Über die Konstitution der Ferrisalze der unterphosphorigen Säure.

Von R. F. WEINLAND und W. HIEBER.

Im letzten Jahrzehnt wurde, wie bekannt, die Konstitution der Ferrisalze der nichtsubstituierten Monocarbonsäuren aufgeklärt.¹⁾ Sie enthalten alle — seien sie wasserlöslich wie die Ferriacetate oder wasserunlöslich wie die Ferribenzoate — ein eigentümlich zusammengesetztes, mehrkerniges Kation, das aus 3 Atomen Eisen und 6 Säureresten besteht und von dem man mit beliebigen Säuren Salze darstellen kann, z. B. Salze des Hexaacetato(benzoato)-triferri-kations:

Die Ferriacetate sind demnach Acetate jenes Kations. Wir bemerken, daß die meisten dieser Salze basisch sind, daher die Hydroxylgruppen in den Formeln.

Ein solches komplexes Kation war bisher nur bei organischen Säuren beobachtet worden. Wir haben nun gefunden, daß auch den Ferrihypophosphiten ein derartiges Kation zugrunde liegt, das aus 3 Atomen Eisen und 6 Unterphosphorigsäureresten besteht:

Bis jetzt war nur ein Ferrihypophosphit bekannt, das von H. Rose durch Einwirkung von verdünnter unterphosphoriger Säure auf frisch gefälltes Ferrihydroxyd dargestellt worden war. Es bildet ein sandiges, weißliches Pulver mit einem ganz schwachen Stich ins Rötliche und ist durch große Beständigkeit ausgezeichnet (s. im Folgenden). Rein stöchiometrisch kommt ihm die Zusammensetzung eines normalen Salzes zu:

¹⁾ Zusammenfassende Abhandlung, R. WEINLAND und FR. PASCHEN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 92 (1915), 81.

²⁾ R. WEINLAND und E. GUSSMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 42 (1909), 3881.

³⁾ R. WEINLAND und A. HERZ, *Ber.* 45 (1912), 2662.

Es ist an sich schon eine interessante Tatsache, daß das dreiwertige Eisen mit dieser stark reduzierenden Säure eine so beständige Verbindung bildet.

Nach der angeführten Methode von ROSE Ferrihypophosphit in größerer Menge darzustellen, beansprucht jedoch manchmal ziemlich lange Zeit, auch sind die Ausgangsprodukte selbst in der hierzu erforderlichen Reinheit und Konzentration nicht so leicht zugänglich. Wir gingen daher für unsere Untersuchung von einem Ferrihypophosphit aus, das man durch Versetzen von Natriumhypophosphitlösung mit Ferrichlorid als pulverförmigen weißlichen Niederschlag bekommt, und das im wesentlichen ein basisches Salz der Zusammensetzung

vorstellt.

Aus diesem Ferrihypophosphit erhielten wir durch Einwirkung anorganischer Säuren eine Reihe von zum Teil ausgezeichnet kristallisierten Verbindungen, welche gleichzeitig dreiwertiges Eisen, unterphosphorige Säure und die betreffende anorganische Säure enthalten. Sie entstehen teils durch Umwandlung des Ferrihypophosphits in der einwirkenden Säure, teils kristallisieren sie aus der Lösung des Ferrihypophosphits aus der wäßrigen Säure aus, endlich erhält man sie aus der Lösung in konzentrierteren Säuren durch Zusatz von Wasser oder Alkohol (Genaueres s. *exper. Teil*).

Es sind die folgenden:

1. $\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_2)_7\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_2)_8\text{SO}_{4/2} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3. $\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_2)_6(\text{SO}_4\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{Fe}_6(\text{H}_2\text{PO}_2)_{14}\text{SO}_4(\text{SO}_4\text{H})_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Fe}_6(\text{H}_2\text{PO}_2)_{13}\text{SO}_{4/2}(\text{SO}_4\text{H})_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_2)_7(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_3\text{PO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ mikrokristallinisch¹⁾, sehr blaßrot.
7. $\text{Fe}_6(\text{H}_2\text{PO}_2)_{15}(\text{SbCl}_6)_3^{2)} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ sehr blaßgelb, mikrokristallinisch.
8. $\text{Fe}_5(\text{H}_2\text{PO}_2)_9\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ kleine, gelbe Oktaeder.
9. $\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{PO}_2)_8\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ plattige, blaßgelbe Kristalle.
10. $\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{PO}_2)_8\text{Br}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ kristallinisch, dunkelrotbraun.

Derartige Verbindungen erhielten wir fernerhin bei bestimmten Mengen- und Konzentrationsverhältnissen aus Natriumhypophosphit und Eisensalz (siehe experimenteller Teil, S. 34 ff.):

11. $\text{Fe}_6(\text{H}_2\text{PO}_2)_{13}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
12. $\text{Fe}_6(\text{H}_2\text{PO}_2)_{13}\text{Cl}_2(\text{OH})_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
13. $\text{Fe}_6(\text{H}_2\text{PO}_2)_{15}(\text{NO}_3)_2(\text{OH}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
14. $\text{Fe}_5(\text{H}_2\text{PO}_2)_8\text{Cl}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dunkelgelbes Pulver.

¹⁾ Siehe hierüber weiter unten S. 23.

²⁾ Rest der Hexachloroantimonsäure, $[\text{SbCl}_6]\text{H} \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, R. WEINLAND und HANS SCHMID, *Z. anorg. Chem.* **74** (1905), 37.

An den Formeln sieht man fürs erste, daß die meisten der Verbindungen 3 Eisenatome enthalten oder ein Multiplum von 3. Nur vier enthalten 4 oder 5 Eisenatome, aber diese sind durchweg gelb oder, wie das Bromid, braun gefärbt, woraus hervorgeht, daß das Halogen an Eisen gebunden sein muß. Hierbei ist die naheliegendste Annahme die, daß es sich um Eisenchloro- bzw. Eisenbromoanionen handelt. Zieht man die zu diesen gehörigen Eisenatome ab, so bleiben auch in diesen Fällen 3 Eisenatome übrig (siehe näheres weiter unten, S. 18).

Schon dieser Umstand, und die weitere Tatsache, daß alle anderen von uns erhaltenen, weiter unten zu beschreibenden Ferrihypophosphite mit oder ohne anorganischen Säurerest 3 Eisenatome oder ein Multiplum davon im Molekül enthalten, legt die Vermutung nahe, daß allen diesen Verbindungen, wie den in der Einleitung angeführten Ferrisalzen organischer Säuren, ein komplexes Kation zugrunde liegt, welches wie jene 3 Eisenatome enthält. Für einen solchen Komplex spricht besonders auch die große Beständigkeit der Verbindungen (siehe hierüber weiter unten, S. 23), die schon am gewöhnlichen Ferrihypophosphit (S. 15) auffiel, wie ihre Existenz überhaupt. Die Zahl der zum Komplex gehörenden Hypophosphitreste ergibt sich aus der Zusammensetzung derjenigen Verbindungen, die die geringste Zahl dieser Reste enthalten. Es sind dies die Sulfate Nr. 3, 5 und 11 und das Chlorid Nr. 12. Diese enthalten 6 Hypophosphitreste auf 3 Eisenatome bzw. 13 solche auf 6 Eisenatome. Alle anderen Salze enthalten mehr dieser Reste, keines weniger. Hieraus ergibt sich, daß das komplexe Kation wie dasjenige der organischen Säuren 6 Hypophosphitreste enthält oder, mit anderen Worten, daß den Salzen die dreisäurige Triferri-hexahypophosphitobase zugrunde liegt:

Hiernach ergeben sich für die angeführten Verbindungen die folgenden Konstitutionsformeln:

1. $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_2)_6]\overset{\text{SO}_4}{\underset{\text{H}_2\text{PO}_2}{\text{P}}} + 4\text{H}_2\text{O}$	} Sulfat-hypo-phosphite.
2. $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_2)_6]\overset{1/2\text{SO}_4}{(\text{H}_2\text{PO}_2)_2} + 4\text{H}_2\text{O}$	
3. $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_2)_6](\text{SO}_4\text{H})_3 + x\text{H}_2\text{O}$	
4. $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_2)_6]\overset{\text{SO}_4\text{H}}{\underset{\text{SO}_4}{\text{P}}}[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_2)_6]\overset{\text{SO}_4\text{H}}{\underset{\text{H}_2\text{PO}_2}{\text{P}}} + 24\text{H}_2\text{O}$	
5. $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_2)_6]\overset{1/2\text{SO}_4}{(\text{SO}_4\text{H})_2} + [\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_2)_6](\text{SO}_4\text{H})_2 + 30\text{H}_2\text{O}$	
6. $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_2)_6]\overset{(\text{ClO}_4)_2}{\underset{\text{H}_2\text{PO}_2}{\text{P}}} + 1/2\text{H}_3\text{PO}_2 + 18\text{H}_2\text{O},$	{ Diperchlorat-hypo-phosphit.

Die gelb gefärbten, chlorhaltigen Salze Nr. 8, 9 und 14 und das tiefbraune bromhaltige Nr. 10 enthalten, wie aus ihrer Farbe zu schließen ist, Eisenchloro- bzw. Eisenbromoanionen, und zwar Nr. 9 und 10 ein Tetrachloro-(bromo-)ferrianion:

Bei Nr. 8 und Nr. 14 muß man gemischte Chloro-hypophosphitoferri-Anionen annehmen, wobei es für die Verteilung der Säurereste auf die einzelnen Anionen mehrere Möglichkeiten gibt. Wir bevorzugen die folgende, weil auch bei anderen Salzen jeweils ein Hypophosphitrest im Anion sich befindet:

Derartige Chloroacido-Anionen bildet das Eisen auch sonst. Z. B. wurden früher Chloroacetato- und Chlorohydroxo-Anionen beobachtet:

Das Salz Nr. 8 ist ausgezeichnet durch seine Kristallisationskraft, seine Kristallform (Oktaeder) und sein großes Bildungsbestreben. Es gehört zu den charakteristischsten und schönsten der ganzen Reihe. Da man es aus allen anderen Hypophosphiten durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure erhält (s. experimenteller Teil, S. 31), kann es zum Nachweis der Hexahypophosphitotriferri-Base überhaupt dienen.

Die noch übrigen drei Salze Nr. 11, 12 und 13 sind basisch, sie enthalten daher Hydroxylgruppen. Diese können, da sich die Verbindungen aus schwach saurer Lösung ausscheiden, nicht Hydroxylionen im Anion sein. Vielmehr gehören sie zum Komplex, und zwar sind es Hydroxo-gruppen im WERNERSchen Sinne, da sie mit Säuren (unter Bildung von

¹⁾ R. WEINLAND und CHR. BECK, *Z. anorg. Chem.* 80 (1913), 421.

²⁾ R. WEINLAND und A. HERZ, *Ann. Chem.* 400 (1913), 234.

Aquoverbindungen) zu reagieren vermögen, im Gegensatz zu den gleichfalls zum Komplex gehörenden ol-Gruppen, welche hierzu nicht imstande sind. Die Verbindungen sind hiernach:

Wie ersichtlich, bildet dieses Hexahypophosphitotriferri-Kation mit Vorliebe neutrale und saure Salze, im Gegensatz zu den analogen Kationen der organischen Monocarbonsäuren, welche in erster Linie primäre Salze geben. In den meisten Fällen scheint ferner noch ein Hypophosphitrest im Anion festgehalten zu werden.

Im folgenden teilen wir zuerst noch eine andere Darstellungsmethode für derartige Salze der Triferrihexahypophosphito-Base mit. Hierauf werden wir uns den Ferrihypophosphiten selbst zuwenden, von denen wir außer dem von ROSE dargestellten (S. 15) noch mehrere andere erhalten konnten. Endlich beschreiben wir die Eigenschaften aller dieser Verbindungen mit dem Hexahypophosphitotriferri-Kation.

Ebenso wie man durch Einwirkung von anorganischen Säuren auf Ferrihypophosphite Salze der Hypophosphitobase bekommt, erhält man diese auch bei der Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Ferrisalze. Indessen gelangt man auf diesem Wege nicht zu ganz einheitlichen Stoffen, selbst beim Arbeiten mit fast genau denselben Mengen Ferrisalz und unterphosphoriger Säure erhält man Salze zwar ähnlicher, aber nicht gleicher Zusammensetzung. Die analytischen Werte jedoch liegen so, daß das Verhältnis Eisen : unterphosphoriger Säure : anorganischem Säurerest ganzzahlig wird, wenn Eisen gleich 3 oder einem Multiplum von 3 gesetzt wird. Darüber, daß diese Verbindungen auch das Triferrihexahypophosphito-Kation enthalten, kann hiernach sowie nach ihren Eigenschaften kein Zweifel sein. Die Möglichkeit, solche Verbindungen aus Ferrisalzen starker anorganischer Säuren durch die verhältnismäßig schwache unterphosphorige Säure überhaupt abzuscheiden, beweist, daß die Neigung des dreiwertigen Eisens, mit unterphosphoriger Säure dieses komplexe Kation zu bilden, eine sehr große ist.

Man erhält z. B. aus Ferriperchlorat und unterphosphoriger Säure bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen (s. experimenteller Teil, S. 36 ff.) Körper, die man als Gemenge folgender Perchlorate der Hexahypophosphitotriferri-Base ansehen kann:

Aus Ferrisulfat und unterphosphoriger Säure erhält man in ähnlicher Weise Sulfathypophosphite der Base, die ein Gemenge folgender Salze vorstellen:

Ferrichlorid und unterphosphorige Säure ergeben ebenso Salze, die in ihrer Zusammensetzung zwischen den Extremen liegen:

Noch andere Verbindungsreihen dieser Art könnte man, auch mit anderen Ferrisalzen, je unter bestimmten Versuchsbedingungen, erhalten. Alle auf dies Weise dargestellten Salze der Base gleichen den oben beschriebenen ganz im Aussehen und Verhalten.

Was sodann die Ferrihypophosphite selbst betrifft, so gibt, wie schon oben S. 15 erwähnt, H. ROSE an, daß man durch Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Ferrihydroxyd ein weißes Salz bekommt. Diese Darstellung von Ferrihypophosphit erschien jedoch, wie oben S. 15 schon ausgeführt, ungeeignet, und wir haben daher versucht, Ferrihypophosphit auf andere Weise darzustellen. Wir fanden, daß dies sehr leicht durch Umsetzung von Ferrichlorid mit Natriumhypophosphit in wäßriger Lösung möglich ist. Hierbei erhält man, je nach den Arbeitsbedingungen — verschiedene Konzentration, heiß oder kalt, Zusatz der Ferrichloridlösung zum Natriumhypophosphit oder umgekehrt (siehe experimenteller Teil) — drei verschiedene Ferrihypophosphite:

mit dem Verhältnis $\text{Fe} : \text{H}_2\text{PO}_2 = 3 : 8$;

Von diesen ist das erste mit dem Verhältnis Eisen: unterphosphoriger Säure = 3 : 8 dasjenige, das man für gewöhnlich erhält, daher diene es uns, wie schon angegeben, meistens als Ausgangsmaterial für

¹⁾ Basisches Ferrihypophosphit, $\text{Fe} : \text{H}_2\text{PO}_2 = 3 : 7$, s. näheres unten S. 22ff.

²⁾ Basisches Ferrihypophosphit, $\text{Fe} : \text{H}_2\text{PO}_2 = 3 : 8$, s. unten.

³⁾ Über den Wassergehalt dieser Salze siehe unten im experimentellen Teil S. 40ff. und S. 25.

die weitere Untersuchung. Aus ihm, sowie aus allen bisher angeführten Verbindungen, auch denen mit anderen Säuren im Anion, erhält man durch Behandlung mit heißem Wasser infolge von Hydrolyse das neue Ferrihypophosphit

Hierbei wird ein Teil des dreiwertigen Eisens zu zweiwertigem reduziert und Phosphorsäure gebildet. Das erhaltene Ferrihypophosphit ist aber frei von Phosphorsäure (die Molybdänsäurereaktion ist negativ), auch enthält es kein zweiwertiges Eisen. Phosphorsäure und zweiwertiges Eisen befinden sich vielmehr ausschließlich in der überstehenden sauren Flüssigkeit.

Dagegen entsteht durch längere Einwirkung von kaltem Wasser auf alle genannten Salze ein Ferrihypophosphit mit dem Verhältnis $\text{Fe} : \text{H}_2\text{PO}_2 = 1 : 2$:

es ist bemerkenswerterweise noch basischer als das vorhergehende. Bei der Darstellung löst sich ein Teil des Ferrihypophosphits in dem Wasser und aus dieser Lösung scheidet sich beim Verdunsten das Salz 3 : 7 besonders schön kristallinisch aus.

Dasselbe basische Hypophosphit bekommt man nun eigentümlicherweise auch beim Behandeln des Ferrihypophosphits mit unterphosphoriger Säure. Eigentlich hätte man erwarten müssen, daß die basischen Hypophosphite hierbei in weniger basische oder in neutrales Hypophosphit übergehen. Man muß also annehmen, daß in der benützten 25–50%igen unterphosphorigen Säure immer noch Hydrolyse stattfindet. In der Tat fanden wir auch, daß bei längerer Digestion mit unterphosphoriger Säure, wobei diese konzentrierter wird, weniger basisches oder neutrales Ferrihypophosphit sich bildet.

Auch Löslichkeitsverschiedenheiten können diese merkwürdigen Tatsachen erklären: das Salz 1 : 2 scheint nämlich schwerer löslich als irgendein anderes weniger basisches Ferrihypophosphit zu sein und so eine gewisse Sonderstellung einzunehmen (vgl. auch unten S. 22). Die in der Flüssigkeit noch gelösten, weniger basischen Salze erscheinen daher erst später durch Verdunsten derselben, wie auch das Salz 3 : 7 bei der vorher erwähnten Darstellung.

Diese Ferrihypophosphite bilden weißliche, sehr feine Pulver, mit einem mehr oder weniger deutlichen Stich ins Rötliche. Sie gleichen hierin und auch sonst vollständig zahlreichen oben angeführten Verbindungen des dreiwertigen Eisens mit unterphosphoriger Säure und anderen Säuren¹⁾, in denen sich das Hexahypophosphito-Kation befindet. Aus

¹⁾ In der Farbe natürlich nicht denjenigen mit Eisenchloro-(bromo)säure im Anion.

diesem Grunde, und besonders auch deshalb, weil mehrere Ferrihypophosphite wieder die Dreizahl für die Eisenatome aufweisen, ist auch bei diesen Salzen die Hexahypophosphitotriferri-Base anzunehmen. Das Salz 3:7 ist hiernach das Monohypophosphit der Base:

das Salz 3:8 das Dihypophosphit derselben

das Salz 6:15 stellt eine Doppelverbindung der beiden vorhergehenden dar:

wie solche auf diesem Gebiete nicht selten beobachtet wurden. Wir erwähnen die analoge Hexabenzooatotriferri-Kationverbindung:

Das oben S. 15 angeführte Hypophosphit 1:3 kann hiernach nicht ein einfaches normales Ferrihypophosphit sein, sondern auch dieses muß die Base mit den drei Eisenatomen enthalten. Es ist somit das Trihypophosphit derselben:

Es bleibt noch die Konstitution des basischen Salzes 1:2 zu erörtern. Schon seine Bildungsweise aus den Ferrihypophosphiten, die das komplexe Kation enthalten, macht es wahrscheinlich, daß auch dieses Salz von einem solchen sich ableitet, dazu kommen die durchaus gleichen Eigenschaften. Man ist also berechtigt, auch in ihm einen solchen Komplex, der 3 Eisenatome enthält, anzunehmen. Die Bruttoformel der Verbindung ist hiernach

Man könnte sie als die freie Hexahypophosphitotriferri-Base selbst ansehen. Dagegen spricht jedoch, daß man diese Verbindung aus saurer Lösung bekommt. Sodann sind bei den Monocarbonsäuren wiederholt Verbindungen der analogen Zusammensetzung erhalten worden, z. B. ein Ferribenzoat

Bei diesen ist es aber überaus wahrscheinlich, daß sie ein Kation enthalten, welches aus 3 Atomen Eisen und 5 Säureresten besteht. Dies wird auch für das obige Hypophosphit zutreffen, und wir sehen es

¹⁾ R. WEINLAND und A. HERZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 45 (1912), 2667.

als ein Monohypophosphit einer Pentahypophosphitotriferri-Base an:

Für diese neue Base spricht auch die oben angedeutete Sonderstellung dieses Salzes gegenüber den anderen Ferrihypophosphiten, die seine eigenartige Bildungsweise erklärt (S. 21).

Wir fügen hinzu, daß bei organischen Säuren komplexe Kationen mit noch weniger Säureresten beobachtet wurden, z. B.:

Aus alledem ergibt sich, daß alle Ferrihypophosphite, wie die Ferrisalze organischer Säuren, nicht einfache Salze im Sinne der bisherigen Formulierung vorstellen, sondern wesentlich komplizierter konstituiert sind, insofern sie komplexe mehrkernige Kationen enthalten. Über den Bau derartiger Kationen hat WERNER (in seinen Neueren Anschauungen, 3. Aufl., S. 282) eine Vorstellung entwickelt, indessen gibt es hier mehrere Möglichkeiten, zwischen denen man experimentell heute noch nicht entscheiden kann.

Wir gehen nunmehr zur Beschreibung der Eigenschaften dieser Verbindungen über.

Was zuerst an einer Anzahl der Verbindungen auffällt, ist, daß die sauren wie das Perchlorat (S. 17, Nr. 6) und die Sulfate (S. 17, Nr. 3—5) aus der Mutterlauge herausgenommen und auf Ton getrocknet oft sehr rasch von dem ursprünglich pulvrigen, mehr oder weniger kristallinischen Zustand in eine zusammenhängende, zähe, sogar etwas klebrige Masse übergehen. Dieser Vorgang findet an der Luft sowohl, wie über Chlorcalcium oder Schwefelsäure statt. Hierbei tritt die zuerst nur blaßrötliche Färbung der Verbindungen deutlicher hervor, da die Masse allmählich glasig durchscheinend wird. Bei längerem Liegen über Chlorcalcium erhärtet sie und zeigt einen muscheligen Bruch. Manchmal findet diese Veränderung schon bei längerem Liegen der Körper unter der Mutterlauge statt.

Da besonders die sauren und übersauren Salze diese Umwandlung erleiden, möchten wir sie auf Hydrolyse zurückführen. Infolgedessen wird unterphosphorige Säure abgespalten, die selbst eine zähe klebrige Substanz ist und so diese Veränderung hervorrufen kann. Das die Hydrolyse bewirkende Wasser entstammt den Körpern selbst, welche sehr wasserreich sind (s. unten).

Derartige saure und übersaure Salze solcher komplexer Kationen er-

¹⁾ R. WEINLAND und A. HERZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 45 (1912), 2670; s. auch R. WEINLAND und E. BÜTTNER, *Z. anorg. Chem.* 75 (1912), 316.

leiden auch sonst leicht Hydrolyse, wie z. B. die sauren Acetate der Penta- und Triacetatotrichromi-Base.

Alle (stöchiometrisch) neutralen und basischen Salze erleiden diese Umwandlung nicht, die reinen Hypophosphite eingeschlossen. Eine Ausnahme hiervon macht zuweilen das als Ausgangsmaterial benutzte basische Hypophosphit 3:8. Bei diesem kommt der Übergang in die amorphe Masse vor, wenn es nicht sorgfältig von der Mutterlauge, die unterphosphorige Säure enthält, befreit wurde.

Beim Kochen in der Fällungsflüssigkeit erleiden übrigens alle Hypophosphite eine merkwürdige Veränderung in ihrer Beschaffenheit, indem sie sich infolge der Hitze zu einer zähen Masse zusammenballen, die sich, wenn sie weich genug wird, in lange Fäden ausziehen läßt. Diese Eigenschaft mag bei manchen Körpern, die gerade in der Hitze erhalten wurden und selbst nicht sauer sind, Ursache ihres besonderen Verhaltens sein (z. B. die Salze Nr. 15, 16, 17, exper. Teil, S. 36).

Die meisten Verbindungen enthalten Wasser, und zwar einige ziemlich viel. So das Perchlorathypophosphit (Nr. 6) 18, das gelbe oktaedrische Chloroferriat (Nr. 8) 12 Moleküle. Wasserfrei ist dagegen das (in der Hitze oder nach Rose) dargestellte normale Hypophosphit Nr. 20. Die hohen Wassergehalte sind insofern auffallend, als man bei in Wasser schwer löslichen Stoffen, wie diese es sind, einen solchen Wassergehalt sonst nicht antrifft. Dieses Wasser ist allerdings sehr locker gebunden, manche Salze verwittern schon rasch an der Luft, so daß es oft nicht möglich war, den ursprünglichen Wassergehalt genau festzustellen. Dies fanden wir besonders bei den reinen basischen Hypophosphiten S. 20. Über Chlorcalcium verlieren sie alle das gesamte Wasser, woraus hervorgeht, daß das Wasser keinen wesentlichen Anteil an der Konstitution der Verbindungen hat. Sehr wasserhaltig sind übrigens auch andere Salze analoger Kationen mit organischen Säuren. So enthält das Chlorid der Hexaacetatotrichromi-Base 8 Moleküle Wasser, das Hexachloroantimoniat 10-Moleküle.²⁾

An der Luft sind sämtliche Körper unbegrenzt beständig. Wie alle Hypophosphite, so sind auch die in Rede stehenden sämtlich brennbar. Sie entzünden sich beim Erhitzen oder beim Berühren mit einem heißen Magnesiastäbchen.

¹⁾ R. WEINLAND und E. BÜTTNER, *Z. anorg. Chem.* **75** (1912), 354, 367.

²⁾ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3012, 3016.

Das Perchlorat ist explosiv. Solange es wasserhaltig ist, explodiert es erst durch Berührung mit einer Flamme. Man kann sogar ein Stückchen der in die zusammenhängende Masse verwandelten Verbindung (s. oben S. 23) ohne Gefahr zwischen den Fingern an eine Flamme halten; es finden dann nur an der erhitzten Stelle kleine Explosionen statt, die sich aber nicht durch das ganze Stückchen fortpflanzen. Ist das Salz aber über Chlorcalcium scharf getrocknet, so kann es schon bei Berührung mit dem Finger unter lautem Knall explodieren. Der Explosionsdruck ist jedoch nicht groß, denn ein Uhrglas, auf dem die Explosion stattfindet, wird nicht immer zertrümmert. Wir erklären die schlechte Fortpflanzung der Explosion bei dem wasserhaltigen Salze damit, daß die Wassermoleküle eine Pufferwirkung ausüben.

Im Wasser sind die Verbindungen, wie schon erwähnt, sämtlich schwer löslich. Nur die ganz frisch dargestellten Ferrihypophosphite sind merklich löslich (s. exper. Teil, S. 41); getrocknet sind sie es nicht mehr. Viele der Salze erleiden durch Wasser weitgehende Hydrolyse, so daß sie in basische Hypophosphite übergehen (S. 21). Weiter geht aber die Hydrolyse nicht, man bekommt in keinem Fall, wie bei anderen Ferrisalzen, Ferrihydroxyd; so beständig sind diese komplexen Kationen. Die Beständigkeit der Base zeigt sich auch darin, daß die reinen Hypophosphite durch Mineralsäuren, die ziemlich konzentriert sein können (Überchlorsäure 20%ig, Salzsäure 38%ig, Schwefelsäure sogar über 50%ig usw.), in Salze der Hypophosphito-Base mit jenen Säuren verwandelt werden. Hieraus und aus dem Umstande, daß das dreiwertige Eisen in den Lösungen der Salze in den Mineralsäuren durch die unterphosphorige Säure erst bei längerem Erhitzen reduziert wird, muß man schließen, daß in diesen Lösungen die komplexen Kationen noch vorhanden sind. Hierin ist dieser Komplex der unterphosphorigen Säure denjenigen der organischen Säuren weit überlegen. Diese würden unter diesen Umständen völlig zersetzt. Die Beständigkeit des Komplexes ergibt sich auch aus seiner Bildung bei der Einwirkung der unterphosphorigen Säure auf Ferrisalze starker anorganischer Säuren (s. oben S. 19). So beständig der Komplex als Base gegen Säuren ist, so empfindlich ist er gegen Basen. Alkalihydroxyde, Alkalikarbonate oder Ammoniak zersetzen ihn sogleich völlig unter Abscheidung von Ferrihydroxyd. Ebenso wird er von Schwefelammon zersetzt.

Damit ist dieses interessante komplexe Kation bei einer anorganischen Säure zum ersten Mal beobachtet worden. Diese enthält, was vielleicht von Wichtigkeit ist, wie die Carbonsäuren zwei Sauerstoffatome und ist wie sie einbasisch:

Experimenteller Teil.

Als Ausgangshypophosphit diente uns ein aus Eisenchlorid und Natriumhypophosphit dargestelltes Präparat, welches, über Chlorcalcium getrocknet, im wesentlichen die Zusammensetzung eines Dihypophosphits der Base zeigt (vgl. oben S. 20):

Zu seiner Darstellung fügt man unter Umrühren eine Lösung von $\frac{1}{10}$ Mol Ferrichloridhexahydrat (27 g) in etwa 150 ccm kaltem Wasser zu einer solchen von $\frac{3}{10}$ Molen Natriumhypophosphit (32 g $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) in etwa 100 ccm Wasser. Der sogleich entstehende Niederschlag wird durch mäßiges Erhitzen feinpulvrig, dicht und gut filtrierbar. Man wäscht ihn mit wenig kaltem Wasser und trocknet ihn über Chlorcalcium. Weißliches bis blaßrötliches Pulver; wenn feucht oft zusammenklebend (S. 23).

- I. 0.2282 g Substanz: $0.0740 \text{ g Fe}_2\text{O}_3^1) = 22.68\% \text{ Fe}$ und $0.2960 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7^1) = 75.78\% \text{ H}_2\text{PO}_2$.
- II. 0.3470 g Substanz: $0.0960 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 19.35\% \text{ Fe}$ und $0.3808 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 64.11\% \text{ H}_2\text{PO}_2$.
- III. 0.3066 g Substanz: $0.0752 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 17.15\% \text{ Fe}$ und $0.2810 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 53.55\% \text{ H}_2\text{PO}_2$.
- IV. 0.3110 g Substanz: $0.1020 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 22.94\% \text{ Fe}$ und $0.3770 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 70.82\% \text{ H}_2\text{PO}_2$.
- V. 0.3636 g Substanz: $0.0795 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 15.29\% \text{ Fe}$ und $0.2862 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 45.99\% \text{ H}_2\text{PO}_2$.

Das gibt die Verhältnisse: I. $3\text{Fe}:8.58\text{H}_2\text{PO}_2$; II. $3\text{Fe}:8.28\text{H}_2\text{PO}_2$; III. $3\text{Fe}:8.04\text{H}_2\text{PO}_2$; IV. $3\text{Fe}:7.98\text{H}_2\text{PO}_2$; V. $3\text{Fe}:7.74\text{H}_2\text{PO}_2$.

¹⁾ Zur Bestimmung des Eisens und der unterphosphorigen Säure in allen diesen Verbindungen wurde die Substanz in etwa 20 ccm etwa 25%iger Salzsäure gelöst, die Lösung mit ungefähr 3 ccm Brom versetzt und 3 Stunden auf schwach siedendem Wasserbade erwärmt. In dieser Zeit ist die Oxydation der unterphosphorigen Säure zu Phosphorsäure vollendet. (Diese Oxydation verläuft langsamer als man erwarten sollte, daher ist es nötig, das Brom solange einwirken zu lassen. Dies zeigt sich auch darin, daß konzentrierte Salpetersäure und sogar Königswasser die Oxydation bis zu Phosphorsäure so langsam bewirken, daß sie hierzu ungeeignet sind. Das komplexe Kation wird auch in so starken Säuren nur allmählich zersetzt, wodurch die unterphosphorige Säure der Oxydation zugänglich wird.) Aus der oxydierten Lösung wird das Brom durch Erwärmung vertrieben, und hierauf in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelammon Eisen von Phosphorsäure getrennt.

I. Sulfate.

(vgl. oben S. 17.)

1. Hexahypophosphitotriferri-sulfat-hypophosphit.¹⁾

Man übergießt 5 g des Ausgangshypophosphits mit 10 ccm einer Schwefelsäure, die durch Verdünnung von 1 Vol. konzentrierter Säure mit $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasser erhalten wurde, und läßt in der Kälte stehen. Schon nach einem Tag ist der Bodenkörper in ein sehr feines, hartes, knirschendes Pulver verwandelt. Um aber sicher zu sein, daß die Umwandlung vollständig ist, läßt man etwa 3 Tage stehen. Durch Absaugen und Aufstreichen auf Ton gelingt es, diese feinsandigen Körper vollständig von der Mutterlauge zu befreien. Man kann sie nicht mit Wasser waschen, da sie hierbei Hydrolyse erleiden.

Der luftrockene Körper enthält 4 Moleküle Wasser, welche über Chlorcalcium bald vollständig entweichen. Der im Vergleich zu den anderen Verbindungen geringe Wassergehalt ist wohl auf die Bildung in ziemlich konzentrierter Schwefelsäure zurückzuführen. Weißes Pulver mit einem ganz schwachen Stich ins Rötliche; unter dem Mikroskop bei schwacher Vergrößerung traubige Formen, bei starker Vergrößerung Blättchen von rhombischen oder quadratischem Umriß. Die Verbindung zeigt die oben (S. 23) beschriebene Umwandlung in die amorphe Masse nicht.

I.	0.2470 g	Substanz:	0.0753 g	Fe_2O_3 ,	0.2434 g	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
	0.2682 g	„	0.0811 g	Fe_2O_3 , ²⁾	0.0777 g	BaSO_4 .
II.	0.5993 g	„	0.1820 g	Fe_2O_3 ,	0.5916 g	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
	0.4820 g	„	0.1404 g	Fe_2O_3 ,	0.1432 g	BaSO_4 .
III.	0.2160 g	„	0.0658 g	Fe_2O_3 ,	0.2134 g	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
	0.2100 g	„	0.0642 g	Fe_2O_3 ,	0.0618 g	BaSO_4 .
Berechnet:			Fe	21.18,	H_2PO_2	57.57; Fe 21.18, SO_4 12.14.
Gefunden:	I.	„	21.33,	„	57.57;	„ 21.16, „ 11.92,
	„	II.	21.24,	„	57.67;	„ 20.37, „ 12.23,
	„	III.	21.31,	„	57.71;	„ 21.38, „ 12.11.
	0.5360 g	Substanz	verloren	über	Chlorcalcium	0.0489 g H_2O .
		Berechnet:	H_2O	9.11.		
		Gefunden:	„	9.13.		

2. Sulfat-dihypophosphit.

Man löst 3 g des Ausgangshypophosphits in 5 ccm derselben Schwefelsäure wie bei Nr. 1 durch vorsichtiges, sehr gelindes Erwärmen.³⁾ Im

¹⁾ Die Nummern der Salze in diesem Teil sind dieselben wie im allgemeinen Teil.

²⁾ Zur Bestimmung der Schwefelsäure löst man in etwa 30 ccm 15%iger Salzsäure in der Kälte, verdünnt auf etwa 100 ccm, fügt kalt überschüssiges Ammoniak hinzu, erwärmt und filtriert. Das Filtrat enthält die gesamte Schwefelsäure. Das Ferrihydroxyd fällt unter diesen Umständen rein und frei von Hypophosphit aus.

³⁾ Damit keine Reduktion des Eisens durch die unterphosphorige Säure stattfindet.

Laufe mehrerer Tage scheiden sich kleine blaßrote Kriställchen aus, welche wie der vorhergehende Körper von der Mutterlauge befreit werden. Unter dem Mikroskop aggregierte Blättchen. Sie zeigen die Umwandlungserscheinung nicht (S. 23). Lufttrocken enthält der Körper 4 Moleküle Wasser, welche über Chlorcalcium rasch entweichen.

1. Salz mit 4H₂O.

I. 0.3075 g	Substanz:	0.0903 g	Fe ₂ O ₃ ,	0.3387 g	Mg ₂ P ₂ O ₇ .
0.3880 g	„	0.1143 g	Fe ₂ O ₃ ,	0.0567 g	BaSO ₄ .
II. 0.4766 g	„	0.1414 g	Fe ₂ O ₃ ,	0.5264 g	Mg ₂ P ₂ O ₇ .
0.4647 g	„	0.1374 g	Fe ₂ O ₃ ,	0.0603 g	BaSO ₄ .
Berechnet:	Fe	20.73,	H ₂ PO ₄	64.44;	Fe 20.73, SO ₄ 5.94.
Gefunden:	I. „	20.54,	„	64.35;	„ 20.60, „ 6.01,
„	II. „	20.75,	„	64.53;	„ 20.68, „ 5.34.

2. Wasserfreies Salz.

0.1538 g	Substanz:	0.0506 g	Fe ₂ O ₃ ,	0.1826 g	Mg ₂ P ₂ O ₇ ,
0.1630 g	„	0.0533 g	Fe ₂ O ₃ ,	0.0237 g	BaSO ₄ .
Berechnet:	Fe	22.76,	H ₂ PO ₄	70.72;	Fe 20.76, SO ₄ 6.52.
Gefunden:	„	23.01,	„	69.35;	Fe 22.87, „ 5.98.

3. Saures Sulfat.

Man arbeitet möglichst konzentriert, indem man 2 g des Ausgangshypophosphits in 6 ccm einer Schwefelsäure löst, die aus gleichen Volumen konzentrierter Säure und Wasser bereitet wurde. Dies dauert einige Zeit, da man nur ganz gelinde erwärmen darf. Zu dieser Lösung, die zuerst gelb, später aber (nach dem Erkalten) eigentümlich blaßrot gefärbt ist, fügt man zuerst noch wenige (3—4) Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, dann langsam mehrere ccm absoluten Alkohol, wodurch die Verbindung als weißes Pulver gefällt wird.¹⁾

Man trennt von der Mutterlauge durch Aufstreichen auf Ton und wäscht mit wenig Alkohol nach. Man muß dann den Körper sogleich analysieren, da er die wiederholt erwähnte Umwandlung in die zähe Masse ziemlich rasch erleidet. Wir haben daher keine Gewähr dafür, daß er schon völlig trocken war. Deshalb läßt sich sein Wassergehalt nicht mit Sicherheit bestimmen.

I. 0.2834 g	Substanz:	0.0602 g	Fe ₂ O ₃ = 14.83% Fe	und 0.1735 g	Mg ₂ P ₂ O ₇
	= 35.77% H ₂ PO ₄ ;	0.3457 g	Substanz:	0.0728 g	Fe ₂ O ₃ = 14.73% Fe
	und 0.2291 g	BaSO ₄ = 27.27% SO ₄ .			

¹⁾ Da es immerhin möglich gewesen wäre, daß aus diesen Lösungen durch Alkohol Ferrisulfat gefällt wird, haben wir uns durch besondere Versuche davon überzeugt, daß aus Lösungen von Ferrisulfat in Schwefelsäure derselben Konzentration Alkohol nichts abscheidet.

II. 0.3522 g Substanz: 0.0637 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 12.65\%$ Fe und 0.1792 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 29.73\%$ H_2PO_2 ; 0.3514 g Substanz: 0.0693 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 13.79\%$ Fe und 0.2128 g $\text{BaSO}_4 = 24.92\%$ SO_4 .¹⁾

Hiernach verhalten sich Fe : H_2PO_2 ; Fe : SO_4 .

I. 1 : 2.07; 1 : 1.07,
II. 1 : 2.02; 1 : 1.05.

4. Trisulfat-dihypophosphit.

Man verfährt genau wie bei der Darstellung des vorhergehenden Salze (Nr. 3, aber ohne nochmaligen Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure oder auch wie bei Nr. 2), fügt aber statt Alkohol tropfenweise Wasser hinzu. Hierbei scheidet sich die Verbindung als weißes Pulver ab, das auf Ton vorzüglich abtrocknet. Auch dieses Salz wandelt sich in die amorphe Masse um, aber viel langsamer als das vorhergehende, so daß es möglich ist, den Wassergehalt zu bestimmen, da man das Salz immerhin $\frac{1}{2}$ —1 Stunde an der Luft auf Ton trocknen lassen kann

I. 0.1576 g Substanz: 0.0382 g Fe_2O_3 , 0.1252 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
0.1952 g „ 0.0478 g Fe_2O_3 , 0.0664 g BaSO_4 .
II. 0.1667 g Substanz: 0.0395 g Fe_2O_3 , 0.1297 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
0.2160 g „ 0.0510 g Fe_2O_3 , 0.0736 g BaSO_4 .
III. 0.2404 g „ 0.0571 g Fe_2O_3 , 0.1878 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
0.3216 g „ 0.0783 g Fe_2O_3 , 0.1145 g BaSO_4 .

Berechnet: Fe 17.02, H_2PO_2 46.27; Fe 17.02, SO_4 14.64.

Gefunden: I. „ 16.95, „ 46.41; „ 17.12, „ 14.01,
„ II. „ 16.57, „ 45.46; „ 16.52, „ 14.02.
„ III. „ 16.60, „ 45.65; „ 17.03, „ 14.65.

5. 4,5-Sulfat-monohypophosphit.

Man löst unter denselben Vorsichtsmaßregeln wie oben 2 g des Ausgangshypophosphits in 6 ccm einer Schwefelsäure, die aus 1 Vol. konzentrierter Säure und $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasser erhalten wurde, und fügt langsam einige ccm absoluten Alkohol hinzu. Man bekommt dieselbe Verbindung, wenn man auch etwas konzentriertere Schwefelsäure und gewöhnlichen Alkohol nimmt. Das Salz verhält sich im übrigen genau wie das vorhergehende und man verfährt bei der Isolierung ebenso wie bei ihm.

¹⁾ Wegen des verschiedenen Wassergehaltes sind die absoluten Werte natürlich schwankend.

I. 0.2947 g Substanz:	0.0695 g Fe_2O_3 ,	0.2058 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
0.3354 g „	0.0773 g Fe_2O_3 ,	0.1691 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
II. 0.4071 g „	0.0947 g Fe_2O_3 ,	0.2847 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
0.4250 g „	0.1000 g Fe_2O_3 ,	0.2180 g BaSO_4 .
III. 0.4216 g „	0.0988 g Fe_2O_3 ,	0.2986 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
0.6808 g „	0.1583 g Fe_2O_3 ,	0.3438 g BaSO_4 .
Berechnet:	Fe 16.35, H_2PO_2 41.27;	Fe 16.35, SO_4 21.09.
Gefunden: I. „	16.49, „ 40.80;	„ 16.13, „ 20.75.
„ II. „	16.27, „ 40.86;	„ 16.46, „ 21.11.
„ III. „	16.39, „ 41.38;	„ 16.26, „ 20.79.

II. Perchlorat, Hexachloroantimoniat, Salze mit Eisenchloro-(bromo-) Anionen.

6. Diperchlorat-hypophosphit (S. 17).

Man löst etwa 2 g Ausgangshypophosphit in 20–25 ccm 20%iger Überchlorsäure unter Erwärmen. Beim Erkalten kristallisiert das Salz sofort in Form eines weißen Pulvers. Unter dem Mikroskop beobachtet man traubige Aggregate und vereinzelt Blättchen von rhombischem Umriß und Stäbchen. Sogleich nach der Auskristallisation trennt man durch Aufstreichen auf Ton von der Mutterlauge und läßt wenige Stunden an der Luft trocknen, worauf man analysieren muß, da bei längerem Liegen die Umwandlung in die amorphe, deutlich blaßrote Masse eintritt.

Man kann das Salz auch auf folgende Weise darstellen: zu der obigen Lösung von Ferrihypophosphit in der Überchlorsäure fügt man langsam und unter vorsichtigem Erwärmen noch weitere Mengen Ferrihypophosphit hinzu, solange Lösung eintritt. Man erhält eine eigentümlich blaßrote, etwas schwer flüssige Lösung, aus der nicht durch Kristallisation, sondern durch Zusatz von wenigen Tropfen Wasser oder auch Alkohol das Perchlorat derselben Zusammensetzung erhalten wird. (Große Vorsicht bei dieser Darstellung wegen der Explosionsgefahr!) Über die explosiven Eigenschaften dieser Verbindung, besonders wenn sie entwässert ist, s. oben S. 25. Das lufttrockene Salz enthält 18 Moleküle Wasser.

I. 0.2932 g Substanz:	0.0602 g Fe_2O_3 ,	0.2070 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
0.4685 g „	0.0911 g $\text{AgCl}^{1)}$	

¹⁾ Zur Bestimmung der Überchlorsäure in dieser explosiven Verbindung kann man nicht einfach, wie üblich, mit wasserfreiem Natriumcarbonat erhitzen, sondern man muß die unterphosphorige Säure vorher oxydieren. Hierzu löst man im Platintiegel in wenig konzentrierter Salpetersäure langsam auf, wobei bald unter lebhafter Entwicklung von nitrosen Gasen Oxydation eintritt. Man fügt dann überschüssiges Natriumcarbonat hinzu, verdampft zur Trockene, glüht mäßig usw. — Man kann aber auch in wenig verdünnter Schwefelsäure lösen und mit Kaliumpermanganat oxydieren, wobei sich Mangandioxyd abscheidet. Hierauf wird wiederum überschüssiges Natriumcarbonat hinzugefügt usw.

II. 0.1518 g	„	0.0286 g Fe_2O_3 ,	0.1086 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
0.2182 g	„	0.0514 g AgCl .	
III. 0.1343 g	„	0.0270 g Fe_2O_3 ,	0.0943 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
0.1904 g	„	0.0442 g AgCl .	
IV. 0.2122 g	„	0.0400 g Fe_2O_3 ,	0.1526 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
0.1957 g	„	0.0480 g AgCl .	
V. 0.1710 g	„	0.0348 g Fe_2O_3 ,	0.1224 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
0.1101 g	„	0.0450 g AgCl .	
Berechnet:		Fe 14.21, H_2PO_2 41.34, ClO_4 16.87.	
Gefunden:	I. „	14.36, „	41.25, „ 17.05.
	„ II. „	14.50, „	41.80, „ 16.35.
	„ III. „	14.06, „	41.03, „ 16.10.
	„ IV. „	14.52, „	42.00, „ 17.02.
	„ V. „	14.23, „	41.82, „ 16.98.

7. Hexachloroantimoniat-Hypophosphit (S. 18).

Man löst $2\frac{1}{2}$ g Ferrihypophosphit in 8 ccm konzentrierter Salzsäure (etwa 38%ig) ohne Erwärmen auf und fügt 8 g feste Hexachloroantimonsäure (s. Anm. 2, S. 16) hinzu. Es bildet sich sofort ein Niederschlag, dessen Menge sich vermehrt, während sich die Hexachlorantimonsäure löst. Absaugen, Trocknen auf Ton. Sehr fein kristallinisches, blaßgelbes Pulver. Enthält lufttrocken 18 Moleküle Wasser, die über Chlorcalcium sehr bald völlig sich verflüchtigen. Diese Verbindung behält dauernd ihre feinpulvrige Beschaffenheit.

I. 0.2516 g Substanz: 0.0460 g Fe_2O_3 , 0.1602 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und 0.0638 g Sb_2S_3 + S, wovon 0.0634 g (im CO_2 -Strom erhitzt) 0.0480 g Sb_2S_3 lieferten¹⁾; 0.2603 g Substanz: 0.0475 g Fe_2O_3 , 0.0576 g Sb_2S_3 + S, wovon 0.0562 g 0.0498 g Sb_2S_3 ; 0.1560 g Substanz: 0.1533 g AgCl .²⁾

II. 0.3900 g Substanz: 0.0708 g Fe_2O_3 , 0.2470 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0.2214 g Sb_2S_3 + S, wovon 0.1852 g 0.0631 g Sb_2S_3 ; 0.2050 g Substanz: 0.0373 g Fe_2O_3 , 0.0473 g Sb_2S_3 + S, wovon 0.0467 g 0.0392 g Sb_2S_3 ; 0.2464 g Substanz: 0.2428 g AgCl .

Berechnet:	Fe 12.72,	H_2PO_2 37.05, Sb 13.69,	Cl 24.23.
Gefunden:	I. „	12.79 (12.75), „	37.20, „ 13.71 (13.99), „ 24.31.
	„ II. „	12.70 (12.73), „	37.00, „ 13.81 (13.83) i „ 24.37.

8. Trichloro-hypophosphitoferriat-Hypophosphit (vgl. oben S. 18).

Man übergießt 5 g Ausgangshypophosphit mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure (von etwa 38%) und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen.

¹⁾ Das Antimon wurde in salzsaurer Lösung der Substanz mit Schwefelwasserstoff gefällt oder man oxydiert zunächst, wie immer, mit Brom in salzsaurer Lösung, fügt Ammoniak und Schwefelammon im Überschuß hinzu, filtriert von abgeschiedenem Schwefeleisen ab und fällt Antimonsulfid aus der Sulfosalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure.

²⁾ Aus der mit Hilfe von etwa 6 g Weinsäure bereiteten, mit Salpetersäure versetzten Lösung abgeschieden.

Hierbei bemerkt man bald den Beginn der Umwandlung des Hypophosphits in ein gelbes, kristallisiertes Pulver, welche nach spätesten 2 Tagen vollendet ist. Die Verbindung, die man als leitendes Salz der Reihe benutzen kann, hat ein großes Bildungsbestreben, man erhält sie aus beliebigen anderen Hypophosphiten mit konzentrierter Salzsäure. Von dieser kann man auch mehr oder etwas weniger als oben angegeben nehmen. Unter dem Mikroskop vorzüglich ausgebildete, durchsichtige, gelbe Oktaeder mit häufig abgeschnittenen Ecken. Größere, mit bloßem Auge sichtbare Oktaeder bekommt man durch vorsichtiges Umkristallisieren aus konzentrierter, mäßig erwärmter Salzsäure oder auch indem man bei der Darstellung von vornherein mehr Salzsäure nimmt. Absaugen, Trocknen auf Ton. Lufttrocken besitzt es 12 Moleküle Wasser. Diese verflüchtigen sich leicht über Chlorcalcium. Das Salz behält seine kristallinische Beschaffenheit dauernd bei.

1. Salz mit 12 Molekülen Wasser.

I. 0.2283 g Substanz:	0.0702 g Fe_2O_3 ,	0.1767 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
0.1904 g „	0.1254 g AgCl . ¹⁾	
II. 0.5653 g Substanz:	0.1741 g Fe_2O_3 ,	0.4568 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
0.3083 g „	0.2063 g AgCl .	
III. 0.2743 g „	0.0851 g Fe_2O_3 ,	0.2137 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
0.1436 g „	0.0964 g AgCl .	

Berechnet: Fe 21.58, H_2PO_2 45.26, Cl 16.45.

Gefunden:	I. „ 21.51,	„ 45.22,	„ 16.29.
„	II. „ 21.54,	„ 45.69,	„ 16.55.
„	III. „ 21.72,	„ 45.50,	„ 16.61.

2. Wasserfreies Salz.

I. 0.3123 g Substanz:	0.1158 g Fe_2O_3 ,	0.2903 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
0.2950 g „	0.2359 g AgCl .	
II. 0.2840 g „	0.1048 g Fe_2O_3 ,	0.2631 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
0.2532 g „	0.1997 g AgCl .	

Berechnet: Fe 25.91, H_2PO_2 54.34, Cl 19.75.

Gefunden:	I. „ 25.93,	„ 54.31,	„ 19.78.
„	II. „ 25.81,	„ 54.12,	„ 19.51.

9. Tetrachloroferriat-Dihypophosphit (S. 18).

Aus der gelbbraunen Mutterlauge der vorhergehenden oktaedrischen Verbindung scheiden sich über Schwefelsäure zunächst meistens noch

¹⁾ Um eine Reduktion des Silbers durch die unterphosphorige Säure zu vermeiden, fällt man in verdünnter salpetersaurer Lösung ohne zu erwärmen. Tritt trotzdem Reduktion ein, so löst man das erstmals erhaltene Silberchlorid in Ammoniak, filtriert usw.

einige Oktaeder aus, und hierauf blaßgelbe Blättchen, die unter dem Mikroskop sehr deutlich vierseitige, rechtwinklige Tafeln mit teilweise abgeschnittenen Ecken darstellen. Es ist aber zu bemerken, daß man nicht jedes Mal aus der Mutterlauge des oktaedrischen Körpers die Verbindung bekommt, und wir sind nicht imstande die genaueren Bedingungen, unter denen man sie mit Sicherheit erhält, anzugeben. Scheidet sich die Verbindung überhaupt aus, dann geschieht das ziemlich rasch nach den Oktaedern, bei längerem Stehen bildet sich schließlich so viel Ferrochlorid, daß dieses auskristallisiert.

Man streicht auf Ton und analysiert nach etwa einer Stunde. Läßt man diese übersaure Verbindung länger liegen, so verwandelt sie sich unter Abgabe von Salzsäure in eine gelbe zusammenklebende Masse.

I. 0.2037 g Substanz:	0.0546 g Fe_2O_3 ,	0.1889 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
0.2325 g „	0.1152 g AgCl.	
II. 0.3085 g „	0.0834 g Fe_2O_3 ,	0.2884 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
0.2163 g „	0.1059 g AgCl.	

Berechnet: Fe 18.64, H_2PO_2 54.31, Cl 11.84.

Gefunden: I. „ 18.75, „ 54.18, „ 12.27.

„ II. „ 18.91, „ 54.62, „ 12.11.

(Ein weiteres Salz einer Eisenchlorosäure s. S. 35.)

10. Tetrabromoferriat-Dihypophosphit (S. 18).

Man übergießt 5 g Ausgangshypophosphit mit etwa 10 ccm rauchender (bromfreier) Bromwasserstoffsäure (von etwa 50%). Schon nach kurzer Zeit beginnt die Umwandlung und ist im Laufe von 1—2 Tagen vollendet. Absaugen, trocknen auf Ton. Dunkelrotbraunes, feinkristallinisches Pulver; unter dem Mikroskop größere und kleinere Blättchen von unregelmäßigem Umriß, schon in sehr dünner Schicht deutlich rotbraun. Nach 2—3 stündigem Liegen an der Luft enthält es 12 Moleküle Wasser. Es behält seine kristallinische Beschaffenheit dauernd bei.

I. 0.3581 g Substanz:	0.0883 g Fe_2O_3 ,	0.2447 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
0.1306 g „	0.0767 g AgBr.	
II. 0.3528 g „	0.0874 g Fe_2O_3 ,	0.2450 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
0.2350 g „	0.1378 g AgBr.	

Berechnet: Fe 17.45, H_2PO_2 40.67, Br 24.98.

Gefunden: I. „ 17.25, „ 39.83, „ 24.99.

„ II. „ 17.33, „ 40.57, „ 24.95.

III. Verbindungen, welche man aus Natriumhypophosphit und Ferrisalzen erhält.

(Vgl. oben S. 16.)

Diese Verbindungen erhält man, wenn man auf Ferrisalze weniger als die äquivalente Menge Natriumhypophosphit einwirken läßt. Bei äquivalenter Menge bekommt man die reinen Hypophosphite, wie das Ausgangshypophosphit und die weiter unten zu beschreibenden Salze Nr. 18 bis 22. Die Verbindungen enthalten, mit Ausnahme einer einzigen (Nr. 14), Hydroxogruppen. Sie stellen weißliche Pulver dar, trocknen auf Ton gut ab und erleiden die Umwandlung in die zusammenklebende Masse nicht.

11. Disulfat-hypophosphit.

Man löst 5.0 g Ferrisulfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\frac{1}{100}$ Mol) und 4.2 g $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\frac{4}{100}$ Mole) je in etwa 15 ccm Wasser, vermischt beide Lösungen und erwärmt. Hierbei scheidet sich die Verbindung in Form eines feinen, weißlichen Pulvers aus. Arbeitet man in wesentlich größerer Verdünnung, so bekommt man immer schwefelsäureärmere Salze und schließlich ein reines Hypophosphit, das sich dem Verhältnis 3:8.5 annähert (vgl. Nr. 18). Auf Ton getrocknet enthält es nach 1 bis 2 Stunden 24 Moleküle Wasser. Diese verflüchtigen sich über Chlorcalcium sämtlich ziemlich rasch.

I. 0.2032 g Substanz:	0.0535 g Fe_2O_3 ,	0.1623 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
0.3204 g „	0.0834 g Fe_2O_3 ,	0.0809 g BaSO_4 .
II. 0.1073 g „	0.0290 g Fe_2O_3 ,	0.0860 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
0.2172 g „	0.0590 g Fe_2O_3 ,	0.0570 g BaSO_4 .

Berechnet: Fe 18.38, H_2PO_2 46.41; Fe 18.38, SO_4 10.54.

Gefunden: I. „ 18.41, „ 46.66; „ 18.21, „ 10.39.

„ II. „ 18.90, „ 46.85; „ 19.00, „ 10.80.

12. Dichlorid-monohypophosphit.

Man löst 5.4 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\frac{2}{100}$ Mole) und 4.2 g $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\frac{4}{100}$ Mole) je in etwa 20 ccm Wasser, vereinigt beide Lösungen und erwärmt. Hierbei trübt sich die Flüssigkeit und beim Erkalten scheidet sich die Verbindung als lockeres weißliches Pulver ab. Bei größerer Verdünnung der Lösungen bekommt man immer chlorärmere Fällungen (vgl. Nr. 11) und schließlich ein chlorfreies Hypophosphit annähernd vom Verhältnis 3:8, wie es das Ausgangshypophosphit zeigt. Arbeitet man andererseits so konzentriert wie irgend möglich und mit weniger Natriumhypophosphit so erhält man das Chloroferriat Nr. 14. Immerhin erhält man das in Rede stehende Chlorid bei ziemlich erheblichen Schwan-

kungen der Wassermenge. Im übrigen verfährt man wie bei den vorhergehenden Salzen.

I.	0.1602 g	Substanz:	0.0489 g	Fe_2O_3 ,	0.1474 g	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
	0.1230 g	„	0.0225 g	AgCl .		
II.	0.3358 g	„	0.1056 g	Fe_2O_3 ,	0.3196 g	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
	0.1614 g	„	0.0296 g	AgCl .		
III.	0.1876 g	„	0.0570 g	Fe_2O_3 ,	0.1740 g	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
	0.1080 g	„	0.0206 g	AgCl .		

Berechnet: Fe 21.30, H_2PO_2 53.77, Cl 4.51.

Gefunden: I. „ 21.35, „ 53.82, „ 4.52.

„ II. „ 22.00, „ 55.61, „ 4.54.

„ III. „ 21.25, „ 54.17, „ 4.72.

13. Dinitrat-trihypophosphit.

Man löst 8.0 g Ferrinitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\frac{2}{100}$ Mole) und 4.2 g Natriumhypophosphit ($\frac{4}{100}$ Mole) je in etwa 20 ccm Wasser, vereinigt beide Lösungen und erwärmt. Für alles übrige gilt das im vorhergehenden Gesagte.

I.	0.3387 g	Substanz:	0.0859 g	Fe_2O_3 ,	0.3019 g	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
	0.4538 g	„	4.8 ccm	$\frac{1}{10}$ n-HCl. ¹⁾		
II.	0.2759 g	„	0.0710 g	Fe_2O_3 ,	0.2485 g	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
	0.2765 g	„	2.85 ccm	$\frac{1}{10}$ n-HCl.		
III.	0.1108 g	„	0.0274 g	Fe_2O_3 ,	0.0948 g	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
	0.3620 g	„	3.55 ccm	$\frac{1}{10}$ n-HCl.		

Berechnet: Fe 17.78, H_2PO_2 51.79, NO_3 6.58.

Gefunden: I. „ 17.74, „ 52.07, „ 6.56.

„ II. „ 18.00, „ 52.62, „ 6.39.

„ III. „ 17.30, „ 49.99, „ 6.08.

14. Tetrachloroferriat-trichlorohypophosphitoferriat-hypophosphit (S. 18).

Bei der Darstellung dieses Salzes muß man möglichst konzentriert arbeiten. Man löst 5.4 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\frac{2}{100}$ Mole) in sehr wenig (2 ccm) Wasser und fügt hierzu unter Erwärmen und Umrühren allmählich eine konzentrierte Lösung von $\frac{2}{100}$ Molen $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.2 g in 2 ccm Wasser). Der zunächst entstehende gelbe, in der Hitze zähe Niederschlag löst sich jedes Mal wieder auf, bis auf einmal in der ganzen Flüssigkeit ein gelbes kristallinisches Pulver sich abscheidet. Man saugt noch heiß sogleich ab, um eine möglichst kleine Beimengung von Natriumchlorid

¹⁾ Bestimmung der Salpetersäure durch Reduktion zu Ammoniak in alkalischer Lösung mit DEVEDASCHER Legierung.

zu bekommen, streicht auf Ton und läßt einige Stunden trocknen. Gelbes kristallinisches Pulver, etwas dunkler gelb als das oktaedrische Salz Nr. 8 (S. 31), sonst diesem ganz gleich.

Zur Analyse nimmt man womöglich Präparate, welche bei mikroskopischer Betrachtung keine Würfel von Chlornatrium erkennen lassen. Andernfalls muß man eine Natriumbestimmung machen und das diesem entsprechende Chlor vom Gesamtchlor abziehen. Die Chlornatrium enthaltenden Präparate erscheinen heller gefärbt und färben die Bunsenflamme dauernd intensiv gelb.

I. 0.1907 g Substanz: 0.0657 g Fe_2O_3 , 0.1485 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
0.1851 g „ 0.1612 g AgCl.

II. 0.1551 g „ 0.0535 g Fe_2O_3 , 0.1180 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
0.1487 g „ 0.1281 g AgCl.

Berechnet: Fe 24.15, H_2PO_2 45.02, Cl 21.47.

Gefunden: I. „ 24.10, „ 45.48, „ 21.54.

„ II. „ 24.14, „ 44.46, „ 21.31.

Über CaCl_2 entwässertes Salz: 0.1871 g Substanz: 0.0732 g Fe_2O_3 , 0.1624 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 0.1270 g Substanz: 0.1232 g AgCl.

Berechnet: Fe 26.64, H_2PO_2 49.67, Cl 23.69.

Gefunden: „ 27.36, „ 50.69, „ 24.00.

Chlornatriumhaltiges Präparat: 0.1546 g Substanz: 0.0524 g Fe_2O_3 = 23.72% Fe und 0.1170 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 44.21% H_2PO_2 ; 0.0836 g Substanz: 0.0857 g AgCl = 25.36% Cl; 1.3250 g Substanz: 0.0974 g Na_2SO_4 = 2.38% Na, was entspricht 3.67% Cl.

Hiernach verhalten sich Fe : H_2PO_2 : Cl = 1 : 1.60 : 1.44.

IV. Verbindungen, welche bei der Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Ferrisalze entstehen.

(Vgl. oben S. 19.)

Wie bereits ausgeführt, bekommt man auf diese Weise keine einheitlichen Stoffe, aber aus ihrer Zusammensetzung geht immerhin soviel hervor, daß sie das Hexahypophosphito-triferri-Kation enthalten.

15. Perchlorat-hypophosphite.

Wir haben aus Ferriperchlorat und unterphosphoriger Säure 2 Reihen von Perchlorathypophosphiten dargestellt, und zwar die erste durch Zusatz der unterphosphorigen Säure zu Ferriperchloratlösung, die zweite umgekehrt. Wir verwendeten eine molekular-normale Ferriperchlorat-

lösung (462.3 g $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^1$) in 1 l und eine 25%ige unterphosphorige Säure.

1. Reihe.

Man erwärmt 10 ccm der Ferriperchloratlösung und fügt tropfenweise die Lösung der unterphosphorigen Säure hinzu. Bei Zusatz jeden Tropfens tritt ein Niederschlag auf, der aber wieder verschwindet, bis man 2 bis $2\frac{1}{2}$ ccm zugesetzt hat. Hört man jetzt mit dem Zusatz auf, so kristallisiert sofort ein Salz aus, dessen Zusammensetzung sehr nahe beim Verhältnis $3\text{Fe} : 7\text{H}_2\text{PO}_2 : 2\text{ClO}_4$ liegt. Man hat bei dieser Darstellung eine gewisse Gewähr, stets dieses so zusammengesetzte Salz zu bekommen. Denn solange noch nicht so viel unterphosphorige Säure wie oben angegeben zugesetzt wurde, scheidet sich aus der Lösung nichts aus; bei längerem Stehen kristallisiert schließlich Ferriperchlorat ($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) aus. Wie man sieht, stimmt die Zusammensetzung des Salzes mit dem früher beschriebenen Diperchlorathypophosphit (Nr. 6) überein, nur daß dieses noch $\frac{1}{2}$ Molekül freie unterphosphorige Säure enthält, während das vorliegende ein Neutralsalz ist:

In dem Maße, in dem man weiter unterphosphorige Säure hinzufügt, nimmt in den abgeschiedenen Verbindungen die Überchlorsäure ab und die unterphosphorige Säure zu. Hiermit geht eine geringe Zunahme der Acidität parallel. Alle dargestellten Verbindungen liegen zwischen dem schon angegebenen Verhältnis

Diese Salze sind kristallinisch, blaßrot und trocknen auf Ton vorzüglich ab. Lufttrocken enthalten sie alle Wasser, verwittern aber bald. Nicht selten bilden die Präparate, wohl auch infolge des Erhitzens der Lösung bei der Darstellung, zusammenhängende hautartige Gebilde; es macht den Eindruck, als wären die einzelnen Kriställchen verklebt.²⁾ Die Salze sind, wie das oben beschriebene Perchlorat, explosiv.

Die folgende Tabelle enthält die Reihe dieser Verbindungen, welche man durch Zusatz von 25%iger unterphosphoriger Säure zu 10 ccm molekular-normaler Ferriperchloratlösung bekommt

Angewandte Menge H_3PO_2 (25%ig)	Zusammensetzung des erhaltenen Salzes		Gefundene Procente		
	$\text{Fe} : \text{H}_2\text{PO}_2 : \text{ClO}_4$		Fe	H_2PO_2	ClO_4
a) fast 2 ccm	{	1 : 2.33 : 0.55	17.19	46.50	17.35
b) stark 2 ccm		1 : 2.33 : 0.66	16.22	44.37	18.75
c) etwa 3 ccm		1 : 2.36 : 0.65	16.48	45.50	18.82
d) etwa 5 ccm		1 : 2.50 : 0.60	16.02	46.66	17.12
e) etwa 6 ccm		1 : 2.66 : 0.55	15.64	48.50	15.34
f) etwa 6 ccm		1 : 2.83 : 0.50	15.27	50.35	13.60

¹⁾ WEINLAND und ENSGRABER, *Z. anorg. Chem.* **84** (1913), 367.

²⁾ Siehe S. 23 u. 24.

Diesen Prozenten liegen folgende Bestimmungen zugrunde:

	Substanz	Fe ₂ O ₃	Mg ₂ P ₂ O ₇	Substanz	AgCl
	g	g	g	g	g
a)	0.3671	0.0902	0.2922	0.5095	0.1274
b)	0.2984	0.0692	0.2266	0.2616	0.0707
c)	0.3030	0.0714	0.2360	0.3246	0.0880
d)	0.3205	0.0734	0.2560	0.3502	0.0864
e)	0.2844	0.0636	0.2361	0.3226	0.0713
f)	0.3078	0.0672	0.2653	0.4768	0.0934

2. Reihe.

Man fügt zu 5 ccm 25%iger unterphosphoriger Säure steigende Mengen molekular-normaler Ferriperchloratlösung. Hierbei treten sogleich Fällungen von Perchlorat-hypophosphiten der Base ein. Diese sind alle arm an Überchlorsäure und basischer als die Salze der vorigen Reihe. Die Verhältnisse der äußeren Glieder der Reihe sind $3\text{Fe} : 8\text{H}_2\text{PO}_2 : 1\text{ClO}_4$ und $3\text{Fe} : 7\text{H}_2\text{PO}_2 : 2(\text{OH})$, die selbst jedoch nur annähernd erreicht werden. Am Ende hat man so ein fast reines basisches Ferrihypophosphit. Die Salze bilden weiße Pulver, die nicht wie die der anderen Reihe verklebt sind. Sie sind viel weniger explosiv, da sie ärmer an Überchlorsäure sind; sie verpuffen nur beim Erhitzen, und zwar, je nach ihrem Gehalt an Überchlorsäure, mehr oder weniger stark.

	Angewandte Menge Ferriperchloratlösung	Zusammensetzung d-s erhaltenen Salzes		Gefundene Procente		
		Fe : H ₂ PO ₂ : ClO ₄ : (OH)		Fe	H ₂ PO ₂	ClO ₄
a)	7—7.5 ccm	1 : 2.64	: 0.305 : 0.06	19.03	58.53	10.33
b)	6½ ccm	1 : 2.57	: 0.255 : 0.18	19.48	58.38	8.88
c)	5 „	1 : 2.38	: 0.055 : 0.57	24.74	68.61	2.45
d)	3½ „	1 : 2.34	: 0.035 : 0.63	25.42	68.79	1.61

Diesen Angaben liegen folgende Werte zugrunde:

	Substanz	Fe ₂ O ₃	Mg ₂ P ₂ O ₇	Substanz	AgCl
	g	g	g	g	g
a)	0.3312	0.0901	0.3318	0.3024	0.0450
b)	0.2980	0.0830	0.2978	0.2986	0.0392
c)	0.3234	0.1144	0.3798	0.4553	0.0161
d)	0.1527	0.0555	0.1798	0.4484	0.0104

16. Sulfathypophosphite.

Von den Reihen, die wir aus Ferrisulfat und unterphosphoriger Säure darstellten, führen wir im folgenden nur diejenige an, welche man durch Zusatz von unterphosphoriger Säure zu Ferrisulfatlösung bekommt. Die Ferrisulfatlösung stellten wir ½ molekular-normal dar, indem wir 254 g Fe₂(SO₄)₃ · 6 H₂O in 1 l Wasser lösten. Die unterphosphorige Säure war 25%ig.

Zu 20 ccm der Ferrisulfatlösung fügt man, zunächst kalt, 6 ccm der unterphosphorigen Säure hinzu. Der hierbei zuerst entstehende Niederschlag löst sich beim Umrühren leicht wieder auf. Die Lösung ist eigen-

tümlich blaßrot.¹⁾ Fügt man zu der Lösung, während man sie mäßig erhitzt, tropfenweise die unterphosphorige Säure, im ganzen etwa 1—2 ccm, hinzu, so erhält man Ausscheidungen von Sulfathypophosphiten innerhalb nicht allzuweiter Grenzen schwankender Zusammensetzung. Die Verhältnisse liegen zwischen den Extremen

Ihrem Habitus nach gleichen diese Verbindungen denen der ersten Reihe der Perchlorate Nr. 15 (S. 36).

Wir geben folgende Tabelle der Verbindungen, welche man auf die angegebene Weise erhält.

	Zusammensetzung des erhaltenen Salzes		Gefundene Procente		
	Fe : H ₂ PO ₂ : SO ₄ : (OH)		Fe	H ₂ PO ₂	SO ₄
a)	1 :	2.04 : 0.32 : 0.32	16.04 (16.10)	38.16	8.59
b)	1 :	2.05 : 0.33 : 0.29	20.36 (18.85)	48.62	10.26
c)	1 :	2.26 : 0.27 : 0.20	18.63 (16.68)	49.00	7.70
d)	1 :	2.43 : 0.25 : 0.07	19.38 (18.53)	54.95	8.04
e)	1 :	2.66 : 0.20 —	19.07 (18.87)	59.08	6.49
f)	1 :	2.80 : 0.17 —	18.95 (18.81)	61.83	5.51

Diesen Angaben liegen folgende Bestimmungen zugrunde:

	Substanz	Fe ₂ O ₃	Mg ₂ P ₂ O ₇	Substanz	(Fe ₂ O ₃)	BaSO ₄
	g	g	g	g	g	g
a)	0.3826	0.0648	0.1846	0.1902	(0.0442)	0.0404
b)	0.5374	0.1564	0.4472	0.5530	(0.1490)	0.1396
c)	0.3510	0.0935	0.2944	0.5149	(0.1228)	0.0963
d)	0.2996	0.0830	0.2811	0.3087	(0.0818)	0.0603
e)	0.3210	0.0875	0.3246	0.3006	(0.0811)	0.0474
f)	0.2672	0.0724	0.2828	0.3023	(0.0813)	0.0405

17. Chloridhypophosphite.

Die Ferrichloridlösung war molekular-normal (270.3 g FeCl₃ · 6H₂O in 1 l Wasser), die unterphosphorige Säure 25%ig. Wir fügten zu 10 ccm der Ferrichloridlösung im ganzen etwa 8 ccm der Säure hinzu, wobei man, wie bei der Darstellung der Sulfate Nr. 16, diese am Ende tropfenweise und unter Erwärmen zusetzt. Die sich ausscheidenden weißlichen Salze stimmen in ihren Eigenschaften mit den vorigen überein. Die Mutterlauge ist auffallend kanariengelb. Die Verhältnisse der beiden äußeren Glieder sind 3Fe : 7H₂PO₂ : 2Cl und 3Fe : 8H₂PO₂ : 1OH. Man erhält somit meist schwach basische Salze, am Ende der Reihe steht sogar ein reines Ferrihypophosphit.

¹⁾ Die von uns benützte MERKSche unterphosphorige Säure war calciumhaltig. Daher schied sich bei diesem Versuch auch Calciumsulfat aus, von dem abfiltriert werden mußte.

Folgende Tabelle gibt Aufschluß über die Reihe dieser Verbindungen:

	Zusammensetzung des erhaltenen Salzes	Gefundene Procente		
	Fe: H ₂ PO ₂ : Cl: (OH)	Fe	H ₂ PO ₂	Cl
a)	1: 2.34 : 0.65 —	14.83	40.45	6.13
b)	1: 2.43 : 0.46: 0.11	15.16	42.91	4.43
c)	1: 2.56 : 0.20: 0.24	21.02	62.76	2.67
d)	1: 2.65 : 0.02: 0.33	23.07	71.27	0.29

Diese Werte ergeben sich aus folgenden Bestimmungen:

	Substanz	Fe ₂ O ₃	Mg ₂ P ₂ O ₇	Substanz	AgCl
	g	g	g	g	g
a)	0.3325	0.0705	0.2302	0.2293	0.0568
b)	0.3272	0.0709	0.2403	0.3110	0.0557
c)	0.2518	0.0601	0.2705	0.3012	0.0325
d)	0.2347	0.0774	0.2863	0.4453	0.0053

V. Ferrihypophosphite.

(Vgl. oben S. 20ff.)

18. Dihypophosphit (3:8).

Das oben (S. 26) als Ausgangshypophosphit bezeichnete Salz stellt im ganzen das in Rede stehende Hypophosphit mit dem Verhältnis 3Fe:8H₂PO₂ dar. Um es ganz rein darzustellen, fügt man zu einer Lösung von 10.8 g FeCl₃·6H₂O (⁴/₁₀₀ Mole) in 40—50 ccm Wasser eine solche von 12.7 g NaH₂PO₂·H₂O (¹²/₁₀₀ Mole) in 25—30 ccm Wasser.¹⁾ Man erwärmt dann mäßig, worauf sich der gebildete Niederschlag in ein gut absitzendes, sandiges Pulver verwandelt. (Arbeitet man in anderer Konzentration oder mit mehr oder weniger warmen Lösungen, so kann es vorkommen, daß das Salz mehr oder weniger basisch als das Salz 3:8 ausfällt. Arbeitet man verdünnter und heiß, so erhält man basischere Präparate, die zwischen 3:7 und 3:8 liegen, s. auch Nr. 19). Absaugen und auf Ton trocknen. Weißes lockeres Pulver mit einem geringen Stich ins Rötliche. Das Salz ist wasserhaltig, verwittert aber sehr rasch schon an der Luft. Präparate, die gerade lufttrocken waren, enthielten rund 24 Moleküle Wasser. Über Chlorcalcium wird das Salz ziemlich rasch wasserfrei.

(1137.4; für wasserfreies Salz Mol.-Gew. 705.01).

1. Salz mit 24 H₂O.

I. 0.3026 g	Substanz:	0.0634 g	Fe ₂ O ₃ ,	0.2352 g	Mg ₂ P ₂ O ₇ .
II. 0.4006 g	„	0.0857 g	Fe ₂ O ₃ ,	0.3168 g	Mg ₂ P ₂ O ₇ .

Berechnet: Fe 14.73, H₂PO₂ 45.76.

Gefunden: I. „ 14.65, „ 45.41.

„ II. „ 14.96, „ 46.20.

¹⁾ Man kann in diesem Falle auch umgekehrt die Eisenlösung zu der Natriumhypophosphitlösung fügen, wie bei der Darstellung des Ausgangshypophosphits (S. 26).

2. Über CaCl_2 entwässertes Salz.

- I. 0.4193 g Substanz: 0.1410 g Fe_2O_3 , 0.5272 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
 II. 0.4873 g „ 0.1653 g Fe_2O_3 , 0.6158 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Berechnet: Fe 23.76, H_2PO_2 73.83.

Gefunden: I. „ 23.52, „ 73.46.

„ II. „ 23.73, „ 73.84.

19. Sesquihypophosphit (6:15).

Für die Darstellung dieses Salzes bemerken wir zuerst, daß frisch gefällte Hypophosphite in Wasser merklich löslich sind. Die Lösungen sind vollständig farblos; daß Ferrihypophosphit gelöst ist, erkennt man an der Fällung von Ferrihydroxyd auf Zusatz von Ammoniak.

Man löst 3.2 g ($\frac{3}{100}$ Mole) $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 40 ccm Wasser und fügt eine Lösung von 2.7 g ($\frac{1}{100}$ Mol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 60 ccm Wasser hinzu. Bei dieser Konzentration der Lösungen tritt meistens kein Niederschlag auf oder wenn dies geschieht, läßt er sich durch Zusatz von Wasser wieder in Lösung bringen. Er stellt bereits das Sesquihypophosphit vor. Schöner Präparate und in besserer Ausbeute erhält man aber aus der obigen Lösung entweder durch Erhitzen oder indem man sie über Schwefelsäure im Vakuum verdunsten läßt. Der durch Erhitzen abgeschiedene Körper bildet ein voluminöses, feines, rein blaßrötliches Pulver. Das auskristallisierte Salz bildet eine sehr dünne, blaßrote Kruste. Unter dem Mikroskop beobachtet man mitunter bei guter Vergrößerung Blättchen von quadratischem oder rhombischem Umriß. Die Salze sind wasserhaltig, verlieren das Wasser aber so rasch, daß eine genauere Feststellung des Wassergehaltes nicht möglich ist.

(Mol.-Gew für wasserfreies Salz 1361.97).

I. Wasserhaltige Salze.

- I. 0.3342 g Substanz: 0.0630 g Fe_2O_3 = 13.18% Fe und 0.2175 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$,
 = 38.02% H_2PO_2 .
 II. 0.1995 g Substanz: 0.0430 g Fe_2O_3 = 15.07% Fe und 0.1537 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$,
 = 45.01% H_2PO_2 .
 III. 0.2963 g Substanz: 0.0869 g Fe_2O_3 = 20.51% Fe und 0.3028 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$,
 = 59.71% H_2PO_2 .
 IV. 0.1294 g Substanz: 0.0422 g Fe_2O_3 = 22.81% Fe und 0.1467 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$,
 = 66.23% H_2PO_2 .

Hiernach verhalten sich: Fe: H_2PO_2

I. 1:2.48

II. 1:2.56

III. 1:2.50

IV. 1:2.49.

2. Wasserfreie Salze.

I. 0.3026 g Substanz: 0.1063 g Fe_2O_3 , 0.3721 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.II. 0.2890 g „ 0.1020 g Fe_2O_3 , 0.3542 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.Berechnet: Fe 24.60, H_2PO_4 70.02.

Gefunden: I. „ 24.57, „ 71.84.

„ II. „ 24.68, „ 71.60.

20. Normales Hypophosphit (3:9).¹⁾

Zur Darstellung dieser Verbindung muß man ziemlich konzentrierte Lösungen benutzen und die Eisenchloridlösung in der Hitze in diejenige des Natriumhypophosphits eingießen.

1. Man kann dieselben Lösungen benutzen wie bei der Darstellung des Dihypophosphits (Nr. 18, S. 40), aber man muß die heiße Eisenlösung ziemlich langsam in die gleichfalls erhitzte Natriumhypophosphitlösung eingießen, wobei die zuerst entstandene Fällung sich löst. Meistens genügt schon ein größerer Teil der Eisenlösung. Hierbei scheidet sich die Verbindung häufig in Form eines schweren, knirschenden, weißen Pulvers aus.

2. Man kann auch konzentriert arbeiten, indem man zu einer heißen Lösung von 5–10 g Natriumhypophosphit in gleichen Teilen Wasser von einer Ferrichloridlösung derselben Konzentration tropfenweise solange setzt, als der zuerst immer entstehende Niederschlag sich löst. Mit einem Male beginnt die Abscheidung einer reichlicheren Menge des Hypophosphits. Die hier zuerst ausfallenden Niederschläge können manchmal schwach basisch sein (z. B. $3\text{Fe}:8.7\text{H}_2\text{PO}_4$). Aber die im Filtrat von diesen durch weiteren Zusatz von Eisenchlorid auf dieselbe Weise zu erhaltenen Hypophosphite sind normal. Dieses Präparat ist sehr feinpulvrig und blaßrosa.

3. Endlich bekommt man das normale Salz, jedoch nicht so leicht, bei der Behandlung von Ferrihydroxyd mit wäßriger unterphosphoriger Säure, wie im allgemeinen Teil erwähnt wurde (S. 15). Man muß frisch und kalt gefälltes Ferrihydroxyd benutzen, da älteres oder heiß gefälltes nur sehr langsam oder unvollständig in das Hypophosphit verwandelt wird. Man verwendet auf 1 Molekül Ferrihydroxyd etwa 4–5 Moleküle unterphosphorige Säure; je mehr von dieser vorhanden ist, desto rascher verläuft die Umwandlung. Hierbei löst sich ein erheblicher Teil des Ferrihydroxyds und aus dieser Lösung kristallisiert das in Rede stehende Ferrihypophosphit besonders schön und in reichlicher Menge aus.

Auch durch längeres Digerieren von beliebigen Ferrihypophosphiten mit unterphosphoriger Säure bekommt man das normale Salz, hat aber hierbei keine Gewähr für die Vollständigkeit der Umwandlung (s. S. 21).

¹⁾ Das MERKSche Präparat stellt dieses Hypophosphit vor.

Die so dargestellten normalen Hypophosphite sind meist wasserfrei. Nur wenn man (nach der zweiten Darstellungsweise) bei größerer Verdünnung, auch bei geringerer Hitze, ein Neutralsalz erhält, so ist es meist wie die anderen Hypophosphite wasserhaltig, ebenso wie auch das durch Digestion von Ferrihypophosphiten mit unterphosphoriger Säure erhaltene Präparat.

I. 0.2165 g Substanz:	0.0683 g Fe_2O_3 ,	0.2870 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
II. 0.3032 g „	0.0966 g Fe_2O_3 ,	0.4032 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
III. 0.1950 g „	0.0620 g Fe_2O_3 ,	0.2624 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Berechnet: Fe 22.25. H_2PO_2 77.75.

Gefunden: I. „ 22.06, „ 77.45.

„ II. „ 22.28, „ 77.69.

„ III. „ 22.22, „ 78.59.

Wasserhaltige Salze.

I. 0.1661 g Substanz:	0.0449 g Fe_2O_3 = 18.91% Fe und 0.1868 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 65.70% H_2PO_2 .
II. 0.2173 g Substanz:	0.0501 g Fe_2O_3 = 16.13% Fe und 0.1710 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 45.97% H_2PO_2 .

Hiernach verhalten sich: Fe: H_2PO_2

I. 1: 2.98.

II. 1: 3.06.

21. Monohypophosphit (3:7).

Zur Darstellung dieser Verbindung kocht man ein Ferrihypophosphit, am einfachsten das Ausgangshypophosphit 3:8, aber auch ein beliebiges anderes Salz der Base, mit Wasser (5 g mit etwa 50 ccm) 2—3 Stunden am Rückflußkühler. Absaugen, mit heißem Wasser etwas nachwaschen, an der Luft trocknen. Im Filtrat ist zweiwertiges Eisen und Phosphorsäure nachweisbar (S. 21).

Es kommt zuweilen vor, daß nebenher etwas Ferrihydroxyd entsteht und das Präparat verunreinigt. Reine Präparate sind völlig weiß, mit einem geringen Stich ins Rötliche; sie bestehen aus eigentümlich kugligen, lockeren Gebilden. Das frische wasserhaltige Salz verwittert rasch an der Luft, indem es sichtbar zerstäubt. Die Feststellung des Wassergehaltes ist daher nicht genau ausführbar. Bei lufttrockenem Salz kommen auf ein Atom Eisen etwa 12 Moleküle Wasser.¹⁾

¹⁾ Eine andere Bildungsweise ist im Folgenden (Nr. 22) beschrieben.

1. Wasserhaltige Salze.

- I. 0.4810 g Substanz: 0.0857 g Fe_2O_3 = 12.46% Fe und 0.2816 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
= 34.20% H_2PO_2 .
- II. 0.4272 g Substanz: 0.0804 g Fe_2O_3 = 13.16% Fe und 0.2624 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
= 35.88% H_2PO_2 .
- III. 0.2589 g Substanz: 0.0513 g Fe_2O_3 = 13.86% Fe und 0.1670 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
= 37.68% H_2PO_2 .
- IV. 0.4968 g Substanz: 0.1116 g Fe_2O_3 = 15.71% Fe und 0.3617 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
= 42.54% H_2PO_2 .
- V. 0.1431 g Substanz: 0.0500 g Fe_2O_3 = 24.44% Fe und 0.1648 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
= 67.30% H_2PO_2 .

Hiernach verhalten sich: Fe : H_2PO_2

- I. 1 : 2.36
II. 1 : 2.34
III. 1 : 2.33
IV. 1 : 2.32
V. 1 : 2.36.

2. Wasserfreie Salze.

- II. 0.3089 g Substanz: 0.1124 g Fe_2O_3 , 0.3702 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
II. 0.3504 g „ 0.1273 g Fe_2O_3 , 0.4155 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Berechnet: Fe 25.50, H_2PO_2 69.32.

Gefunden: I. „ 25.45, „ 70.02.

„ II. „ 25.41, „ 69.28.

22. Hypophosphit der Pentahypophosphito-triferri-Base (3 : 6).

Man behandelt ein ganz beliebiges Salz der Base längere Zeit (2 bis 4 Tage) mit kaltem Wasser. Bei einem gelbgefärbten Salze, wie dem oktaedrischen Nr. 8, kann man den Umwandlungsprozeß genau verfolgen, da das entstehende Salz weiß ist. Es fördert die Umwandlung, wenn man, besonders am Anfang, das Wasser zuweilen durch neues ersetzt. Aus den abgossenen wäßrigen Lösungen scheidet sich beim Verdunsten im Vakuum über Schwefelsäure das vorhergehende Salz (Nr. 21) in feinen rötlichen Krusten aus. Der zu hohe Gehalt an unterphosphoriger Säure, den man bei manchen Präparaten findet, rührt daher, daß beim Verdunsten der überstehenden Flüssigkeit sich von dem letzteren Salz beimengt.

Dieses Salz erhält man merkwürdigerweise auch, indem man ein beliebiges Hypophosphit, auch ein basisches Ferrihypophosphit, mit unterphosphoriger Säure digeriert, z. B. 3 g des Ausgangshypophosphits mit 10 ccm 25%iger Säure. Wir erklären dies aus Löslichkeitsunterschieden des Hypophosphits der Pentabase gegenüber den Hypophosphiten der Hexabase (S. 21).

I. Wasserhaltige Salze.

- I. 0.4196 g Substanz: 0.0863 g Fe_2O_3 = 14.38% Fe und 0.2764 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
= 33.52% H_2PO_2 .
II. 0.5955 g Substanz: 0.1345 g Fe_2O_3 = 15.80% Fe und 0.3677 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
= 36.07% H_2PO_2 .
III. 0.3840 g Substanz: 0.1199 g Fe_2O_3 = 21.84% Fe und 0.2046 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
= 49.34% H_2PO_2 .
IV. 0.4125 g Substanz: 0.1413 g Fe_2O_3 = 23.96% Fe und 0.4004 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
= 56.71% H_2PO_2 .

Hiernach verhalten sich: Fe: H_2PO_2

- I. 1: 2.00
II. 1: 1.96
III. 1: 1.94
IV. 1: 2.03.

2. Wasserfreie Salze.

- I. 0.3218 g Substanz: 0.1262 g Fe_2O_3 , 0.3626 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
II. 0.2946 g „ 0.1164 g Fe_2O_3 , 0.3215 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Berechnet: Fe 27.51, H_2PO_2 64.11.

Gefunden: I. „ 27.43, „ 65.83.

„ II. „ 27.63, „ 63.76.

Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität, 18. Oktober 1918.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Oktober 1918.