

Dreizehntes Capitel.

Phosphorsäure.

130) 1 CC. empirische Eisenoxydflüssigkeit = 0,007136 Grm.

Phosphorsäure.

Die Bestimmung der Phosphorsäure durch Fällung ist bereits im ersten Theile S. 227 besprochen worden. Da sie eine Fällungsanalyse ist, so gehört sie eigentlich in diesen Abschnitt. Sie ist von Liebig in dieser Form angegeben worden und gründet sich auf die von Schulze (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 40, S. 237) angegebene, und auch dort schon von Liebig in einer Anmerkung als eine schätzbare Bereicherung der chemischen Analyse begrüßte Trennungsmethode der Phosphorsäure von Erden. Von Breed (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 78. S. 150) wurde sie zu einer Reihe Phosphorsäure-Bestimmungen im Harne benutzt. Sie beruht darauf, dass eine Lösung von Phosphorsäure, welche keine freie Säure als Essigsäure enthält, durch eine neutrale Lösung eines Eisenoxydsalzes vollständig gefällt wird, dass der Niederschlag in saurer essigsaurer Lösung die constante Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{PO}_5$ hat, und dass ein Ueberschuss von Eisenoxydlösung durch irgend ein Reagenz ermittelt werden kann, wodurch das Ende der Operation angezeigt wird. Die Maassflüssigkeit ist also ein Eisenoxydsalz, und man kann als solches Eisenchlorid oder den Eisenoxyd-Ammoniak-Alaun wählen. Das letzte Salz hat eine constante Zusammensetzung, ist fest und trocken und es lässt sich deshalb damit eine Normallösung durch blosse Abwägung darstellen. Der schwierigste Punkt ist die Art der Prüfung, ob die Fällung beendigt sei. Liebig hat die bereits erwähnte Methode angegeben, dass man auf ein weisses Filtrirpapier einen Tropfen Blutlaugensalzlösung bringt, und sich vertheilen lässt, dann auf ein zweites darauf gelegtes Stück Filtrirpapier einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit mit einem Glasstabe aufsetzt, welcher das obere Filtrirpapier durchdringt und sich in dem unteren mit der Lösung des Blutlaugensalzes mischt. Enthält die zu prüfende Flüssigkeit freies Eisenoxydsalz, so entsteht auf dem unteren Papiere ein blauer Fleck von gebildetem Berlinerblau. Diese Filtration ist absolut nothwendig, weil der Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd sich sehr schwer absetzt, und mit der Lösung von Blutlaugensalz immer eine blaue Farbe erzeugt, da er Eisenoxyd enthält. Sobald also der blaue Fleck erscheint, ist schon Eisenoxyd im Ueberschuss, und zwar in nicht ganz geringem, weil in einem einzelnen Tropfen davon so viel sein muss, um eine deutliche Reaction zu erzeugen. Ich bereitete eine Zehent-Normallösung von rei-

nem phosphorsauren Natron, indem ich 35,836 Grm. dieses Salzes zum Litre löste. Imgleichen bereitete ich eine Zehent-Normallösung von schwefelsaurem Eisenoxyd-Ammoniak (Eisenoxyd-Ammoniakalaun), indem ich 48,2 Grm. zu 1 Litre löste. Von diesen Flüssigkeiten mussten sich gleiche Volumina zersetzen. Als ich 10 CC. der phosphorsauren Natronlösung auslaufen liess, gebrauchte ich 10,8 bis 11 CC. der Eisenlösung, ehe eine sichtbare Reaction auf dem Papiere entstand. Ich sah mich nun nach anderen Reactionsmethoden um, allein ohne Erfolg, und will meine Versuche nur deshalb erwähnen, um Anderen die Wiederholung derselben zu ersparen. Zuerst tröpfelte ich die zwei Flüssigkeiten neben einander auf dasselbe Filtrirpapier und liess ihre Ränder in einander laufen. Die Operation ist bequemer, als die von Liebig, jedoch sind die Anzeigen weit schwächer. Es entsteht eine deutlich blaue sehr zarte Linie, wenn die Methode von Liebig bereits einen grossen blauen Fleck erzeugt, und häufig entstand die blaue Linie noch gar nicht, wenn nach Liebig schon eine deutliche Färbung erzeugt wurde. Dann wurde Rhodankalium mit Salzsäure versetzt, und die beiden Tropfen so neben einander gebracht, dass ihre Ränder in einander flossen. Der Zusatz von Salzsäure war nothwendig, weil essigsäures Eisenoxyd mit Rhodankalium gar keine Reaction giebt. Jedes Filtrirpapier wurde von der salzsauren Rhodankaliumlösung ohne Weiteres geröthet, wodurch ein Eisengehalt desselben angezeigt wird. Wenn auch an der Berührungsstelle die Färbung stärker war, so nahm doch die allgemeine Verbreitung der rothen Farbe jede Sicherheit weg. Es wurde noch eine Lösung von Gallussäure und Schwefelammonium versucht, jedoch auch ohne entsprechenden Erfolg, indem die blaue Farbe doch viel erkennbarer und eigenthümlicher war, als die schwarze in den beiden zuletzt genannten Fällen. Ich liess es also bei der ursprünglichen Methode bewenden.

Wenn zu dem phosphorsauren Salze mit Zusatz von essigsaurem Natron und freier Essigsäure das Eisenoxydsalz kommt, so entsteht immer die röthliche Färbung des essigsauren Eisenoxyds, und wenn man nach einmaligem Umschütteln jetzt die Probe sieht, so zeigt sich häufig überschüssiges Eisenoxyd an, ohne dass vollständige Fällung der Phosphorsäure stattgefunden hat. Man sieht die Farbe des Gemenges immer heller werden, und nach einer Minute ist die Eisenreaction wieder verschwunden. Diese erst allmählig sich vollendende Zersetzung nöthigt, das Gemenge jedesmal eine Zeit lang stehen zu lassen, ehe man die Probe sieht, oder dieselbe Probe nach einigen Augenblicken noch einmal zu nehmen. Erst wenn die blaue Färbung constant bleibt, kann man den Versuch als vollendet ansehen. In den Versuchen von Breed vermisste ich die Controlanalysen mit Substanzen von bekanntem Phosphorsäuregehalt. Bei Phosphorsäurebestimmung im Urin fehlen diese Garantien, da man dessen Gehalt erst erfahren soll. Es war nun wichtig, zu erfahren, ob die Mengen des verbrauchten Eisensalzes wenigstens den

Mengen der Phosphorsäure proportional seien. Zu diesem Zwecke wurden aus einer Bürette jedesmal 10 CC. $\frac{N}{10}$ phosphorsaure Natronlösung, mit essigsäurem Natron und Essigsäure versetzt, ausfliessen gelassen, und nun aus einer anderen Bürette, bis zum bleibenden Blau mit dem doppelten Filtrirpapier, Eisenaunlösung zugelassen. Es wurden folgende Mengen gebraucht.

| $\frac{N}{10}$ phosphors. Natron. | $\frac{N}{10}$ Eisenaunlösung. |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| 10 CC. | 9,8 CC. |
| 20 " | 22 " |
| 30 " | 33 " |
| 40 " | 44,5 " |
| 50 " | 57,4 " |
| 60 " | 70 " |

Es ergibt sich hieraus, dass mit zunehmenden Mengen Phosphorsäure immer grössere als proportionale Mengen Eisensalz verbraucht werden, und dass bei diesem Verhalten von der Methode gar kein zuverlässiger Gebrauch gemacht werden kann. Ich suchte den Grund dieser Erscheinung darin, dass mit zunehmender Menge der Flüssigkeit die anfänglich vorhandene Essigsäure immer mehr verdünnt wird, und dadurch die lösende Kraft auf das Eisenoxyd abnimmt, wodurch dieses aus der Lösung austritt, und sich zu einem basischen Salze mit dem neutralen phosphorsauren Eisenoxyd verbindet. Es wird dadurch die Farbe des Niederschlags etwas bräunlich. Um diesem Uebelstande entgegenzutreten, machte ich eine Lösung von 24,1 Grm. Eisenoxyd-Ammoniakalaun, etwa gleichviel essigsäurem Natron, und 180 CC. starker Essigsäure (*Acetum concentratum*) zu 500 CC.

Wurde nun diese Flüssigkeit, welche ihrer Zusammensetzung nach zehent-normal saures essigsäures Eisenoxyd ist, angewendet, so zeigten sich allerdings andere Verhältnisse, indem nun die Proportionalität etwas besser eintrat.

| Phosphors. Natron. | Eisenammoniakalaun mit essigs. Natron und Essigsäure. | |
|--------------------|--|------|
| | 1) | 2) |
| 10 CC. | 9,4 | 10 |
| 20 " | 20,2 | 21 |
| 30 " | 31,2 | 32 |
| 40 " | | 42 |
| 50 " | | 54,2 |
| 60 " | | 65 |

Obschon hier eine bessere Annäherung eintrat, so waren die Resultate noch nicht übereinstimmend genug, um sich dabei beruhigen zu können. Die Leichtigkeit, womit eine verdünnte essigsäure Eisenoxydlösung zersetzt wird, ist so gross, dass schon das Filtrirpapier dieselbe zersetzt. Wenn man zu 200 CC. dest. Wasser 2 bis 3 CC. obiger Eisenlösung zusetzt, so erhält man eine sichtbar bräunlich gefärbte Flüssigkeit, welche mit Blutlaugensalzlösung eine deutlich blaue Farbe zeigt. Giebt man einen Tropfen dieser Lösung auf Filtrirpapier, so setzt sich, wie bei rothem Wein auf dem Tischtuche, alles Eisenoxyd in der Mitte ab, und ein reiner Wasserkrantz verbreitet sich darum. Betupft man den Rand der feuchten Stelle mit Blutlaugensalzlösung, so entsteht nicht die geringste Spur einer Bläuung, und fährt man mit der Blutlaugensalzlösung über die ganze Stelle, so bildet sich in der Mitte ein deutlich blauer Flecken, der von dem farblosen Wasserkranze umgeben ist. Lässt man einmal an der Luft trocknen, so giebt Blutlaugensalz gar keine Reaction mehr, indem nun das Eisenoxyd unlöslich geworden ist. Es erklärt dies auch die oben angeführte Erscheinung, dass die Liebig'sche Reactionsmethode mit zwei Papieren eine deutlichere Färbung erzeugt, als das Aufsetzen zweier Tropfen neben einander auf dasselbe Filtrirpapier. Im ersten Falle hat die Flüssigkeit nur eine einfache Papierdicke zu durchdringen, während der sich ausbreitende Tropfen eine ansehnliche Papierbreite zu durchdringen hat, und auf diesem Wege seines Eisenoxydgehaltes beraubt wird. Es geht daraus hervor, dass auch nach Liebig's Methode das Papier erst eine gewisse Menge Eisenoxyd an sich reisst, und nur der noch durchgedrungene Antheil die Reaction veranlasst. Wenn man nach Liebig obige sehr verdünnte Flüssigkeit, worin 3 CC. Eisenlösung auf 200 CC. dest. Wasser kamen, auf ein Filtrirpapier brachte, und mit diesem auf ein mit Blutlaugensalz getränktes zweites Filtrirpapier drückte, so entstand auf dem unteren Papier kaum eine sichtbare Bläuung, dagegen wurde das obere Papier stark blau, wenn die Blutlaugensalzlösung in dieses eindrang. Von der letzten Erscheinung kann man jedoch keinen Gebrauch machen, weil das phosphorsaure Eisenoxyd sich auf dem oberen Papier befindet, und unter allen Umständen von Blutlaugensalz gebläuet wird. Zu obigen 200 CC. Wasser konnten 15 CC. der Eisenlösung gefügt werden, wodurch die Flüssigkeit bräunlich erschien, ohne dass zwei in einander laufende Tropfen an der Berührungsstelle sich bläulich zeigten, und selbst nach Liebig's Methode wurde nur eine sehr schwache Reaction damit erhalten. Es geht aus diesen Versuchen wenigstens das hervor, dass man zu einer Reaction keinen zu kleinen Tropfen nehmen darf, dass man jede überflüssige Verdünnung zu vermeiden habe, dass man in sehr verdünnten Flüssigkeiten die Methode wohl gar nicht wird anwenden können, und dass man kein zu dickes Filtrirpapier anwenden dürfe.

Da die Oberflächenwirkung des Filtrirpapiers schon stark genug ist, die Affinität zwischen Eisenoxyd und Essigsäure zu lösen, wie denn

überhaupt die Oxyde R_2O_3 als Beizmittel beim Färben angewendet werden, so wurde noch ein Versuch gemacht, durch Vermehrung der freien Essigsäure dem Ziele näher zu kommen.

Es wurden 24,1 Grm. Eisenoxydammoniakalaun mit 30 Grm. essigsaurem Natron und 250 CC. *Acet. concentratum* zu 500 CC. gelöst und damit wieder eine Reihe Versuche angestellt.

| $\frac{N}{10}$ phosphors. Natron. | $\frac{N}{10}$ Eisenoxyd-Ammoniakalaun. | Differenz. |
|-----------------------------------|---|------------|
| 10 CC. | 10,9 CC. | |
| 20 „ | 21,3 „ | 10,4 CC. |
| 30 „ | 31,6 „ | 10,3 „ |
| 40 „ | 42,1 „ | 10,5 „ |
| 50 „ | 52,4 „ | 10,3 „ |
| 60 „ | 63,3 „ | 10,9 „ |

Auch bei dieser Mischung verschwand eine schwache Reaction häufig nach 4 bis 5 Minuten, und es wurde immer so lange gewartet, bis die Reaction nach $\frac{1}{4}$ Stunde constant blieb. Das Mittel der 5 Differenzen ist 10,48, und man sieht hieraus, dass allerdings die Zersetzung in sehr stark essigsaurer Lösung zu gleichen Atomen zwischen phosphorsaurem und Eisenoxydsalz aufgeht, und der kleine Ueberschuss ist diejenige Menge, welche nothwendig ist, um noch trotz der Anziehungskraft des Filtrirpapiers und der Verdünnung die Reactionerscheinung hervorzu- bringen. Da es nun wünschenswerth ist, bei der Analyse directe Angaben von Decimalen des Atomgewichtes zu erhalten, so müssen wir die Flüssigkeit um die zur Reaction nöthige Menge des Eisensalzes verstärken, und es müssen 1000 CC. davon so viel Eisensalz enthalten, als nach dem zehent-normalen Verhältniss in 1048 CC. enthalten sind. Dies macht auf das Litre 50,5 Grm. Eisenalaun statt der bisher genommenen atomistischen 48,2 Grm.

Es wurde nun eine solche Flüssigkeit mit 60 Grm. essigsaurem Natron und 600 CC. *Acetum concentratum* im Litre dargestellt und damit die folgenden Resultate gewonnen:

| $\frac{N}{10}$ phosphors. Natron. | $\frac{N}{10}$ Eisenalaun. |
|-----------------------------------|----------------------------|
| 10 CC. | 9,8 CC. |
| 20 „ | 20 „ |
| 30 „ | 30,05 „ |
| 40 „ | 40,1 „ |
| 50 „ | 50,5 „ |

Selbst bei diesem starken Essigsäuregehalt ist die Neigung der Ei-

senlösung, bei grösseren Mengen in mehr als proportionaler Menge einzugehen, nicht zu verkennen, allein die Zahlen sind doch jetzt sehr genau. Die Umwandlung der röthlichen Farbe des essigsäuren Eisenoxyds geht auch hier langsam vor sich, anfänglich sichtbar, nachher wird der Niederschlag noch lange Zeit hindurch scheinbar heller, weil die Flüssigkeit, worin er schwimmt, mehr und mehr ihren Eisengehalt verliert. Es darf also nicht augenblicklich die Probe gezogen werden, welche fast immer Eisen anzeigt, sondern man muss unter öfterem Umschütteln eine Zeit lang warten. Bemerket man bei der Probe keine blaue Farbe, so kann man sogleich mit Eisenzusatz fortfahren; spricht jedoch die Probe an, so muss man 5 Minuten stehen lassen und die Probe wiederholen, bis die blaue Farbe constant bleibt.

Bei alledem gehört die Methode nicht zu den schärfsten maassanalytischen, und ich gaube, dass sie auf dem eingeschlagenen Wege nicht bedeutend verbessert werden kann. Die Ursache davon liegt theils in dem Tüpfelverfahren selbst, besonders aber in der wandelbaren Zusammensetzung des Niederschlags, die von der Menge freier Essigsäure abhängig ist, und in der beobachteten Zersetzbarkeit sehr verdünnter essigsaurer Eisenoxylösungen durch die Papierfaser selbst, ohne welche die Probe nicht gemacht werden kann.

Allein das Bedürfniss einer schnellen und wenigstens ziemlich sicheren Methode für medicinische Zwecke, z. B. Harnanalyse, war Veranlassung, auf dem angebahnten Wege fortzugehen, und die Sache bis zu dem erwähnten Punkte zu verfolgen. Wir müssen anerkennen, dass wir eine scharfe und rein maassanalytische Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure noch nicht besitzen, und dass die schärfste Methode eben nicht die Leichtigkeit einer reinen Maassanalyse hat, sondern sich mit einer vorläufigen Ausscheidung auf einem Umwege bewegt. Der Mangel an Genauigkeit berührt jedoch auch alle gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden der Phosphorsäure.

Im Allgemeinen lassen sich die verschiedenen Arten der Ausscheidung der Phosphorsäure unter folgende vier Gesichtspunkte fassen:

1) Die Phosphorsäure ist nur mit Alkalien verbunden oder frei, so kann sie a) gewichtsanalytisch mit Ammoniak übersättigt und mit Bittererdemixtur (Bittersalz, Salmiak und Ammoniak) gefällt und als phosphorsaures Bittererde-Ammoniak bestimmt werden; b) maassanalytisch mit essigsäurem Natron versetzt und mit Eisenalaunlösung gemessen werden, oder auch der Niederschlag kann gewaschen, geglüht und gewogen und nach Aufösen in Salzsäure und Reduction mit Zink durch Chanäleon das Eisenoxyd bestimmt werden, wo sich dann die Phosphorsäure aus dem Verluste findet.

2) Die Phosphorsäure ist mit Erden und Metalloxyden, mit Ausnahme von Eisenoxyd und Thonerde, verbunden. Es kann die Fällung mit Bittererde-Mixtur nicht stattfinden, sondern die salzsaure Lösung wird nach Versetzung mit essigsäurem Natron durch Eisenalaunlösung ge-

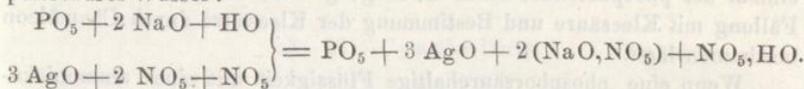
messen, oder der mit Eisenalaunlösung erzeugte Niederschlag wird wie in Nro. 1 behandelt, oder gewichtsanalytisch aus seinem Gewichte im geglühten Zustande die Phosphorsäure berechnet.

3) Die Phosphorsäure ist mit Eisenoxyd verbunden. Man löst in Salzsäure, fällt mit Ammoniak, versetzt mit Schwefelammonium, digerirt und filtrirt. Man erhält eine Lösung von phosphorsaurem Ammoniak mit Schwefelammonium. Nach Zersetzung des Schwefelammoniums mit Säure und Verdunsten des Schwefelwasserstoffs kann man die Phosphorsäure wie in 1) bestimmen.

4) Phosphorsäure ist mit Eisenoxyd, Thonerde, Kalk etc. verbunden. Man löst in Salzsäure, fügt möglicherweise noch Eisenchlorid zu, fällt mit Ammoniak, filtrirt. Kalk und Baryt werden so entfernt, da sie in Lösung bleiben, der Niederschlag wird wie in 3) behandelt. Es ist gegen 3) bloss eine Filtration hinzugekommen, um die alkalischen Erden zu entfernen.

Um noch einen Versuch zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure auf einem ganz anderen Wege zu machen, wurde neutrale Silberlösung gewählt.

Das neutrale phosphorsaure Natron ($\text{PO}_5 + 2 \text{NaO} + \text{HO}$) zersetzt sich mit neutraler salpetersaurer Silberlösung in 1 Atom drittelphosphorsaures Silberoxyd, 2 At. salpetersaures Natron und 1 At. salpetersaures Wasser:



Wendet man also 1 Volum Zehent-phosphorsaure Natronlösung, 3 Volum Zehent-Silberlösung an, so muss 1 Volum Zehent-Salpetersäure in Freiheit gesetzt werden. Dies tritt auch ganz genau ein.

10 CC. Zehent-phosphorsaure Natronlösung, 30 CC. Zehent-Silberlösung geben einen gelben Niederschlag von drittelphosphorsurem Silberoxyd. Setzte man jetzt Lakmustinctur hinzu, so wurde die Flüssigkeit roth, und sie erforderte genau 1 CC. Normalnatron = 10 CC. Zehent-Natron, um eine grüne Farbe zu erzeugen, welche aus der gelben Farbe des Niederschlags und der blauen des Lakmuspigmentes entstanden war.

Die Ansicht der Anwendbarkeit ging nun darauf hin, den Ueberschuss des Silbers durch Kochsalzlösung zu bestimmen, nachdem man vorher einen Zusatz von neutralem chromsauren Kali gemacht hatte. Es wurden zu obigem Gemenge noch 10 CC. Silberlösung hinzugefügt und dann filtrirt. Das Filtrat gab mit neutralem chromsauren Kali einen reichlichen blutrothen Niederschlag, der durch 9,1 CC. Zehent-Kochsalzlösung entfärbt wurde. Das Resultat ist annähernd, da man statt 9,1 10 CC. hätte gebrauchen müssen. Gleichwohl hat die Methode keine Zukunft, denn der Fall ist äusserst selten, wo man ein neutrales lösliches Phosphorsäuresalz zu bestimmen hat. Die Abstumpfung der

freiwerdenden Säure ist eine missliche Arbeit, da ein Ueberschuss von kohlensaurem Natron auch Silbersalz fällt.

Sind grössere Mengen Chlor in der Lösung, so müssen dieselben erst durch entsprechende Silbermengen entfernt werden. Der häufigste Fall ist wohl immer der, wo Phosphorsäure mit Erden und Metalloxyden in saurer Lösung vorhanden ist, und dieser entzieht sich dieser Methode ganz und gar, da in saurer Lösung kein phosphorsaures Silberoxyd gefällt werden kann, und bei Neutralisirung die Phosphorsäure auch mit den anderen Basen vereinigt niederfällt.

Ueberhaupt kann eine maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure nur stattfinden, wenn eine constante Verbindung entsteht, und wenn sich der in der Verbindung enthaltene basische Körper leicht durch eine maassanalytische Operation bestimmen lässt. Dies war bei der Fällung mit Eisenoxydsalzen in einer Beziehung der Fall, da sich das Eisenoxyd mit der grössten Leichtigkeit und Schärfe bestimmen liess. Es fehlte jedoch die gewünschte Gleichheit der Zusammensetzung.

Es gelang noch nicht, Molybdänsäure brauchbar zu machen. Der Niederschlag hat keine constante Zusammensetzung, enthält die Phosphorsäure in einem sehr kleinen Verhältniss, und ist auch für die darin enthaltene Molybdänsäure keine Bestimmungsmethode bekannt.

Beim Durchmustern der phosphorsauren Verbindung wurde noch einmal der phosphorsaure Kalk ins Auge gefasst, da sich der Kalk durch Fällung mit Kleesäure und Bestimmung der Kleesäure durch Chamäleon bestimmen lässt.

Wenn eine phosphorsäurehaltige Flüssigkeit mit einer ammoniakalischen Lösung von Chlorcalcium versetzt wird, so fällt drittelphosphorsaurer Kalk nieder. Dieser wird ausgewaschen, in wenig Salz- oder Salpetersäure gelöst, mit kleesaurem Ammoniak versetzt und zuletzt mit Ammoniak übersättigt. Es fällt der ganze Kalkgehalt als kleesaure Kalk nieder und die Phosphorsäure bleibt in Lösung. Der kleesaure Kalk kann (s. Thl. I, S. 185 u. 186) mit grosser Schärfe auf seinen Gehalt an Kleesäure durch Chamäleon bestimmt werden. Es kommt demnach darauf an, die Phosphorsäure aus allen Verbindungen als phosphorsaurer Kalk zu fällen. Dies geschieht 1) aus der Verbindung mit Alkalien durch Fällen mit einer ammoniakhaltigen Lösung von Chlorcalcium; 2) aus der Verbindung mit Erden und Metalloxyden durch Auflösen in Salzsäure, Versetzen mit Chlorcalcium und Sättigen mit Ammoniak; auch können manche Metallsalze mit Schwefelammonium zersetzt und das Filtrat mit Chlorcalcium gefällt werden; 3) aus der Verbindung mit Eisenoxyd und Thonerde. Diese werden in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, mit Schwefelammonium digerirt und mit Chlorcalcium gefällt. Phosphorsaure Thonerde wird nicht durch Schwefelammonium zersetzt, man muss deshalb in diesem Falle erst noch mehr Eisenchlorid zusetzen, damit nur phosphorsaures Eisenoxyd gefällt werde.

Wir erhalten demnach den Phosphorsäuregehalt ausgedrückt in Cubikcentimetern Chamäleon, diese werden auf schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak nach dem Tagestire reducirt, und aus diesem die Phosphorsäure durch eine einfache Multiplication erhalten. In Bezug auf Chamäleon sind 2 Atome Eisendoppelsalz gleich 1 Atom Kleesäure, indem beide 1 Atom Sauerstoff aufnehmen, 1 Atom Kleesäure ist gleich 1 Atom Kalk, dieses gleich $\frac{1}{3}$ Atom Phosphorsäure, folglich, wenn wir Anfang und Ende dieser Kette nehmen, 2 Atome Eisendoppelsalz = $\frac{1}{3}$ Atom Phosphorsäure; oder 392 Eisendoppelsalz = $\frac{71,36}{3} = 23,786$ Phosphorsäure. Es muss also das Eisendoppelsalz mit $\frac{23,786}{392}$ oder 0,06068 multiplicirt werden, um Phosphorsäure zu erhalten.

Vierzehntes Capitel.

K u p f e r.

a) Mit Cyankalium.

1) Systematische Flüssigkeit.

| Namen. | Formel. | Atomgewicht. | Abzuwägende Menge für 1 CC. Kupferlösung=1 Pc. Substanz. | 1 CC. Kupferlösung ist gleich |
|---------------------|---------|--------------|--|-------------------------------|
| 131) Kupfer | Cu | 31,68 | 0,3168 Gr. | 0,003168 Gr. |
| 132) Kupferoxyd . | Cu O | 39,68 | 0,3968 „ | 0,003968 „ |

2) Empirische Flüssigkeit.

1 CC. Cyankaliumlösung = 0,010 Grm. metallischem Kupfer.

Diese Bestimmungsmethode ist die umgekehrte der zur Bestimmung des Cyans durch Kupferlösung angewendeten. Bringt man eine Lösung von Cyankalium oder auch Cyanwasserstoffsäure zu einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd oder von einem Kupferoxydsalze, so verschwindet die blaue Farbe allmähig, wird gegen Ende schwach violett roth, und bei Zusatz des letzten Tropfens geht sie in farblos über. Die