwefelsäure auf die Weise, wie es oben angegeben ist, oder man setzt auch, vor der Behandlung mit Salpetersäure, zu den unterphosphorichten sauren Salzen eine gewogene Quantität von Base hinzu.

Bestimmung der Mengen der Säuren des Phosphors, wenn einige derselben zusammen vorkommen. — Befinden sich Phosphorsäure und phosphorichte Säure, oder Phosphorsäure und unterphosphorichte Säure in einer Flüssigkeit, und sollen die Mengen derselben einzeln bestimmt werden, so kann dies auf folgende Weise sehr genau geschehen. Man gießt die Flüssigkeit zu einer Auflösung von Quecksilberchlorid, die sehr gesättigt sein muß, nach und nach in kleinen Mengen. Diese Vorsicht ist nöthig, denn gießt man mit einem Male sehr viel von der zu untersuchenden sauren Flüssigkeit in die Quecksilberchloridauflösung, oder gar umgekehrt, letztere in erstere, so kann leicht Quecksilber metallisch ausgeschieden werden, was durchaus vermieden werden muß. Es setzt sich bald Quecksilberchlorür als perlmutterglänzender Niederschlag ab, dessen Menge sich nach und nach vermehrt. Man muß nun die Flüssigkeit sehr viele Tage hindurch bei sehr gelinder Wärme digeriren, weil die letzten Antheile des Quecksilberchlorürs erst sehr spät und nach längerer Digestion niederfallen. Das Quecksilberchlorür sammelt man darauf auf einem

gewogenen Filtrum, und trocknet es bei der mäsigsten Wärme so lange, bis es nichts mehr an Gewicht verliert; darauf bestimmt man das Gewicht desselben. Aus der Menge des erhaltenen Quecksilberchlorürs berechnet man dann die Menge der phosphorichten Säure, oder die der unterphosphorichten Säure, welche in Phosphorsäure verwandelt worden sind. — Eine andere Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit wird mit Salpetersäure und mit einer gewogenen Menge von Bleioxyd versetzt, um auf die Weise, wie es oben, S. 340., gezeigt worden ist, die Menge von Phosphorsäure zu bestimmen, die theils in der Flüssigkeit schon enthalten war, theils durch Zersetzung der Salpetersäure aus der phosphorichten oder unterphosphorichten Säure entsteht. Da man aus dem erstern Versuch weiß, wie viel Phosphorsäure aus der phosphorichten, oder aus der unterphosphorichten Säure entsteht, so hat man nur nöthig, diese Menge Phosphorsäure von der ganzen erhaltenen Menge Phosphorsäure abzuziehen, um die in der Verbindung enthaltene Menge dieser Säure zu finden. — Auf diese Weise kann leicht die Säure untersucht werden, welche sich durch Zerfließen des Phosphors in feuchter Luft bildet. Es kommt nie vor, daß in einer Flüssigkeit alle drei Säuren des Phosphors zugleich enthalten sind, und ihrer Menge nach einzeln bestimmt werden sollen.

Hat man Verbindungen von phosphorsauren Salzen mit phosphorichtsauren oder mit unterphosphorichtsauren Salzen zu untersuchen, so löst man sie in Wasser, oder, wenn sie darin unlöslich sind, in Chlorwasserstoffsäure auf, macht die Auflösung im erstern Falle durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und verfährt dann auf ähnliche Weise, wie so eben gezeigt worden ist.