III. *Ueber die Verbindungen des Eisens mit dem Phosphor; von Carl Freese.*

Die Verbindungen des Eisens mit dem Phosphor sind in doppelter Beziehung von Interesse. Nicht allein dafs sie als würdige Glieder in der Gruppe der an Eigenthümlichkeiten so reichen Phosphorete der genaueren Beachtung von Seiten des theoretischen Chemikers werth gehalten werden, sondern auch dem Eisenhüttenmann ist ihre nähere Kenntnifs ein unabweisbares Bedürfnifs; auch er wird eine jede Erweiterung derselben freudig aufnehmen und in seiner Praxis zu verwerthen suchen, sey es für das Erblasen eines weniger kaltbrüchigen Eisens oder bei Untersuchung der von ihm dargestellten Eisensorten.

Darnach ist es auffallend, dafs die Literatur über diesen Gegenstand noch immer nicht auf jene Vollständigkeit Anspruch machen darf, welche man in vielen, ja den meisten Theilen der anorganischen Chemie zu finden gewohnt ist. Mit Recht kann man wohl behaupten, dafs über die Eisenphosphorete nur verhältnifsmäfsig wenige, zum Theil sich noch widersprechende Angaben existiren, die deshalb vereinzelt und ohne jeglichen theoretischen Zusammenhang dastehen.

In dieser Ueberzeugung habe ich die Eisenphosphorete zum Gegenstand einer längeren Untersuchung gemacht und erlaube ich mir, die bis jetzt gefundenen Thatsachen im Verein mit den aus ihnen gezogenen theoretischen Schlüssen in Folgendem darzulegen.

Es wird mir gestattet seyn, zunächst eine kurze Uebersicht des bisher Bekannten über die Eisenphosphorete zu geben, ohne dabei Details zur Sprache zu bringen. Auf solche werde ich erst, sofern sie unter sich oder mit meinen Erfahrungen im Widerspruch stehen, bei Mittheilung meiner eigenen Untersuchungen am geeigneten Orte eingehen.

In der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts glaubte der schwedische Chemiker Torbern Bergman (*Opuscula physica*, 1783, 3, 109) ein neues Metall, welches er *Siderum* nannte, entdeckt zu haben. Er hatte nämlich gefunden, daß sich aus der Lösung eines aus Raseneisenstein erblasenen Eisens in Schwefelsäure bei längerem Stehen an der Luft ein weißes Pulver niederschlug (eine Thatsache, die sich bekanntlich aus der Umwandlung des in Lösung befindlichen Eisenoxydulphosphats in Oxydphosphat erklärt), welches Pulver sich durch Glühen mit Kohle in eine stahlgraue metallische Masse, Bergman's *Siderum*, umwandeln liefs. Scheele bewies dann aber 1785, daß dieses vermeintliche Metall aus Eisen und Phosphor bestehe.

Jene von Bergman in Schweden beobachtete Thatsache wurde um dieselbe Zeit in Deutschland von Meyer gefunden (Schriften der Berlinischen Gesellschaft naturforschender Freunde, 1781. 2, S. 334); auch dieser glaubte aus einer neuen »weißen Erde« ein Metall, das er *Hydrasiderum* nannte, dargestellt zu haben; aber im Jahre 1784 erkannte er sein Metall als »ein Eisen mit Phosphorsäuregehalt.«

Somit war nicht allein die Kaltbrüchigkeit des Eisens in ihrer Ursache erkannt, man hatte dadurch auch eine Methode zur Darstellung eines Phosphoreisens gefunden, denn der Phosphor konnte nur durch irgend welche Phosphate, die in der Beschickung des Hochofens, welcher jenes Eisen geliefert hatte, enthalten gewesen, in diesen gelangt und im Verlaufe des Schmelzprocesses von dem Eisen aufgenommen seyn. Man brauchte also nur, wenn es der Darstellung von Phosphoreisen galt, Substanzen, die einerseits Eisen, andererseits Phosphorsäure enthielten, mit Kohle zu glühen und in der That sind seit Ende des vorigen Jahrhunderts viele derartigen Versuche angestellt und beschrieben.

So erhielt Pelletier (Chem. Annalen v. Crell, 1796, Bd. 2, S. 148) durch Glühen gleicher Theile Eisenfeile und Phosphorglas mit $\frac{1}{18}$ Kohlenstaub ein Phosphoreisen, das nach ihm 80 Proc. Eisen und 20 Proc. Phosphor enthielt.

Pelletier gab außerdem an, daß der Zusatz von Kohle hierbei nicht unbedingt nöthig sey; indess ist es nach dem jetzigen Stande der Wissenschaft eine ausgemachte Sache, daß er in diesem Falle nur ein Gemenge von Phosphoreisen und Eisenphosphat erhielt.

Berthier (*Ann. de Chim. et de Phys.* 33, p. 180) stellte ein Phosphoreisen dar, indem er 1 Thl. Eisenoxyd mit 2 bis 3 Thln. einer Mischung von 0,5 phosphorsaurem Kalk, 0,25 Quarzpulver und 0,25 Boraxglas in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel glühte. Aehnlich ist die von Wöhler gegebene Vorschrift zur Darstellung von Phosphoreisen. Man soll nach ihm (*Gmelin's Chemie* 1844, Bd. 3, S. 209) 8 Thl. Eisenfeile, 10 Thl. Knochenasche, 5 Thl. Sand und 1 Thl. Kohlenpulver bei einer zur Schmelzung des sich dabei bildenden kieselsauren Kalks hinreichenden Temperatur glühen. Berzelius empfiehlt ferner in seiner *Chemie* von 1844, Bd. 2, S. 730 ein Glühen von phosphorsaurem Eisenoxydul mit dem vierten Theil Kohle. Endlich hat Struve (*Journ. für pract. Chemie*, Bd. 79, S. 337) nach demselben Princip ein Phosphoreisen durch Glühen von phosphorsau rem Eisenoxyd in einem mit Zuckerkohle ausgefütterten hessischen Tiegel erhalten.

Während so die Darstellung von Phosphoreisen durch Reduction von Phosphaten mittelst Kohle in der Glühhitze auf die mannigfaltigste Weise versucht worden, ist die Reduction eines Eisenphosphats in der Glühhitze durch Wasserstoff statt der Kohle bis jetzt nur von Struve (*Journ. für pract. Chemie*, Bd. 79, S. 333) ausgeführt und beschrieben worden.

Es hat ferner nicht an Versuchen gefehlt, Eisen und Phosphor direct bei erhöhter Temperatur zu vereinigen; aber hierüber finden wir je nach der Art, wie man solches bewerkstelligte, die verschiedensten Angaben über Zusammensetzung und Eigenschaften des erhaltenen Phosphoreisens, was leicht erklärlich, da man sogar theilweise die Luft bei diesem Versuche nicht oder nur unvollständig ausschloß, also dann nur Präparate erhielt, die nicht Phosphoreisen

waren, sondern dieses nur in gröfserer oder kleinerer Menge enthielten. Wenn Hatchett (Gmelin's Chemie, 1844, Bd. 3, S. 209) dadurch ein reines Eisenphosphoret zu erhalten glaubte, dafs er einfach Phosphorstücke auf glühende Eisenfeile warf, so mag ihn der wissenschaftliche Standpunkt seines Zeitalters entschuldigen; dagegen mufs es befremden, dafs Percy in der neuesten Zeit (dessen Metallurgie, deutsch von Wedding 1864, Bd. 2, S. 78) auf dieselbe Weise eine bestimmte chemische Verbindung Fe^xP (hier $\text{Fe} = 56$ und $\text{P} = 31$ angenommen) erhalten haben will. Die von Percy angegebenen Eigenschaften seines Eisenphosphorets lassen sofort erkennen, dafs dieses nur ein Gemenge von Eisen mit Phosphoreisen ist, abgesehen von dem unfehlbaren Sauerstoffgehalt des Präparats. Wo man dagegen die directe Vereinigung von Eisen und Phosphor bei erhöhter Temperatur in einem Wasserstoffstrom vornahm, erhielt man auch fast übereinstimmende Resultate, nämlich ein Phosphoreisen von der Zusammensetzung FeP , dessen Eigenschaften indess von den einzelnen Forschern nicht ganz übereinstimmend angegeben sind. In der bezeichneten Weise verfahren Schrötter (Wien. Akad. Ber. 1849, Mai, S. 301), Hvoslef (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 100, S. 99) und Struve (Journ. f. pract. Chem. Bd. 79, S. 337).

In der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts wurden die Versuche zur Lösung eines Problems von Seiten der grössten Chemiker jener Zeit Ursache zur Aufindung einer neuen Methode zur Darstellung von Phosphoreisen. Nachdem nämlich von Gengembre 1783, sowie durch Kirwan 1784 das selbstentzündliche und sodann von H. Davy im Jahre 1812 das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas entdeckt war, suchte man die Ursache des verschiedenen Verhaltens beider Gase, die nahe gleiche Zusammensetzung zeigten, zu erforschen. Wenn auch diese Aufgabe noch heute nicht vollständig gelöst ist, so haben doch die zu diesem Zweck angestellten Versuche, namentlich die von H. Rose und Dumas, die Chemie mit einer Menge inter-

essanter Thatsachen bereichert, von denen hier die Bildung von Eisenphosphoreten beim Erhitzen von Eisen oder dessen Chlor- resp. Schwefelverbindungen im Phosphorwasserstoffgas hervorzuheben ist. So ermittelte Dumas (*Ann. de Chim. et Phys.* T. 31, p. 133) dadurch die Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases, daß er Eisen im Ueberschuss in diesem Gase erhitze; während sämtlicher Phosphor vom Eisen aufgenommen wurde, blieb das $1\frac{1}{2}$ fache Volum an Wasserstoff von dem des angewandten Phosphorwasserstoffs zurück. Dumas hatte ein anderes Ziel als die nähere Untersuchung des hierbei entstehenden Phosphoreisens; darum finden wir dieses von ihm auch nirgends näher beschrieben. Ich habe solches indess speciell untersucht und werde weiter unten darüber handeln.

H. Rose hat zur Lösung des erwähnten Problems das Verhalten des Phosphorwasserstoffgases gegen die verschiedensten Körper untersucht und in einer Reihe höchst werthvoller Abhandlungen in Poggendorff's Annalen veröffentlicht. Von diesen interessirt uns hier einmal die Angabe Bd. 24, S. 301, nach der sich beim Erhitzen von wasserfreiem Eisenchlorid in einem Phosphorwasserstoffstrom ein Phosphoreisen bildet, das er indess nicht näher beschrieben hat und sodann (Bd. 6, S. 212, sowie Bd. 24, S. 333) die Darstellung eines Phosphoreisens von der Zusammensetzung Fe^3P^4 durch Erhitzen von Schwefelkies in demselben Gase. Letzteres Phosphoreisen ist von H. Rose näher untersucht und beschrieben. Meine nicht ganz mit Rose's Angaben übereinstimmenden Erfahrungen werden mich veranlassen, später hierauf zurückzukommen.

Die Ueberführung eines Eisenphosphorets in ein anderes ist bisher nur von Hvoslef versucht. Derselbe will durch Glühen des Phosphorets FeP unter einer Decke von Borax die Verbindung Fe^3P (Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 100, S. 100) erhalten haben.

Während die Darstellung von Eisenphosphoreten auf trockenem Wege mit größerem oder geringerem Erfolg ver-

sucht ist, hat man sich bisher vergebens bemüht, solche auf nassem Wege zu erhalten.

Indem ich hiermit im Wesentlichen die bis jetzt bekannten Methoden zur Darstellung von Eisenphosphoreten angeführt habe, ohne auf diese selbst, um Wiederholungen zu vermeiden, näher einzugehen, so sey mir jetzt die Vorführung meiner eigenen Versuche gestattet. Da ich alle bisherigen Methoden zu dem vorliegenden Zweck bis auf solche, nach denen man überhaupt nach chemischen Principien kein reines Präparat erwarten darf, geprüft habe und dann auch sämtliche bis jetzt bekannten Eisenphosphorete specieller untersucht, so werde ich die einzelnen von mir dargestellten Verbindungen nach ihrer Zusammensetzung in der Reihenfolge abhandeln, daß ich mit der an Phosphor reichsten Verbindung beginne. Es ist vielleicht noch nöthig, um Mißdeutungen zu vermeiden, hier ausdrücklich hervorzuheben, daß ich gemäß den neueren Ansichten in der Chemie das Atomgewicht des Eisens $= 56$, das des Phosphors $= 31$ annehme, wodurch natürlich das Atomverhältniß zwischen Eisen und Phosphor in den Verbindungen beider gegen die früher herrschenden Ansichten, nach denen man $\text{Fe} = 28$ und $\text{P} = 31$ annahm, dahin abgeändert wird, daß bei derselben Atomzahl des Phosphors sich die des Eisens auf die Hälfte reducirt.

Phosphoreisen von der Zusammensetzung Fe^3P^4 .

Während man bis jetzt nur eine von H. Rose angegebene Darstellungsweise dieses Phosphoreisens kannte (Poggendorff's Annal. Bd. 6, S. 212 und Bd. 24, S. 333), nämlich die durch Erhitzen von Schwefelkies in einem Strome von Phosphorwasserstoffgas, habe ich auf mehrfache Art diese Verbindung erhalten, nämlich zunächst durch Erhitzen von reinem Eisen in einem Strome von Phosphorwasserstoffgas.

Reines Eisenoxyd, das in einer Kugelhöhre, wie man solche bei Chloranalysen anwendet, enthalten war, reducirt ich durch Erhitzen in einem Wasserstoffstrom und liefs

das Eisen in diesem Gase erkalten, um es dann, ohne es vorher an die Luft zu bringen, in einem Strome von Phosphorwasserstoffgas zu erhitzen. Dieses wurde durch Kochen von amorphem Phosphor mit concentrirter Kalilauge in einem Kolben dargestellt, weil sich hierbei bekanntlich nicht selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff entwickelt und also der Versuch weniger gefährlich ist. Indem ich einen bedeutenden Ueberschuß an Phosphor gegen die Kalilauge anwandte, war ich sicher, daß dem Phosphorwasserstoff nur Spuren freien Wasserstoffs beigemengt waren. Aus dem Kolben leitete ich das Gas durch eine Flasche, die eine concentrirte Chlорcalciumlösung enthielt, um die Stärke des Gasstroms beobachten zu können und das Gas hier schon theilweise zu trocknen; von da passirte es drei mit Chlорcalcium gefüllte Trockencylinder. Zu Anfang der Entwicklung mußte ich bei dem Erhitzen des Kolbens sehr vorsichtig seyn, um einer Zertrümmerung desselben vorzubeugen, weil bekanntlich auch dieser nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoff auf 100° erwärmt selbstentzündlich wird. Wenn also diese Temperatur erreicht war und noch nicht alle Luft aus dem Kolben entfernt, so fand auf ihre Kosten ein theilweises Verbrennen des Phosphorwasserstoffs und deshalb ein plötzliches Zurücksteigen der Chlорcalciumlösung statt. Dieses ist indess weniger gefahrvoll, als das vorläufige Ausströmen des Gases aus dem Kolben in die Luft. Sobald eine regelmässige Gasentwicklung eingetreten war, verband ich den letzten Trocken-Cylinder mit der das reducirte Eisen enthaltenden Kugelhöhre, wartete indess noch mit dem Erhitzen der Kugel, bis ich überzeugt, daß auch aus dieser alle Luft entfernt war. Denn geschieht das Erwärmen schon vorher, so findet auf Kosten dieser Luft ein Verbrennen des Eisens sowohl wie des Phosphorwasserstoffs statt und wird hierdurch die Röhre auch nicht zertrümmert, so hat das Eisen doch damit Sauerstoff aufgenommen, der, wie ich weiter unten zeigen werde, im Verlaufe des Processes nicht wieder entfernt wird, also zur Bildung eines unreinen Präparats Anlaß giebt. Wie alle

Luft aus der Kugelhöhre durch den Phosphorwasserstoff verdrängt seyn mußte, erhitze ich die Kugel mit dem Eisen zum schwachen Rothglühen. Der hintere Schenkel der Röhre war etwas weiter gewählt, um ein Verstopfen desselben durch den von der Zersetzung des Phosphorwasserstoffs in der Hitze herrührenden und sich hier absetzenden Phosphor zu vermeiden. Aus der Kugelhöhre entwich das Gas durch ein langes Glasrohr, an dessen Mündung es sich mitunter von selbst entzündete, in Folge eines Gehalts an Phosphordampf. Durch mehrfache Versuche habe ich gefunden, daß bei Anwendung von 3 bis 4 Grm. Eisen ein Erhitzen von 4 bis 5 Stunden in dem Phosphorwasserstoffgas nöthig ist, um ein Phosphoreisen von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Nach Ablauf dieser Zeit liefs ich das Präparat in jenem Gase erkalten.

Das auf diese Weise erhaltene Eisenphosphoret bildet ein dunkelbläulichgraues, nicht magnetisches Pulver von 5,04 spec. Gew., an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich. Auf den ersten Blick scheint es, als ob dieses Phosphoret in Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure oder concentrirter Schwefelsäure selbst beim Kochen ganz unlöslich sey (worüber ich weiter unten ausführlich handeln werde). Dagegen löst es sich in Königswasser beim Erwärmen ziemlich leicht und vollständig auf zu phosphorsaurem Eisenoxyd, weshalb ich solches als Lösungsmittel zum Zweck der quantitativen Analyse anwandte. Wenn ich diese hier zunächst anführe und dann erst auf die weiteren Eigenschaften dieses Phosphorets eingehe, so mag mich der Umstand entschuldigen, daß sämtliche Verbindungen des Eisens mit dem Phosphor äußerlich sich so wenig von einander unterscheiden, daß fast nur die quantitative Analyse Aufschluß darüber geben kann, mit welcher von ihnen man es zu thun hat.

Von den bekannten Methoden zur quantitativen Analyse der in Rede stehenden Verbindungen habe ich als diejenige, welche die größte Genauigkeit und Einfachheit der Ausführung in sich vereinigt, folgende befunden:

Die Lösung des Eisenphosphoreits in Königswasser übersättigt man mit Ammoniak, zersetzt das niederfallende phosphorsaure Eisenoxyd mit Schwefelammonium und digerirt 12 Stunden in mäßiger Wärme. Sodann filtrirt man das Schwefeleisen mit Beachtung der bekannten Vorsichtsmaafsregeln ab, löst in Chlorwasserstoffsäure, filtrirt den Schwefel ab, oxydirt das Eisen und fällt mit Ammoniak, bestimmt also das Eisen als Eisenoxyd. In dem Filtrat vom Schwefeleisen, das neben phosphorsauem Ammoniak Schwefelammonium enthält, zerstört man zunächst dieses durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure, filtrirt den Schwefel ab, übersättigt dann mit Ammoniak und fällt mit einer klaren Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und freiem Ammoniak den Phosphor als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, um ihn nach dem Glühen als pyrophosphorsaure Magnesia zu bestimmen. Nach dieser Methode habe ich die sämmtlichen in dieser Abhandlung angeführten Analysen von Phosphoreisen ausgeführt.

Die beiden Analysen des in Rede stehenden Phosphoreisens ergaben Folgendes:

a. Angewandt: 0,913 Grm.

$$\begin{array}{rcl} \text{Fe O}^3 & = & 0,746; \text{ folglich Fe} = 0,5222 = 57,20 \text{ Proc.} \\ \text{Mg}^2 \text{P}^3 \text{O}^7 & = & 1,394 \quad \quad \quad \text{P} = 0,38931 = 42,64 \quad \quad \quad \\ & & \hline & & 99,84 \text{ Proc.} \end{array}$$

b. Angewandt: 0,649 Grm.

$$\begin{array}{rcl} \text{Fe O}^3 & = & 0,532; \text{ folglich Fe} = 0,3724 = 57,38 \text{ Proc.} \\ \text{Mg}^2 \text{P}^3 \text{O}^7 & = & 0,980 \quad \quad \quad \text{P} = 0,2737 = 42,17 \quad \quad \quad \\ & & \hline & & 99,55 \text{ Proc.} \end{array}$$

Hieraus ergibt sich das Atomverhältnifs

$$\begin{array}{l} \text{nach a.} \qquad \qquad \qquad \text{nach b.} \\ \text{Fe} = \frac{57,20}{56} = 1,021 \quad \left. \vphantom{\frac{57,20}{56}} \right\} 3. \quad \text{Fe} = \frac{57,38}{56} = 1,025 \quad \left. \vphantom{\frac{57,38}{56}} \right\} 3. \\ \text{P} = \frac{42,64}{31} = 1,375 \quad \left. \vphantom{\frac{42,64}{31}} \right\} 4. \quad \text{P} = \frac{42,17}{31} = 1,360 \quad \left. \vphantom{\frac{42,17}{31}} \right\} 4. \end{array}$$

Darnach ist die Zusammensetzung dieses Phosphoreisens $\text{Fe}^3 \text{P}^4$, denn es ist

	gefunden:	berechnet:
	a.	b.
Fe =	57,20 Proc.	57,38 Proc.
P =	42,64 "	42,17 "
	99,84 Proc.	99,55 Proc.
		100.

Wenn auch dieses Phosphoreisen bei einer oberflächlichen Prüfung in Chlorwasserstoffsäure ganz unlöslich erschien, so fand ich doch bald, daß es bei längerem Kochen mit dieser Säure angegriffen wird; man bemerkt nicht allein einen schwachen Phosphorwasserstoffgeruch, sondern es findet sich neben Eisenoxydul auch Phosphorsäure in der Lösung. Da ich indefs bei der Erkennung des fortgehenden Phosphorwasserstoffs durch den Geruch mich wohl täuschen konnte, so erhitze ich das Phosphoreisen mit der Chlorwasserstoffsäure in einem Kolben, aus dem ich das sich entwickelnde Gas in eine Vorlage leitete, welche eine ammoniakalische Silberlösung enthielt; die zur Verbindung dienende Glasröhre trug zwei mit loser Baumwolle gefüllte Kugeln, damit nicht etwa Spuren der Flüssigkeit im Kolben durch den Gasstrom in die Vorlage geführt werden konnten. Das aus dem Kolben entweichende Gas bewirkte in der That eine dunkle Färbung des Inhalts der Vorlage durch sich abscheidendes Silber und die Flüssigkeit zeigte deutlich einen Phosphorsäuregehalt. Darnach geht also beim Erwärmen dieses Phosphoreisens mit Chlorwasserstoffsäure ein Theil des Phosphors als Phosphorsäure in Lösung, während ein anderer Theil desselben als Phosphorwasserstoff entweicht. Ich stellte mir nun die Aufgabe, die relativen Mengen beider Theile zu ermitteln und dann zu untersuchen, ob dieses Verhältnifs bei Wiederholung des Versuchs dasselbe sey, ob hier also eine gewisse Gesetzmäßigkeit existire. Von der directen Bestimmung des im Phosphorwasserstoff fortgehenden Phosphors mußte ich Abstand nehmen, weil das Phosphoreisen von der Chlorwasserstoffsäure so langsam angegriffen wird, daß zum vollständigen Lösen von 0,1 Grm. ein viertägiges Erhitzen mit der Chlorwasserstoffsäure nöthig ist, also der Apparat durch die salzsauren

Dämpfe bald undicht wird. Vielleicht gelingt mir diese directe Bestimmung in der Folge durch Anwendung eines complicirteren Apparats. Da ich die Zusammensetzung des Phosphoreisens bereits kannte, so genügte es ja auch, diejenige Phosphormenge zu ermitteln, welche zu Phosphorsäure oxydirt, sich nach dem Lösen des Phosphoreisens in Chlorwasserstoffsäure in dieser Lösung vorfand. Hierzu erwärmte ich eine abgewogene Menge des Phosphoreisens mit Chlorwasserstoffsäure in einem Kolben mit langem Halse, der durch einen Trichter theilweise verschlossen war, 8 Tage hindurch fast bis zum Kochen der Säure, diese natürlich von Zeit zu Zeit erneuernd; da aber nach dieser Zeit noch keine vollständige Lösung erreicht war, so filtrirte ich den Rückstand ab, um sowohl ihn wie die Lösung für sich quantitativ zu analysiren. Ich erhielt nach der oben angegebenen Methode bei Anwendung von 1,142 Grm. Phosphoreisen

a) aus dem Rückstande:

$$\begin{aligned} \text{Fe O}^3 &= 0,521, \text{ folglich Fe} = 0,3647 = 31,94 \text{ Proc.} \\ \text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 &= 0,969 \quad \text{»} \quad \text{P} = 0,2706 = 23,69 \quad \text{»} \\ \text{Rückstand} &= 55,63 \text{ Proc.;} \end{aligned}$$

b) aus der Lösung:

$$\begin{aligned} \text{Fe O}^3 &= 0,4115, \text{ also Fe} = 0,28805 = 25,22 \text{ Proc.} \\ \text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 &= 0,292, \quad \text{»} \quad \text{P} = 0,08155 = 7,14 \quad \text{»} \end{aligned}$$

Was zunächst den Rückstand betrifft, so hat dieser genau dieselbe Zusammensetzung wie das angewandte Phosphoreisen, denn es folgt aus Obigem das Atomverhältniss

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe} = 31,94 \text{ Proc.} \\ \text{P} = 23,69 \quad \text{»} \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} \frac{31,94}{56} = 0,570 \text{ Fe} \\ \frac{23,69}{31} = 0,764 \text{ P,} \end{array}$$

welches nahezu = 3Fe:4P ist.

Dagegen folgt aus der Analyse der Lösung das Atomverhältniss

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe} = 25,22 \text{ Proc.} \\ \text{P} = 7,14 \quad \text{»} \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} \frac{25,22}{56} = 0,45 \text{ Fe} \\ \frac{7,14}{31} = 0,23 \text{ P} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Fe} = 25,22 \text{ Proc.} \\ \text{P} = 7,14 \quad \text{»} \end{array}} \right\} = 2\text{Fe}:1\text{P.}$$

Dieses Verhältniß ist so auffallend einfach, daß ich, hier eine Gesetzmäßigkeit ahnend, den Versuch sofort wiederholte. Ich erhitzte 0,2565 Grm. des Phosphoreisens mit Chlorwasserstoffsäure 14 Tage hindurch, aber eine vollständige Lösung war auch hierdurch noch nicht erreicht; deshalb filtrirte ich den Rückstand ab und analysirte die Lösung (ersteren noch einmal zu untersuchen, hielt ich nach dem Vorigen für überflüssig). Ich erhielt hierbei

$$\text{FeO}^3 = 0,1586, \text{ also } \text{Fe} = 0,11102 = 43,28 \text{ Proc.}$$

$$\text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 = 0,111, \quad \text{P} = 0,031 = 12,08 \quad "$$

Folglich ist das Atomverhältniß:

$$\left. \begin{aligned} \text{Fe} &= \frac{43,28}{56} = 0,773 \\ \text{P} &= \frac{12,08}{31} = 0,390 \end{aligned} \right\} = \left\{ \begin{aligned} 2 \text{ Fe} \\ 1 \text{ P.} \end{aligned} \right.$$

In der Lösung waren also wie vorhin fast genau 2Fe gegen 1 P.

Wenn nun in dem Phosphoreisen ursprünglich 3 At. Eisen gegen 4 At. Phosphor (also 6 At. Eisen gegen 8 At. Phosphor) vorhanden waren und die Lösung desselben in Chlorwasserstoffsäure 2 At. Eisen gegen 1 At. Phosphor (oder 6 At. Eisen gegen 3 At. Phosphor) enthält, so sind $\frac{2}{3}$ des Phosphors zu Phosphorsäure oxydirt und $\frac{1}{3}$ von ihm in dem entweichenden Phosphorwasserstoff enthalten. Dieses Resultat ist insofern höchst merkwürdig, als diese beiden Phosphormengen (3 und 5) in der Phosphorsäure und in dem Phosphorwasserstoff sich Sauerstoff und Wasserstoff gerade in dem Verhältniß angeeignet haben, wie diese Elemente im Wasser vorhanden sind, denn verdoppeln wir jene Verhältnißzahlen zu 6 und 10, so brauchen 6 At. Phosphor zur Bildung von Phosphorsäure 15 At. Sauerstoff und 10 At. Phosphor zu der von Phosphorwasserstoff 30 At. Wasserstoff, also die Bestandtheile von 15 Moleculen Wasser. Hieraus ließen sich nun mannigfache Schlüsse ziehen, aber erst weiter unten werde ich dieses Resultat theoretisch zu verwerthen suchen, nachdem ich auch das Verhalten der übrigen Verbindungen des Eisens mit dem Phosphor gegen Chlorwasserstoffsäure angeführt habe.

Betrachten wir jetzt das Verhalten des in Rede stehenden Phosphoreisens gegen Schwefelsäure.

Die concentrirte Säure löst dasselbe nach längerem Kochen unter Entwicklung von schwefliger Säure zu phosphorsaurem Eisenoxydul auf; 0,3 Grm. Phosphoreisen erforderten zur vollständigen Lösung ein 1½ stündiges Kochen; es findet sich sämmtlicher Phosphor als Phosphorsäure in der Lösung, wovon ich mich durch eine quantitative Analyse dieser letzteren, überzeugt habe:

Angewandtes Phosphoreisen = 0,290

$\text{FeO}^3 = 0,2385$; folglich $\text{Fe} = 0,16695 = 57,57 \text{ Proc.}$

$\text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 = 0,4435$, „ $\text{P} = 0,12386 = 42,70 \text{ „}$
100,27 Proc.

Atomverhältniſs:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Fe} = \frac{57,57}{56} = 1,028 \\ \text{P} = \frac{42,70}{31} = 1,377 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ Fe} \\ 4 \text{ P.} \end{array} \right.$$

Beim Erwärmen des Phosphoreisens Fe^3P^4 mit verdünnter Schwefelsäure findet nur ein unbedeutender Angriff desselben statt; indess konnte ich hierbei eine schwache Entwicklung von Phosphorwasserstoff durch den Geruch wahrnehmen und solche auch durch eine ammoniakalische Silberlösung nachweisen, während sich in der Lösung Phosphorsäure fand. Da das Phosphoreisen sich in der kochenden verdünnten Schwefelsäure ebenso langsam löst wie in Chlorwasserstoffsäure, so würde man, um eine vollständige Lösung selbst kleiner Mengen Phosphoreisens zu erzielen, die Schwefelsäure hierbei durch das längere Kochen concentriren; die concentrirte Säure wirkt aber nach dem Obigen ganz anders auf das Phosphoreisen wie verdünnte, sie oxydirt sämmtlichen Phosphor zu Phosphorsäure, was die letztere Säure nur theilweise bewirkt. Darnach müſste man, um hier einen ähnlichen Versuch anzustellen wie ich solchen mit Anwendung von Chlorwasserstoffsäure ausgeführt, die ursprüngliche Stärke der verdünnten Schwefelsäure durch fortwährende Ersetzung des verdampfenden Wassers zu er-

halten suchen, wodurch man aber doch wohl schwerlich zu einem bestimmten Resultat kommen dürfte.

In Salpetersäure löst sich das fragliche Phosphoreisen ebenfalls nur beim längeren Kochen, und zwar unter Entwicklung salpetriger Dämpfe, zu phosphorsaurem Eisenoxyd auf; es ist hierbei ziemlich einerlei, ob die Säure verdünnt oder concentrirt ist; selbst in rauchender Salpetersäure löst sich das Phosphoreisen nur sehr langsam. 0,3 Grm. erforderten zum vollständigen Lösen ein zweistündiges Erhitzen mit einer Säure von mittlerer Stärke; eine Entwicklung von Phosphorwasserstoff war selbst bei Anwendung stark verdünnter Säure nicht nachzuweisen; es findet sich also nach dem Auflösen des Phosphoreisens in Salpetersäure von beliebiger Stärke sämmtlicher Phosphor als Phosphorsäure in der Lösung.

Ich habe auch das Verhalten des Phosphoreisens beim Erhitzen an der Luft näher untersucht. Während es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, bedarf es zu seiner Verbrennung nur einer geringen Erhöhung derselben. Auf einem Platinblech erhitzt, welches man zu diesem Versuch ungestraft anwenden darf, fängt es bald an einer Stelle an zu erglühen; und indem sich ein schwacher weißer Rauch (von abbrennendem Phosphor herrührend) entwickelt, schreitet das Erglühen langsam über die ganze Oberfläche des Phosphoreisens fort; nun verschwindet der Rauch und die Substanz ändert sich nicht weiter. Nach dem Erkalten findet man sie wenig zusammengesintert und von etwas dunklerer Farbe wie vorher. Bei Anwendung stärkerer Hitze findet indeß eine weitere Veränderung des Phosphoreisens statt. Glüht man dasselbe nämlich in einem Porzellantiegel zu einem verhältnißmäßig hohen Kegel aufgehäuft auf dem Gasgebläse, so kommt man zu der Ueberzeugung, daß das Phosphoreisen an sich unschmelzbar ist; aber während es durch die Hitze seines Phosphors theilweise beraubt wird, verwandelt es sich gleichzeitig unter Erglühen in eine schmelzbare, wenn auch sehr strengflüs-

sige bläuliche Masse. Dieser Vorgang findet aber nur an der Oberfläche statt, denn das Verbrennungsproduct, welches natürlich ein Eisenphosphat ist, überzieht wie ein Firnis das noch unveränderte Phosphoreisen. In dem Maafse, wie solches durch die anhaltende Hitze abschmilzt und die Oberfläche des noch unveränderten Phosphoreisens bloßlegt, wird dieses weiter wie eben beschrieben zersetzt. Eine vollständig geflossene homogene Masse erhielt ich bei Anwendung von etwa 0,5 Grm. Phosphoreisen erst nach einstündiger Weißgluth und blieb bis zum letzten Moment der ursprüngliche Kegel, zu dem das Phosphoreisen aufgehäuft war, zu erkennen. Dieser letzte Umstand dürfte die obige Annahme rechtfertigen, das untersuchte Phosphoreisen sey an sich unschmelzbar; jedenfalls ist es sehr viel schwerer schmelzbar wie sein Verbrennungsproduct und absolut unschmelzbar ist überhaupt wohl kein Körper.

Ich habe die Veränderung, welche das Phosphoreisen beim Verbrennen erfährt, mit der Wage verfolgt und auch das Verbrennungsproduct untersucht. Das Gewicht nahm stetig zu bis zu einer gewissen Gröfse, welche es dann beibehielt. Bei Anwendung von 0,3782 Grm. Phosphoreisen betrug die Gewichtszunahme 0,1954, also 51,67 Proc. Bei einem zweiten Versuch fand ich durch Verbrennen von 0,2041 Grm. Phosphoreisen eine Gewichtszunahme = 0,1065 = 52,18 Proc. Das Verbrennungsproduct einer größeren Menge Phosphoreisens wurde in Königswasser gelöst, um die relativen Mengen von Eisen und Phosphor in ihm zu bestimmen; diese Säure wandte ich an, um sicher zu seyn, daß sämtliche Phosphorsäure als gewöhnliche in der Lösung enthalten sey. Aus 0,5736 Gr. des Phosphats erhielt ich

$$\begin{array}{rcl}
 \text{FeO}^1 & = & 0,3108; \text{ also Fe} = 0,21756 = 37,93 \text{ Proc.} \\
 \text{Mg}^2 \text{P}^4 \text{O}^7 & = & 0,434 \quad \text{ " } \quad \text{P} = 0,121207 = 21,11 \quad \text{ " } \\
 & & \text{mithin O} = 40,96 \quad \text{ " } \\
 & & \hline
 & & 100.
 \end{array}$$

Das Atomverhältniß ist darnach

$$\left. \begin{array}{l} \text{Fe} = \frac{37,93}{56} = 0,678 \\ \text{P} = \frac{21,11}{31} = 0,681 \\ \text{O} = \frac{40,96}{16} = 2,560 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Fe} \\ 1 \text{ P} \\ 3,8 \text{ O.} \end{array} \right.$$

Eine andere Analyse von 0,783 Grm. des Verbrennungsproductes ergab

$$\begin{array}{lcl} \text{FeO}^1 = 0,427, & \text{also Fe} = 0,2989 & = 38,17 \text{ Proc.} \\ \text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 = 0,602 & \text{„ P} = 0,168126 & = 21,47 \text{ „} \\ & \text{mithin O} = 40,36 & \text{„} \\ & & \underline{100.} \end{array}$$

Hieraus folgt das Atomverhältniß

$$\left. \begin{array}{l} \text{Fe} = \frac{38,17}{56} = 0,682 \\ \text{P} = \frac{21,47}{31} = 0,693 \\ \text{O} = \frac{40,36}{16} = 2,523 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Fe} \\ 1 \text{ P} \\ 3,7 \text{ O.} \end{array} \right.$$

Zunächst folgt aus diesen Analysen, daß Eisen und Phosphor zu gleichen Atomen in dem Phosphat vorhanden sind, daß also bei der Verbrennung des Phosphoreisens Fe^3P^4 $\frac{1}{4}$ des Phosphors sich verflüchtigt und $\frac{3}{4}$ desselben zu Phosphorsäure oxydirt werden und zurückbleiben; sodann auch, daß das Verbrennungsproduct gleichzeitig aus phosphorsaurem Eisenoxydul und phosphorsaurem Eisenoxyd besteht, also sowohl die Verbindung $2(\text{PO})^{\text{Fe}^1}\text{O}^3$, als auch $2(\text{PO})^{\text{Fe}}\text{O}^3$ enthält. Von der Gegenwart des Eisenoxydulphosphats neben Oxydphosphat in der bei Luftabschluß bewirkten Lösung in Chlorwasserstoffsäure habe ich mich direct überzeugt.

Glüht man das in Rede stehende Phosphoreisen in einem Strome von Wasserstoff, so giebt es Phosphor ab, der theils die innere Wandung des Glasrohrs bekleidet, welches den Wasserstoff abführt, theils sich als weißer Rauch beim Austreten desselben aus diesem Rohr bemerklich macht; es ist mir aber bis jetzt noch nicht gelungen, auf diese Weise

ein Phosphoreisen von einfacher Zusammensetzung zu erhalten: die Analysen ergaben in dem rückständigen Phosphoreisen einen Phosphorgehalt von 36 bis 38 Proc. Da das angewandte Phosphoreisen 42,5 Proc. Phosphor und das von der Zusammensetzung FeP , 34,5 Proc. Phosphor enthält, so liegt der Gedanke nahe, es werde die Verbindung Fe^3P^4 durch Glühen im Wasserstoffstrom zu dem Phosphoret FeP , wofür auch, wie ich in der Folge zeigen werde, eine Darstellungsweise dieser letzteren Verbindung spricht.

Bei dem Glühen unseres Phosphoreisens in Kohlenoxydgas findet ebenfalls eine Phosphorabgabe statt; ich fand durch die Analyse in zwei Proben Phosphoreisen, wovon die eine 6, die andere 8 Stunden in Kohlenoxydgas geglüht war, einen Phosphorgehalt von 29 resp. 26,5 Proc. Auch hier zweifle ich nicht, durch längeres Glühen in der Folge ein Phosphoreisen von einfacher Zusammensetzung zu erhalten.

Durch Glühen in einem Kohlensäurestrom wird das in Rede stehende Phosphoreisen nicht verändert.

Ein Eisenphosphoret von derselben Zusammensetzung mit dem eben abgehandelten (Fe^3P^1) habe ich ferner erhalten durch *Erhitzen von wasserfreiem Eisenchlorür in einem Strome von Phosphorwasserstoffgas*.

Ich stellte mir zunächst wasserfreies Eisenchlorür durch schwaches Erhitzen von Eisen, das mittelst Wasserstoff aus reinem Eisenoxyd erhalten war, in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgas dar. Zu diesem Versuch konnte ich keine gewöhnliche Kugelhöhre anwenden, weil bekanntlich das Eisenchlorür leicht schmilzt und dann beim Erkalten der dünnwandigen Kugel das Festwerden des Eisenchlorürs unfehlbar ein Springen der Kugel veranlaßt. Ich habe zu meinem Versuch eine $1\frac{1}{2}$ Fufs lange Verbrennungsröhre angewandt, die in der Mitte und an beiden Enden durch Ausziehen verengt war. Die eine Abtheilung des Rohrs diente zur Aufnahme des Eisenoxyds, während die andere für den Absatz des von der Zersetzung des Phos-

phorwasserstoffs in der Hitze herrührenden Phosphors bestimmt war. Durch die etwa 5 Grm. Eisenoxyd enthaltende Röhre habe ich nun, ohne das Präparat inzwischen an die Luft zu bringen, erst Wasserstoff zur Reduction des Eisenoxyds, dann Chlorwasserstoffgas zur Bildung von Eisenchlorür und endlich Phosphorwasserstoffgas geleitet, hierbei natürlich jedesmal erhitzt und vor Eintritt des neuen Gases in dem vorigen erkalten lassen. Selbst bei Anwendung der beschriebenen Röhre mußte ich mit dem Erhitzen des Eisens in Chlorwasserstoffgas äußerst vorsichtig seyn, damit das Eisenchlorür nicht stellenweise schmelze und dadurch ein Springen der Röhre beim nachherigen Abkühlen herbeigeführt werde, was bei Anwendung einer gewöhnlichen Kugelhöhre zu verhindern, wie schon erwähnt, ganz unmöglich ist. Dafs das Eisen vollständig in Chlorür verwandelt war, konnte ich leicht durch die ganz gleichmäfsige weisse Färbung des Präparats erkennen. Wie ich über das erkaltete Eisenchlorür dann Phosphorwasserstoffgas leitete, fand erst nach dem Erhitzen eine Zersetzung statt, die sich durch eine dunkle Färbung der weissen Substanz zu erkennen gab. Schon nach einstündigem Erhitzen war die Farbe eine ganz gleichmäfsige, dunkelbläulichgraue geworden und das Präparat hatte, jetzt ein lockeres Pulver bildend, seine frühere Schmelzbarkeit vollständig verloren.

Von dem im Phosphorwasserstoffstrom erkalteten Präparat überzeugte ich mich zunächst, dafs es weder Chlor enthielt, noch sich durch kalte Chlorwasserstoffsäure Eisen ausziehen liefs. Ich hatte es also mit einem Eisenphosphoret zu thun, dem weder freies Eisen noch unzersetzttes Eisenchlorür beigemengt war.

Die doppelt ausgeführte quantitative Analyse dieses Phosphoreisens führte zu folgenden Zahlen:

a. Angewandt: 0,737 Grm.

$\text{FeO}^3 = 0,603$; also $\text{Fe} = 0,4221 = 57,27 \text{ Proc.}$

$\text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 = 1,131$; " $\text{P} = 0,31586 = 42,86 \text{ "}$

100,13 Proc.

b. Angewandt: 1,047 Grm.

$$\begin{array}{l} \text{Fe O}^3 = 0,864, \text{ folglich Fe} = 0,6048 = 57,76 \text{ Proc.} \\ \text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 = 1,588; \quad \text{ " } \quad \text{P} = 0,4435 = 42,36 \text{ " } \\ \hline \phantom{\text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 = 1,588; \quad \text{ " } \quad \text{P} = 0,4435 = 42,36 \text{ " }} 100,12 \text{ Proc.} \end{array}$$

Hiernach hat auch dieses Phosphoreisen die Zusammensetzung Fe^3P^1 , denn es ist

	gefunden	berechnet
a.	b.	
Fe = 57,27 Proc.	57,76 Proc.	57,53 Proc.
P = 42,86 " "	42,36 " "	42,47 " "
100,13 Proc.	100,12 Proc.	100 Proc.

Die Eigenschaften dieses Phosphoreisens stimmen vollständig mit denen des durch Erhitzen von metallischem Eisen in Phosphorwasserstoffgas erhaltenen und oben ausführlich beschriebenen Eisenphosphorets überein, so daß ich auf solche hier nicht wieder zurückzukommen brauche, beide Körper sind völlig ident.

Nach der Zusammensetzung dieses Phosphorets muß bei dem Erhitzen von Eisenchlorür in Phosphorwasserstoffgas folgende Zersetzung stattfinden:

denn schon von H. Rose ist die Erfahrung gemacht, daß irgend eine Chlor- oder Schwefelverbindung des Eisens sich mit Phosphorwasserstoffgas in der Hitze so zersetzt, daß das Chlor oder der Schwefel derselben vollständig in Chlorwasserstoff resp. Schwefelwasserstoff verwandelt und dabei keine Verbindung von Chlor oder Schwefel mit Phosphor gebildet wird.

Dasselbe Eisenphosphoret, welches ich nach den beiden angeführten Methoden darstellte, habe ich ferner erhalten durch *Erhitzen von gepulvertem Magnetkies in einem Phosphorwasserstoffstrom*.

Die Schwefelverbindungen des Eisens zersetzen sich weit schwieriger mit Phosphorwasserstoffgas, wie dessen Chlorverbindungen. Ich mußte bei Anwendung von etwa 5 Grm. Magnetkiespulver dieses im Ganzen 10 Stunden in einer Kugelhöhre im Phosphorwasserstoffstrom erhitzen, um ein

Präparat zu erhalten, das ganz frei von Schwefel war, dessen Lösung in Königswasser also mit Chlorbaryum keinen Niederschlag gab.

Die quantitative Analyse dieses Eisenphosphorets ergab Folgendes:

a. Angewandt: 0,410 Grm.

$$\begin{array}{rcl} \text{FeO}^3 & = & 0,335; \text{ mithin Fe} = 0,2345 = 57,19 \text{ Proc.} \\ \text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 & = & 0,625; \quad \text{P} = 0,17455 = 42,56 \text{ "} \\ & & \hline & & 99,75 \text{ Proc.} \end{array}$$

b. Angewandt: 0,614 Grm.

$$\begin{array}{rcl} \text{FeO}^3 & = & 0,503, \text{ also Fe} = 0,3521 = 57,35 \text{ Proc.} \\ \text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 & = & 0,939, \quad \text{P} = 0,26224 = 42,71 \text{ "} \\ & & \hline & & 100,06 \text{ Proc.} \end{array}$$

Also auch hier haben wir die Verbindung Fe^3P^1 , denn es ist

	gefunden	berechnet
	a.	b.
Fe	= 57,19 Proc.	57,35 Proc.
P	= 42,56 "	42,71 "
	99,75 Proc.	100,06 Proc.
		100.

Nicht allein in der Zusammensetzung, auch in allen Eigenschaften stimmt dieses Phosphoret vollkommen mit den beiden oben beschriebenen Phosphoreten überein, weshalb ein näheres Eingehen auf solche hier überflüssig ist. Nimmt man die Zusammensetzung des Magnetkieses $= \text{Fe}^8\text{S}^9$ an, so muß beim Erhitzen desselben in Phosphorwasserstoffgas gemäß der gefundenen Zusammensetzung des hier resultirenden Phosphoreisens folgende Zersetzung stattfinden:

Um mich der Identität von H. Rose's Phosphoreisen, welches derselbe durch Erhitzen von Schwefelkies in einem Strome von Phosphorwasserstoffgas erhielt, mit dem nach den drei angegebenen Methoden von mir dargestellten Phosphoreisen zu versichern, habe ich Rose's Versuch wiederholt. Ich fand, daß bei Anwendung von 4 bis 5 Grm. Schwefelkiespulver ein Erhitzen von 8 bis 10 Stunden in dem Phosphorwasserstoffstrom nöthig ist, damit sämmtliches

Schwefeleisen in Phosphoreisen umgewandelt werde; die Zersetzung geht also ebenso langsam vor sich wie die angeführte des Magnetkieses. Durch die quantitative Analyse des Präparats konnte ich H. Rose's Angabe der Zusammensetzung Fe^3P^4 nur bestätigen, die Zersetzung kann man also in folgender Weise ausdrücken:

Dagegen fand ich, dafs dieses Eisenphosphoret ganz dasselbe sey, wie das von mir nach den früher erwähnten Methoden dargestellte. Hiernach glaube ich die Angaben H. Rose's (Poggend. Ann. Bd. 6, S. 212 und Bd. 24, S. 333) berichtigen resp. vervollständigen zu können.

Man braucht also zur Darstellung des Eisenphosphorets Fe^3P^4 nicht gerade Schwefelkies in Phosphorwasserstoffgas zu erhitzen, sondern kann diesen auch durch Magnetkies, wasserfreies Eisenchlorür oder auch durch reines Eisen ersetzen. Wenn ich auch Rose's Angaben über die physikalischen Eigenschaften des fraglichen Phosphoreisens durch das Vorige nur bestätigen konnte, so muß ich dagegen Rose's Behauptung, dieses Phosphoreisen sey in Chlorwasserstoffsäure sowohl wie in Schwefelsäure ganz unlöslich, als unrichtig bezeichnen; gerade das angeführte Verhalten des Phosphorets gegen Chlorwasserstoffsäure dürfte von Interesse seyn.

Endlich will ich hier noch eine indirecte Darstellungsweise des Phosphorets Fe^3P^4 anführen, auf welche mich die Untersuchung des Verhaltens von Eisenoxyd gegen Phosphorwasserstoffgas führte. Wie ich nämlich über erhitztes Eisenoxyd, das in einer Kugelhöhre enthalten war, Phosphorwasserstoff leitete, bildete sich ziemlich viel Wasser und die rothe Farbe des Eisenoxyds ging in eine dunkelbläulichgraue über; nach sechsständigem Erhitzen war keine Wasserbildung mehr wahrzunehmen und auch die gleichmäfsige Farbe des Präparats liefs auf eine beendigte Zersetzung schliessen. In dem Glauben, dafs ich es hier mit einem reinen Phosphoret zu thun hätte, führte ich zwei quantitative Analysen der Masse aus; diese ergaben aber im Mittel 51,1 Proc. Eisen

und 32,2 Proc. Phosphor, mithin mußten 16,7 Proc. Sauerstoff vorhanden seyn. Darnach konnte das Präparat nur ein Gemenge von irgend einem Eisenphosphat mit einem Eisenphosphoret seyn. Um letzteres zu bestimmen, digerirte ich es längere Zeit mit Chlorwasserstoffsäure und untersuchte den sorgfältig ausgewaschenen Rückstand. Dieser erwies sich hierbei als ein Phosphoreisen von der Zusammensetzung Fe^3P^4 und zwar mit dem gleich zusammengesetzten, oben beschriebenen Phosphoret völlig ident.

Aus diesem Versuche ersieht man, wie nöthig es ist, bei der oben angeführten Darstellung des Phosphorets Fe^3P^4 durch Erhitzen von Eisen in Phosphorwasserstoffgas ein theilweises Verbrennen des Eisens im Anfange auf Kosten der noch im Apparate befindlichen Luft zu vermeiden.

Phosphoreisen von der Zusammensetzung FeP .

Ein Eisenphosphoret von der Zusammensetzung FeP haben schon mehrere Forscher untersucht und beschrieben; indess weichen die einzelnen Angaben über das Verhalten dieses Phosphorets je nach dessen Darstellungsweise von einander ab. Da ich die bisher bekannten Methoden zu seiner Darstellung geprüft und das resultirende Phosphoreisen untersucht habe, so werde ich näher hierauf eingehen, nachdem ich erst eine neue Darstellungsweise des Phosphoreisens FeP angeführt habe.

Ich erhielt solches nämlich durch *Erhitzen von Einfach-Schwefeleisen in einem Strome von Phosphorwasserstoffgas*.

Das Schwefeleisen verschaffte ich mir durch Glühen von gepulvertem Magnetkies in einem Wasserstoffstrom, dieses so lange fortsetzend, bis eine Probe des Schwefeleisens in Chlorwasserstoffsäure gelöst keinen Rückstand von Schwefel liefs. Auf diese Weise dürfte die Verbindung FeS am sichersten und einfachsten zu erhalten seyn.

Das Schwefeleisen erhitze ich dann in einem Phosphorwasserstoffstrom 10 Stunden, weil erst nach dieser Zeit die Lösung einer Probe des Präparats in Königswasser mit

Chlorbaryum keinen Niederschlag mehr gab, also frei von Schwefel war.

Das auf diese Weise erhaltene Eisenphosphoret ist in seinen äusseren Eigenschaften dem Phosphoreisen Fe^3P^4 höchst ähnlich; es bildet ein bläulichgraues Pulver, nur etwas heller gefärbt wie dieses. Es hat das spec. Gewicht 5,21, ist nicht magnetisch und bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich. In Stickstoff oder Kohlensäure geglüht, zeigt es keine Spur einer begonnenen Schmelzung. Auch gegen Säuren verhält es sich fast ganz so wie die Verbindung Fe^3P^4 .

Zum Zweck der quantitativen Analyse löste ich den fraglichen Körper in Königswasser, welche Lösung schnell und vollständig vor sich ging.

Zwei Analysen ergaben Folgendes:

a. Angewandt: 0,876 Grm.

$$\begin{array}{rcl} \text{FeO}^3 & = & 0,816; \text{ folglich Fe} = 0,5712 = 65,21 \text{ Proc.} \\ \text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 & = & 1,103; \quad \text{P} = 0,30804 = 35,16 \text{ " } \\ & & \hline & & 100,37 \text{ Proc.} \end{array}$$

b. Angewandt: 1,106 Grm.

$$\begin{array}{rcl} \text{FeO}^3 & = & 1,023, \text{ also Fe} = 0,7161 = 64,74 \text{ Proc.} \\ \text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 & = & 1,394, \quad \text{P} = 0,38931 = 35,20 \text{ " } \\ & & \hline & & 99,94 \text{ Proc.} \end{array}$$

Darnach ist das Atomverhältnifs

$$\begin{array}{lcl} \text{nach a.} & & \text{nach b.} \\ \text{Fe} = \frac{65,21}{56} = 1,16 & & \text{Fe} = \frac{64,74}{56} = 1,16 \\ \text{P} = \frac{35,16}{31} = 1,13 & & \text{P} = \frac{35,20}{31} = 1,14 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Fe} \\ \text{P} \end{array}} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Fe} \\ 1 \text{ P.} \end{array} \right.$$

Dieses Phosphoreisen hat also die Zusammensetzung FeP , denn es ist

	gefunden	berechnet
a.	b.	
Fe = 65,21 Proc.	64,74 Proc.	64,37 Proc.
P = 35,16 "	35,20 "	35,63 "
<u>100,37 Proc.</u>	<u>99,94 Proc.</u>	<u>100.</u>

Der Vorgang bei der Bildung dieses Phosphorets ist demnach folgender:

Ich habe nun zunächst das Verhalten dieses Phosphoreisens gegen Chlorwasserstoffsäure geprüft:

Nur beim Erhitzen wird das Phosphoret von der Säure angegriffen, wodurch der Phosphor desselben theils zu Phosphorsäure oxydirt wird und also mit dem Eisen in Lösung geht, theils als Phosphorwasserstoff entweicht. Zum vollständigen Lösen von etwa 0,1 Grm. Phosphoreisen ist ein viertägiges Digeriren mit der Chlorwasserstoffsäure nöthig. Um das Verhältniß jener beiden Phosphormengen zu bestimmen, habe ich die Lösung abgewogener Mengen Phosphoreisens quantitativ analysirt. Das Ergebniß zweier solcher Analysen ist folgendes:

a. Angewandtes Phosphoreisen: 0,097 Grm.

$\text{FeO}^3 = 0,090$; folglich $\text{Fe} = 0,063 = 64,95 \text{ Proc.}$

$\text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 = 0,045$; " $\text{P} = 0,01257 = 12,96 \text{ "}$

b. Angewandtes Phosphoreisen: 0,0619 Grm.

$\text{FeO}^3 = 0,0573$, also $\text{Fe} = 0,04011 = 64,80 \text{ Proc.}$

$\text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 = 0,0303$, " $\text{P} = 0,008462 = 13,67 \text{ "}$

Das Atomverhältniß von Eisen und Phosphor in der Chlorwasserstoffsäure-Lösung des Phosphorets FeP ist daher

$$\begin{array}{c} \text{nach a.} \\ \text{Fe} = \frac{64,95}{56} = 1,160 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 8\text{Fe} \\ 3\text{P} \end{array} \right. = \left\{ \begin{array}{c} \text{nach b.} \\ \text{Fe} = \frac{64,80}{56} = 1,159 \\ \text{P} = \frac{13,67}{31} = 0,441 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 8\text{Fe} \\ 3\text{P} \end{array} \right.$$

Diese Annahme von 8Fe gegen 3P in der Lösung würde, da in dem Phosphoret ursprünglich 8Fe gegen 8P enthalten waren, einen Phosphorgehalt $= \frac{3}{8} \cdot 35,63 \text{ Proc.} = 13,36 \text{ Proc.}$ voraussetzen. Da dieser nach der ersten Analyse 12,96 Proc. und nach der zweiten 13,67 Proc. beträgt, so sind allerdings auch nur Abweichungen vorhanden, die im Bereiche der unvermeidlichen Fehler liegen. Es sind also bei dem Lösen des Phosphorets FeP in Chlorwasserstoffsäure $\frac{3}{8}$ des Phosphors zu Phosphorsäure oxydirt und $\frac{5}{8}$ von ihm als Phosphorwasserstoff entwichen. Dasselbe Verhältniß beider Phosphormengen habe ich aber schon beim Lösen des Phosphorets F^3P^4 in Chlorwasserstoffsäure gefunden und oben angegeben und in der Folge werde ich an-

zuföhren haben, daß auch noch bei einem anderen Eisenphosphoret dieselbe Erscheinung von mir beobachtet wurde.

Während das Phosphoreisen FeP beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure ebenso langsam angegriffen wird wie durch Chlorwasserstoffsäure und sich hierbei Spuren von Phosphorwasserstoff entwickeln, andererseits die Lösung einen Gehalt an Phosphorsäure zeigt, löst es sich in concentrirter Schwefelsäure nach längerem Erhitzen unter Entwicklung von schwefliger Säure zu phosphorsaurem Eisenoxydul auf und zwar geht hierbei sämmtlicher Phosphor als Phosphorsäure in die Lösung.

Salpetersäure von beliebiger Stärke löst das Phosphoret langsam unter Entwicklung salpetriger Dämpfe zu phosphorsaurem Eisenoxyd auf.

Beim Erhitzen des in Rede stehenden Phosphoreisens an der Luft verbrennt es mit derselben Lebhaftigkeit wie die Verbindung Fe^3P^4 , aber man bemerkt hierbei keinen Rauch, durch abbrennenden Phosphor veranlaßt, wie ich solches bei letzterem Phosphoret erwähnte. Nach längerem Glühen in einem Porzellantiegel zeigt sich das fragliche Phosphoreisen vollständig in eine geschnolzene bläuliche Masse verwandelt. Die durch das Verbrennen bewirkte Gewichtszunahme fand ich im Mittel von 2 Versuchen = 70,4 Proc. Das Verbrennungsproduct ist nach meiner Untersuchung ein Eisenoxydoxydulphosphat, in dem Eisen und Phosphor zu gleichen Atomen vorhanden, also geben die beiden Phosphorete Fe^3P^4 und FeP dasselbe Verbrennungsproduct.

Beim Glühen des Phosphorets FeP im Wasserstoffstrom giebt dasselbe keinen Phosphor ab, auch nicht beim Glühen in Kohlensäure. Dagegen verlor es durch 3stündiges Glühen in Kohlenoxydgas 4,31 Proc. Phosphor. Durch ein noch längeres Glühen in diesem Gase dürfte ein Phosphoreisen erhalten werden, welches mit irgend einem bis jetzt bekannten Phosphoret gleich zusammengesetzt ist.

Die Darstellung eines Phosphoreisens von derselben Zusammensetzung wie das eben abgehandelte (FeP) hat

H. Rose schon im Jahre 1832 angegeben (Poggend. Annal. Bd. 24, S. 301); er hatte dasselbe durch Erhitzen von wasserfreiem Eisenchlorid in einem Phosphorwasserstoffstrom erhalten. Da H. Rose bei Anstellung seines Versuchs erwartet hatte, das Eisenchlorid werde sich gegen Phosphorwasserstoff ebenso verhalten wie das Aluminiumchlorid, dann aber ein einfaches Eisenphosphoret sich bilden sah, so hat er dieses als dem sich vorgesteckten Ziele zu fern liegend nicht näher untersucht, sondern die Kenntniss des Verhaltens vom Eisenchlorid gegen Phosphorwasserstoff nur für die quantitative Analyse des letzteren verwerthet. Ich habe Rose's Versuch wiederholt und das resultirende Phosphoreisen näher untersucht.

Hierzu stellte ich mir zunächst wasserfreies Eisenchlorid dar, indem ich über erhitztes Eisen, welches durch Reduction von Eisenoxyd mittelst Wasserstoff erhalten war, längere Zeit trocknes Chlor leitete, um sicher zu seyn, dafs das Chlorid nicht allein frei von ungebundenem Eisen, sondern auch frei von Eisenchlorür sey. Ueber das erkaltete Eisenchlorid leitete ich nun trockenes Phosphorwasserstoffgas, wobei es sich bald bedeutend erwärmte und die braune Farbe des Eisenchlorids in eine schwarze überging. Wie die Kugelhöhre, in der ich den Versuch ausführte, sich mehr und mehr abkühlte, erwärmte ich sie vorsichtig und liefs, nachdem der Phosphorwasserstoff etwa 4 Stunden eingewirkt hatte, in diesem Gase erkalten.

Von dem Präparat überzeugte ich mich, dafs es frei von Chlor sey und sich aus ihm durch kalte Chlorwasserstoffsäure kein Eisen ausziehen liefs.

Die Farbe dieses Phosphoreisens ist eine rein schwarze; es zeigt dieselbe krystallinischblättrige Textur wie das zu seiner Darstellung angewandte Eisenchlorid. Selbst sorgfältig zerrieben, glitzert es in Wasser vertheilt noch stark in den kleinsten Theilchen und setzt sich sehr langsam daraus ab.

Die quantitative Analyse dieses Phosphoreisens ergab Folgendes:

Angewandt: 0,403 Grm.

$$\begin{array}{rcl} \text{FeO}^3 = 0,374, & \text{mithin} & \text{Fe} = 0,2618 = 64,96 \text{ Proc.} \\ \text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 = 0,503, & \text{„} & \text{P} = 0,14048 = 34,86 \text{ „} \\ & & \hline & & 99,82 \text{ Proc.} \end{array}$$

Hiernach ist das Atomverhältnifs

$$\begin{array}{l} \text{Fe} = \frac{64,96}{56} = 1,160 \\ \text{P} = \frac{34,86}{31} = 1,125 \end{array}$$

H. Rose's Angabe der Zusammensetzung dieses Phosphorets = FeP ist hierdurch also bestätigt, da fast übereinstimmend

	gefunden	berechnet
• Fe =	64,96 Proc.	64,37 Proc.
P =	34,86 „	35,63 „
	<u>99,82 Proc.</u>	<u>100 Proc.</u>

Die Zersetzung des Eisenchlorids durch Phosphorwasserstoff ist also folgende:

Das Verhalten dieses aus Eisenchlorid erhaltenen Phosphoreisens gegen Säuren sowohl wie das bei erhöhter Temperatur ist ganz dasselbe wie das desjenigen, welches ich durch Erhitzen von Einfach-Schwefeleisen in Phosphorwasserstoffgas erhielt und eben ausführlich beschrieben habe, weshalb ich solches hier nicht zu wiederholen brauche.

Es sind nach dem Vorstehenden von den Chlor- und Schwefelverbindungen des Eisens nur Eisenchlorid und Schwefelkies diejenigen, welche sich in der Hitze mit Phosphorwasserstoff so zersetzen, daß neben Phosphoreisen nur Chlorwasserstoff oder Schwefelwasserstoff, aber kein von dieser Zersetzung herrührender Wasserstoff auftritt. In dieser Beziehung unterscheiden sich also die Verbindungen des Eisens in ihrem Verhalten gegen Phosphorwasserstoff wesentlich von denen des Nickels, des Kobalts und des Kupfers, da bei solchen ohne Ausnahme das vom Eisenchlorid und Schwefelkies Gesagte gilt und dürfte daraus der Schlufs zu ziehen seyn, daß ein Phosphoret Fe^1P^2 , analog den bekannten Verbindungen Ni^3P^2 , Co^3P^2 und Cu^3P^2 zusammengesetzt, überhaupt nicht existirt, weil sonst doch wohl

Eisenchlorür oder Einfach-Schwefeleisen in Phosphorwasserstoff erhitzt, diese Verbindung geben müßte.

Endlich habe ich noch ein Eisenphosphoret FeP nach der 1848 von Schrötter angegebenen Methode dargestellt und näher untersucht, weil Schrötter's Angaben mit denen späterer Forscher nicht ganz übereinstimmen. Ersterer leitete (Wiener Akadem. Ber. 1848; Mai, S. 301) über erhitztes Eisen Phosphordampf mit Hülfe eines Wasserstoffstroms. Das hieraus resultirende Phosphoreisen haben außer Schrötter noch Hvoslef (Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 100, S. 99) und Struve (Journ. f. pract. Chemie, Bd. 79, S. 337) beschrieben. Schrötter und Struve bedienten sich zu ihrem Versuche eines Apparats, den ich durch einen anderen, weit zweckmäßigeren ersetzt zu haben glaube. Man schob nämlich in eine Porzellanröhre 2 Porzellanschiffchen, wovon das eine Eisenoxyd enthielt, das andere mit Phosphor gefüllt war, leitete dann Wasserstoff durch das Rohr, erhitzte die Stelle, an der sich das Schiffchen mit Eisenoxyd befand, und nachdem dieses zu Eisen reducirt war, erhitzte man auch das Phosphorschiffchen, natürlich unter beständigem Hindurchstreichen des Wasserstoffs. Das Eisen hatte auf diese Weise Gelegenheit, von dem Phosphor so viel aufzunehmen, als es bei der herrschenden Glühhitze vermochte; schließlich liefs man im Wasserstoffstrom erkalten.

Die Anwendung dieses Apparats führt manche Uebelstände mit sich. Da man durch das Porzellanrohr nicht hindurchsehen kann, so muß man das Erhitzen des Eisenoxyds und dann auch das des Phosphors nach Gutdünken verrichten; hierbei verstopft sich leicht der Apparat an der Stelle durch condensirten Phosphor, an welcher der Gasstrom aus dem Porzellanrohr durch den Kork in das Glasrohr tritt, welches Wasserstoff und überschüssigen Phosphordampf abführt. Versucht man aber durch Erhitzen dieser Stelle den Gasstrom wieder in Gang zu bringen, so hat man eine Verkohlung des Korks und damit ein Undichtwerden des Apparats zu befürchten, durch welches eine vollständige Zertrümme-

rung des letzteren herbeigeführt werden kann. Hvoslef hat statt des Porzellanrohrs eine Glasröhre angewandt, aber weitere Details fehlen an dem oben erwähnten Orte.

Die bezeichneten Uebelstände habe ich durch folgende einfache Construction zu beseitigen gesucht. Eine 2 Fufs lange Verbrennungsröhre habe ich durch zweimaliges Ausziehen (Verengung) in drei Abtheilungen gesondert und auch die beiden Enden der Röhre durch Ausziehen so weit verengt, dafs ich sie durch Gummischläuche mit Glasröhren von mäfsiger Weite bequem verbinden konnte; hierdurch fällt also der Korkverschluss fort. Nachdem ich nun die eine Verengung der Röhre mit einem kleinen Knäuel Watte verschlossen hatte, konnte ich den mittleren Abschnitt der Röhre mit Eisenoxyd und sodann nach Verschluss der anderen ausgezogenen Stelle durch Watte die hintere Abtheilung des Rohrs mit amorphem Phosphor versehen, ohne dafs Eisenoxyd und Phosphor sich mengten. Aus der horizontal gehaltenen Röhre liefsen sich durch einen Drath die beiden Knäuel Watte leicht wieder entfernen.

Durch die auf solche Weise vorgerichtete Röhre leitete ich nun trocknes Wasserstoffgas, reducirte durch Erwärmen des Eisenoxyds dieses zunächst zu Eisen und erhitze dann auch den Röhrenabschnitt, der den Phosphor enthielt. Die Anwendung des amorphen Phosphors zu diesem Versuch im Gegensatz zu gewöhnlichem führt das Angenehme mit sich, dafs man ihn im trockenen Zustande bequemer in das Rohr bringen kann; ausserdem sublimirt er bekanntlich fast unmittelbar nach dem Schmelzen, man hat es hier also nicht wie bei Anwendung von gewöhnlichem Phosphor mit einer grofsen Menge flüssigen Phosphors zu thun, die je nach der Neigung des Rohrs auf das Eisen oder rückwärts in das Zuleitungsrohr fliefsen könnte. Das Eisen verbindet sich mit dem Phosphor unter lebhafter Lichtentwicklung. Da ein Ueberschufs von letzterem gegen das Eisen angewandt war, so konnte dieses nur einen Theil des Phosphordampfs zurückhalten, der andere Theil condensirte sich als gewöhnlicher Phosphor in dem dritten Röhrenabschnitt. Wie aller

amorpher Phosphor verflüchtigt war, liefs ich im Wasserstoffstrom erkalten und kehrte dann die Röhre um, damit der Wasserstoff in entgegengesetzter Richtung die Röhre durchstreiche und der condensirte Phosphor von neuem erhitzt, noch einmal dampfförmig den mittleren Theil der Röhre passire. Das Umkehren der Röhre und Erhitzen nahm ich dann noch einmal vor, um sicher zu seyn, dafs das Eisen bei der herrschenden Glühhitze vollständig mit Phosphor gesättigt sey. Auf diese Weise spart man bedeutend an Phosphor, weil man sonst einen sehr beträchtlichen Ueberschufs von ihm zur Erlangung des gewünschten Präparats anwenden müfste.

Nachdem ich mich von dem auf diese Weise erhaltenen Phosphoreisen überzeugt hatte, dafs sich aus ihm durch kalte Chlorwasserstoffsäure kein Eisen ausziehen liefs, also dieses sämmtlich an Phosphor gebunden sey, führte ich eine quantitative Analyse des Präparats aus; diese ergab Folgendes:

Angewandt: 0.984 Grm.

$$\begin{array}{rcl} \text{Fe O}^3 = 0,912 & \text{also Fe} = 0,6384 & = 64,88 \text{ Proc.} \\ \text{Mg}^3\text{P}^2\text{O}^7 = 1,224, & \text{„ P} = 0,34184 & = 34,74 \text{ „} \\ & & \hline & & 99,62 \text{ Proc.} \end{array}$$

Hiernach ist das Atomverhältnifs

$$\left. \begin{array}{l} \text{Fe} = \frac{64,88}{56} = 1,16 \\ \text{P} = \frac{34,74}{31} = 1,12 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Fe} \\ 1 \text{ P} \end{array} \right.$$

Dieses Phosphoreisen hat also in der That die Zusammensetzung FeP, wie solche Schrötter, Hvoslef und Struve übereinstimmend fanden. Dagegen ist das äufsere Ansehen des Präparats, das Verhalten desselben gegen Säuren und beim Glühen ganz dasselbe, wie das des oben von mir beschriebenen Phosphoreisens, welches ich durch Erhitzen von Einfach-Schwefeleisen in einem Phosphorwasserstoffstrom erhalten habe. Wenn also Schrötter und Hvoslef behaupten, dieses Eisenphosphoret sey in Chlorwasserstoffsäure sowohl wie in Schwefelsäure selbst beim Erhitzen ganz unlöslich, so darf ich wohl sagen, dafs sie nur nicht die gehörige Zeit darauf verwendet haben, sich

von der Löslichkeit des Phosphoreits in diesen Säuren zu überzeugen. Struve sagt dagegen, das fragliche Phosphoreisen löse sich bei anhaltendem Erhitzen in Chlorwasserstoffsäure vollständig auf und behauptet er in Uebereinstimmung mit meinen Erfahrungen, daß sich hierbei ein Theil des Phosphors zu Phosphorsäure oxydirt, ein anderer als Phosphorwasserstoff entweicht. Allein nach Struve beträgt erstere Menge $\frac{3}{5}$, letztere $\frac{2}{5}$ des Phosphorgehalts. Nach meinen oben angegebenen Versuchen macht aber erstere Menge $\frac{3}{8}$ und letztere $\frac{5}{8}$ aus, so daß nicht, wie aus Struve's Angaben folgt, in der Chlorwasserstoffsäure-Lösung 5 At. Eisen gegen 3 At. Phosphor, sondern 8 At. Eisen gegen 3 At. Phosphor vorhanden sind. Wenn ich nun auch keineswegs meine Resultate als durchaus richtig, dagegen die Struve's als unrichtig bezeichnen will, so sehe ich doch dem Urtheilspruch späterer Forscher ruhig entgegen. In der Folge werde ich auch noch bei dem Verhalten eines anderen Phosphoreisens gegen Chlorwasserstoffsäure Abweichungen zwischen Struve's und meinen Resultaten anzuführen haben; aber während Struve's Resultate schwerlich zu irgend welchem Gesetz führen, ergibt sich aus meinen Untersuchungen beim Lösen *aller* Eisenphosphorete in Chlorwasserstoffsäure dasselbe Verhältniß zwischen Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff, unabhängig von der Menge des mit dem Phosphor verbundenen Eisens.

Ein *Phosphoreisen* von der Zusammensetzung Fe^4P^3 hat bis jetzt nur Struve beschrieben (Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 79, S. 333). Er will dasselbe durch heftiges Weißglühen von phosphorsaurem Eisenoxyd $\left(\frac{\text{Fe}}{2(\text{PO})} \right) \text{O}^6$ in einem Wasserstoffstrom erhalten haben. Ich habe Struve's Versuch wiederholt, aber trotz des heftigsten Glühens jenes Phosphats in Wasserstoff kein Phosphoreisen erhalten. Allerdings war das Präparat grauweiß und pulverförmig wie Struve's Phosphoreisen, aber die Analyse ließ es als phosphorsaures Eisenoxydul $= \frac{\text{Fe}^2}{2(\text{P O})} \left. \right\} \text{O}^5$ erkennen. Wenn ich

nun auch die Möglichkeit der Bildung eines Eisenphosphorets auf diese Weise gar nicht bestreiten will, so bezweifle ich doch, daß hier die Verbindung Fe^4P^3 resultirt. Wahrscheinlich hatte Struve ein Gemenge von freiem Eisen mit dem Phosphoret FeP erhalten, denn er behauptet, sein Phosphoret sey magnetisch. Ich habe aber nur solche Eisenphosphorete magnetisch befunden, welche ungebundenes Eisen enthielten, nämlich Phosphorete, die längere Zeit mit Chlorwasserstoffsäure digerirt einen Rückstand ließen, der an Eisen relativ ärmer war wie die ursprüngliche Masse.

Phosphoreisen von der Zusammensetzung Fe^2P .

Selten hat man wohl dieselbe chemische Verbindung auf so verschiedene Weise darzustellen geglaubt und dann auch die Eigenschaften derselben verschieden angegeben, wie man solches von dem Eisenphosphoret Fe^2P sagen kann. Es ist auffallend, daß diese Widersprüche nicht längst durch neuere Untersuchungen aufgeklärt sind. Den schönsten Beweis für die Verwechslung der hierhergehörigen Dinge noch in der neuesten Zeit dürfte eine Stelle im 2. Bande von Percy's Metallurgie in der deutschen Bearbeitung von Wedding von 1864 abgeben. Percy führt dort S. 80 die Wiederholung eines Versuchs an, der schon von Hatchett angestellt und in Gmelin's Chemie vom Jahre 1844, Bd. 3, S. 209 beschrieben ist. Hatchett wollte ein Eisenphosphoret erhalten haben, indem er Phosphorstücke auf glühende Eisenfeile warf. Da für Gmelin nur die beiden Eisenphosphorete Fe^2P und Fe^3P^1 existirten, so führte dieser an der erwähnten Stelle alle vermeintlichen oder wirklichen Eisenphosphorete, welche nicht die von H. Rose dargestellte letztere Verbindung waren, bei der ersteren an, also auch das von Hatchett dargestellte Phosphoreisen. Dieses nicht beachtend, wundert Percy sich, daß er bei Wiederholung von Hatchett's Versuch die Verbindung Fe^2P nicht erhalten, was um so auffallender ist, als er kurz zuvor, S. 78 ein neues Phosphoret Fe^6P beschreibt, das er nach Hatchett's Methode erhalten haben will. Nach mei-

ner Ueberzeugung dürfte auf diese Weise weder die Verbindung Fe^2P noch irgend ein anderes *reines* Eisenphosphoret erhalten werden können. Ueberhaupt liefern wohl alle älteren Methoden, nach denen man das Phosphoret Fe^2P erhalten haben will, dieses in mehr oder weniger unreinem Zustande und ist von ihnen sicher die von Berzelius in seiner Chemie von 1844, Bd. 2, S. 730 angegebene diejenige, welche das reinste, wenn auch nicht ein reines Präparat liefert; denn alle diese Methoden bezwecken die Reduction eines Phosphats bei Gegenwart von Eisen (dieses in irgend welcher Form, wenn nicht schon in dem angewandten Phosphat selbst) in der Glühhitze durch Kohle oder kohlehaltige Stoffe. Wenn Berzelius nun ein Glühen von phosphorsaurem Eisenoxydul mit dem vierten Theil Kohle zur Darstellung unseres Phosphoreisens vorschreibt, so hat er damit das Rohmaterial in der einfachsten und reinsten Art bezeichnet, man darf hier also auch das relativ reinste Präparat erwarten.

Ich habe den Versuch von Berzelius vielfach wiederholt; um aber sichere Resultate zu erhalten, mußte ich ihn etwas modificiren. Denn glüht man die von Berzelius vorgeschriebene Beschickung ohne Weiteres in einem hessischen Tiegel, so darf man nach zwei Seiten hin gewisse Gränzen nicht überschreiten:

Glüht man nämlich so stark und lange, daß sämtliche Kohle aus der Beschickung des Tiegels verschwunden ist, so findet man nach dem Erkalten in diesem eine vollständig geschmolzene Masse mit zahlreichen Blasenräumen erfüllt, die aber nur aus einem Eisenphosphat besteht, gar kein Phosphoreisen enthält. Gewiß ist hier die Reduction des angewandten Phosphats zwar anfänglich erfolgt, aber hinterher das entstandene Phosphoreisen wegen des nicht gehinderten Luftzutritts wieder verbrannt und zwar durch die lange Dauer des Glühens vollständig.

Wenn man dagegen dieselbe Beschickung nur so lange glüht, daß der untere Theil derselben zum Fluß gekommen, also der obere als Decke dienend den Luftzutritt zum

unteren hindert, so findet sich nach dem Erkalten am Boden des Tiegels eine metallartige Masse, deren Eigenschaften bald erkennen lassen, daß man sie oft für das reine Phosphoret Fe^2P gehalten und als solches beschrieben hat. Diese Masse besteht aber aus einem Gemenge von Phosphoreisen und Kohleneisen, denn mit Chlorwasserstoffsäure behandelt entwickelt sie schon in der Kälte reichlich Wasserstoff, der durch den Geruch einen beträchtlichen Gehalt an Kohlenwasserstoff erkennen läßt. Unstreitig hat Berzelius mitunter selbst bei seinen Versuchen ein solches Präparat erhalten, denn die am erwähnten Orte angegebenen Eigenschaften passen bald für dieses Gemenge von Phosphoreisen und Kohleneisen, bald für die gleich zu beschreibende reine Verbindung Fe^2P . Außerdem sagt auch Berzelius bei Beschreibung seiner Methode ausdrücklich, man müsse eine unzureichende Menge Kohle anwenden, weil sonst die Kohle einen Theil des Phosphors austreibe und man ein Gemenge von Roheisen und Phosphoreisen erhalte. Dieser Bedingung ist aber bereits durch das angewandte Mengenverhältniß von phosphorsaurem Eisenoxydul und Kohle (4 : 1) genügt und dennoch ist das Präparat in dem bezeichneten Falle nicht frei von Kohleneisen. Hiernach ist es klar, daß man nur dann zu einem erwünschten Resultat gelangen kann, wenn man sich von diesen beiden Gränzen in Betreff der Dauer des Erhitzens hinreichend fern hält. Einerseits muß man also so lange glühen, daß die ganze Beschickung des Tiegels zum Fluß gekommen ist, andererseits muß man aber auch den Luftzutritt zu dem entstehenden Phosphoreisen während der langen Dauer des Glühens vollständig verhindern. Es liegt also nichts näher, als die von Berzelius vorgeschriebene Beschickung unter einer Decke einzuschmelzen, die aus einem gegen sie indifferenten schmelzbaren Körper besteht, um aus einer gegebenen Menge Eisenphosphat möglichst viel und reines Phosphoreisen zu erhalten. Ferner ist es keineswegs nöthig, phosphorsaures Eisenoxydul zur Darstellung des fraglichen Phosphorets anzuwenden, sondern phosphorsaures Eisenoxyd (durch Fällen einer Eisenoxydlösung mit phosphorsaurem

Natron erhalten), das durch starkes Erhitzen entwässert worden, leistet dieselben Dienste.

Ich habe nun zur Darstellung des fraglichen Phosphorets $3\frac{1}{2}$ Theile wasserfreies phosphorsaures Eisenoxyd mit 1 Theil Kienrufs gemengt unter einer Kochsalzdecke in einem hessischen Tiegel einer vierstündigen Weißgluth unterworfen. Nach dem Erkalten zog ich den Tiegelinhalt, um aus ihm das Kochsalz und den angewandten Ueberschufs an Eisenphosphat gleichzeitig zu entfernen, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure aus. Es blieb ein hellgraues krystallinisches, nicht magnetisches Pulver zurück, welches bei einem spec. Gew. von 5,74 ähnliche Eigenschaften wie die oben von mir beschriebenen Eisenphosphorete zeigt.

Zum Zweck der quantitativen Analyse löste ich das Pulver in Königswasser; die Lösung erfolgt hier ungleich langsamer wie bei den anderen Phosphoreten. Zwei Analysen, welche, wie früher von mir angegeben, ausgeführt wurden, ergaben Folgendes:

a. Angewandt: 0,864 Grm.

$$\begin{array}{rcl} \text{FeO}^3 = 0,971, & \text{also Fe} = 0,6797 = & 78,67 \text{ Proc.} \\ \text{Mg}^2 \text{P}^2 \text{O}^7 = 0,657, & \text{„} & \text{P} = 0,1834 = 21,22 \text{ „} \\ & & \hline & & 99,89 \text{ Proc.} \end{array}$$

b. Angewandt: 0,523 Grm.

$$\begin{array}{rcl} \text{FeO}^3 = 0,587, & \text{mithin Fe} = 0,4109 = & 78,56 \text{ Proc.} \\ \text{Mg}^2 \text{P}^2 \text{O}^7 = 0,404, & \text{„} & \text{P} = 0,11283 = 21,57 \text{ „} \\ & & \hline & & 100,13 \text{ Proc.} \end{array}$$

Das Atomverhältnifs ist also

$$\begin{array}{rcl} \text{Fe} = \frac{\overset{\text{nach a.}}{78,67}}{56} = 1,405 & \text{Fe} = \frac{\overset{\text{nach b.}}{78,56}}{56} = 1,403 & \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Fe} \\ \text{P} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} 2\text{Fe} \\ 1\text{P} \end{array} \\ \text{P} = \frac{21,22}{31} = 0,685 & \text{P} = \frac{21,57}{31} = 0,696 & \end{array}$$

Wir haben hier also in der That die Verbindung Fe^2P , denn für diese Annahme ist fast übereinstimmend

a. gefunden	b. berechnet	
Fe = 78,67 Proc.	78,56 Proc.	78,32 Proc.
P = 21,22 „	21,57 „	21,68 „
<hr/>	<hr/>	<hr/>
99,89 Proc.	100,13 Proc.	100 Proc.

In Chlorwasserstoffsäure löst sich dieses Phosphoret nach längerem Digeriren vollständig auf; ein Theil des Phosphors wird hierbei zu Phosphorsäure oxydirt, ein anderer entweicht als Phosphorwasserstoff. Ich habe das Verhältniß dieser beiden Phosphormengen bestimmt: 0,138 Grm. Phosphoreisen hatten sich nach fünftägigem Digeriren mit Chlorwasserstoffsäure vollständig gelöst. Die Analyse dieser Lösung ergab:

$$\text{FeO}^3 = 0,155, \text{ also } \text{Fe} = 0,1085 = 78,62 \text{ Proc.}$$

$$\text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 = 0,040, \text{ „ } \text{P} = 0,01117 = 8,09 \text{ „}$$

Hier ergibt sich das Atomverhältniß:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Fe} = \frac{78,62}{56} = 1,404 \\ \text{P} = \frac{8,09}{31} = 0,261 \end{array} \right\} = 16\text{Fe} : 3\text{P}.$$

Bei einer anderen Analyse der Chlorwasserstoffsäure-Lösung von 0,216 Grm. des Phosphoreisens Fe^2P erhielt ich

$$\text{FeO}^3 = 0,242, \text{ also } \text{Fe} = 0,1694 = 78,43 \text{ Proc.}$$

$$\text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 = 0,064, \text{ „ } \text{P} = 0,01787 = 8,27 \text{ „}$$

Darnach ist das Atomverhältniß:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Fe} = \frac{78,43}{56} = 1,400 \\ \text{P} = \frac{8,27}{31} = 0,267 \end{array} \right\} = 16\text{Fe} : 3\text{P}.$$

Da also in der Chlorwasserstoffsäure-Lösung des Phosphorets Fe^2P nahe 16 At. Eisen gegen 3 At. Phosphor, und ursprünglich in ihm 16 At. Eisen gegen 8 At. Phosphor vorhanden sind, so sind 3 At. Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt und 5 At. Phosphor als Phosphorwasserstoff entwichen. Es findet sich hier also dasselbe Verhältniß zwischen beiden Phosphormengen, wie ich es beim Lösen der Phosphorete Fe^3P^4 und FeP in Chlorwasserstoffsäure beobachtet habe. Hiernach glaube ich Struve's Angabe im Journ. f. pract. Chemie, Bd. 79, S. 337 berichtigen zu können. Struve, der das Eisenphosphoret Fe^2P durch Glühen von phosphorsaurem Eisenoxyd in einem mit Zuckerkohle ausgefütterten hessischen Tiegel erhalten (eine Methode, nach der ich nur ein Präparat erhielt, das aus Eisenphosphat mit Spuren von

Phosphoreisen bestand), giebt von diesem Phosphoret an, dafs bei seiner Lösung in Chlorwasserstoffsäure die Hälfte des Phosphors zu Phosphorsäure, die andere Hälfte zu Phosphorwasserstoff werde, so dafs die Lösung 4 At. Eisen gegen 1 At. Phosphor enthalten müfste, während sie nach meinen Untersuchungen 16 At. Eisen gegen 3 At. Phosphor enthält.

In verdünnter Schwefelsäure löst sich das von mir untersuchte Phosphoreisen Fe^2P ebenso langsam und unter denselben Erscheinungen auf wie in Chlorwasserstoffsäure; dagegen findet beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure eine schnellere Lösung unter Entwicklung von schwefliger Säure statt, wobei sämtlicher Phosphor sich zu Phosphorsäure oxydirt. Auch in Salpetersäure von beliebiger Stärke löst sich dieses Phosphoreisen unter Entwicklung salpetriger Dämpfe verhältnifsmäfsig schnell auf, indem sich aller Phosphor neben dem Eisen oxydirt.

Bei Luftzutritt, geglüht, verbrennt das Phosphoret Fe^2P ziemlich lebhafte und schmilzt zu einer bläulichen Masse von Eisenphosphat, ohne dafs sich hierbei Phosphor verflüchtigt. Die Gewichtszunahme beim Verbrennen fand ich im Mittel aus mehreren Versuchen = 59 Proc.

Beim Glühen in einem Strome von Wasserstoff, Kohlensäure oder Kohlenoxydgas bleibt das in Rede stehende Phosphoreisen unverändert und zeigt sich selbst nach starkem Glühen in diesen Gasen keine Spur einer begonnenen Schmelzung. Wenn nun Berzelius das Phosphoret Fe^2P als ein leicht schmelzbares bezeichnete, so glaube ich, dafs diese Schmelzbarkeit durch einen Gehalt des untersuchten Phosphoreisens an Kohleneisen herbeigeführt worden ist, denn selbst geringe Mengen des letzteren erniedrigen den Schmelzpunkt des Phosphoreisens noch weit unter den des Roheisens.

Behandelt man ein solches Gemenge von Phosphoreisen und Kohleneisen, das unter den oben angegebenen Bedingungen resultirt, mit Chlorwasserstoffsäure, so bleibt das Phosphoreisen als ein hellgraues Krystallpulver zurück, welches alle Eigenschaften des eben beschriebenen Phosphorets,

also auch dessen Strengflüssigkeit, wenn nicht Unschmelzbarkeit zeigt.

Endlich habe ich versucht, das von Hvoslef (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 100, S. 100) beschriebene *Phosphoreisen* Fe^3P , welches derselbe durch Glühen des Phosphorets FeP unter einer Decke von Borax erhalten haben will, darzustellen, allein bis jetzt vergeblich. Ich bin im Gegentheil hierbei zu der Ueberzeugung gekommen, dafs diese Methode zur Darstellung eines reinen Eisenphosphorets mit so geringem Phosphorgehalt, wie Hvoslef angegeben hat, wenig geeignet ist, wenn ein solches überhaupt existirt. Erhitzt man nämlich ein Phosphoreisen unter Borax, so ist ein theilweises Verbrennen des Phosphorets gar nicht zu vermeiden, weil solches schon erfolgt, bevor der Borax in Fluß kommt, selbst wenn man diesen gepulvert mit seinem Wassergehalt anwendet. Aus der Boraxdecke schlagen im Verlaufe des Erhitzens Phosphorflämmchen hervor, die erst nach langem Glühen vollständig verschwinden. Zieht man nun aus der erkalteten Masse durch kalte verdünnte Chlorwasserstoffsäure das verbrannte Phosphoreisen und also auch den Borax aus, so bleibt ein schwärzliches Pulver zurück, das allerdings nur Eisen und Phosphor, aber in sehr wechselnder Menge enthält. Erhitzt man dieses Pulver mit Chlorwasserstoffsäure, so entwickelt sich ziemlich reichlich Wasserstoff, dem nur Spuren von Phosphorwasserstoff beigemengt sind und der Rückstand zeigt sich relativ ärmer an Eisen wie die ursprüngliche Masse. Hieraus schliesse ich, dafs Hvoslef's Phosphoreisen nur ein Gemenge von Eisen mit Phosphoreisen ist, denn stets fand ich bei einem anerkannt reinen Eisenphosphoret den nach längerer Behandlung mit heifser Chlorwasserstoffsäure verbliebenen Rückstand mit dem Phosphoret gleich zusammengesetzt. Indefs werde ich diese Versuche noch weiter fortsetzen und festzustellen versuchen, auf welche Weise der Borax die theilweise Austreibung des Phosphors aus dem geglühten Eisenphosphoret bewirkt. Ich halte es für nicht unwahrscheinlich, dafs bei

einem vollständigen Ausschluss der Luft überhaupt keine Phosphorabgabe stattfindet.

Fassen wir zum Schluss die wesentlichsten Resultate, welche aus meinen im Vorstehenden angegebenen Untersuchungen hervorgehen dürften, kurz zusammen.

Von den im Laufe der Zeit angegebenen Verbindungen des Eisens mit dem Phosphor können nur drei als wirkliche Eisenphosphorete betrachtet werden, nämlich nur die, deren Zusammensetzung Fe^3P^4 , FeP oder Fe^2P ist, (vorausgesetzt, dass sich das Atomgewicht des Eisens zu dem des Phosphors wie 56 zu 31 verhält). Gründe hierzu sowie zu der Annahme, die angeblichen Verbindungen Fe^4P^3 , Fe^3P und Fe^6P seyen nur Gemenge von freiem Eisen mit Phosphoreisen, dürfte ich an geeigneter Stelle zur Genüge angeführt haben.

Zur Darstellung des Eisenphosphorets Fe^3P^4 bedarf es nicht gerade eines Erhitzens von Schwefelkies in einem Strome von Phosphorwasserstoffgas, sondern auch Magnetkies, wasserfreies Eisenchlorür und selbst reines Eisen liefern in diesem Gase erhitzt, jenes Phosphoret.

Das Phosphoreisen FeP entsteht nicht allein bei dem Glühen von Eisen in Phosphordampf bei gleichzeitigem Hinüberleiten von Wasserstoff, man erhält es auch durch Erhitzen von wasserfreiem Eisenchlorid oder von Einfachschwefeleisen in einem Strome von Phosphorwasserstoffgas. Ferner machen meine Versuche die Bildung dieses Phosphorets beim Erhitzen des Phosphoreisens Fe^3P^4 in Wasserstoff höchst wahrscheinlich.

Das Phosphoret Fe^2P entsteht jedesmal, wenn irgend welche Substanzen, die einerseits Phosphorsäure, andererseits Eisen enthalten, mit Kohle gemengt der Glühhitze unterworfen werden. Hierbei ist jedoch ein Ueberschuss von Kohle zu vermeiden und auch für eine Decke zur Abhaltung der Luft von dem entstandenen Phosphoret während des Glühens Sorge zu tragen, wenn eine solche sich nicht schon aus dem Material zur Darstellung des Phosphorets bildet. Fast in allen Fällen ist indeß das Präparat nach-

träglich mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, um aus ihm vorhandenes Eisenphosphat oder Kohleneisen zu entfernen. Auch durch Glühen der beiden zuerst angeführten Phosphorete in Kohlenoxydgas dürfte das Phosphoreisen Fe^2P erhalten werden können und ist anzunehmen, daß im Roheisen nur letztere Verbindung von Eisen mit Phosphor enthalten sey.

Die drei von mir als wahre Eisenphosphorete bezeichneten Körper lösen sich nicht allein in Königswasser oder Salpetersäure, sondern auch in Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, wenn auch sehr langsam, so doch beim Erhitzen vollständig auf, und zwar geht sowohl bei Anwendung von Königswasser oder Salpetersäure als auch von concentrirter Schwefelsäure sämmtlicher Phosphor des Phosphoreisens als Phosphorsäure in die betreffende Lösung. Dagegen wird beim Erhitzen unserer Phosphorete mit verdünnter Schwefelsäure nur ein Theil des Phosphors in Phosphorsäure verwandelt, der andere entweicht als Phosphorwasserstoff. Dasselbe findet statt beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure, und zwar zeigt sich bei den drei Eisenphosphoreten die Uebereinstimmung, daß $\frac{3}{8}$ ihres Phosphorgehalts zu Phosphorsäure oxydirt werden und also gleichzeitig mit dem ganzen Eisengehalt in die Chlorwasserstoffsäure-Lösung gehen, während $\frac{5}{8}$ des Phosphors als Phosphorwasserstoff entweichen. Neben dem in theoretischer Beziehung interessanten Umstande, daß sich hierbei die beiden Phosphormengen Sauerstoff und Wasserstoff gerade in dem Verhältniß aneignen, wie diese Elemente im Wasser vorhanden sind, (denn 5 At. Phosphor brauchen zur Bildung von Phosphorwasserstoff ja die doppelte Atomzahl an Wasserstoff wie 3 At. Phosphor an Sauerstoff zu der von Phosphorsäure), folgt auch aus dieser Beobachtung, daß man zum Zweck der quantitativen Analyse eines Phosphoreisens dasselbe auch in Chlorwasserstoffsäure lösen könnte, indem die in dieser Lösung enthaltene Phosphormenge immer $\frac{3}{8}$ des ganzen Phosphorgehalts ausmacht. Indefs möchte man von dieser Me-

thode wegen der zu ihrer Ausführung nöthigen Zeit wohl in den seltensten Fällen Gebrauch machen.

Es liegt hier der Gedanke nahe, daß auch reiner Phosphor längere Zeit mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, in demselben Verhältniß Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff liefert wie in seinen Verbindungen mit Eisen, weil die Menge des letzteren hierbei ohne Einfluß ist.

Nur die drei von mir als eigentliche Eisenphosphorete bezeichneten Verbindungen (Fe^3P^4 , FeP und Fe^2P) werden beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure in der Weise angegriffen, daß der Rückstand, welcher bei einem beliebigen Unterbrechen der Operation noch verblieben ist, stets dieselbe Zusammensetzung zeigt wie die ursprüngliche Masse. Diese Thatsache dürfte die Annahme, man habe es hier mit wirklichen chemischen Verbindungen zwischen Eisen und Phosphor zu thun, zur Genüge rechtfertigen.

Im Widerspruch mit manchen älteren Angaben behaupte ich, daß sämtliche Eisenphosphorete äußerst strengflüssig, wenn nicht gar unschmelzbar sind; stets bewahrten sie bei dem stärksten Glühen in einem Strome von Kohlensäure ihren pulverförmigen Zustand. Aber schon ein geringer Gehalt an Kohleneisen benimmt ihnen diese Eigenschaft in einer Weise, daß solche Gemenge von Kohleneisen und Phosphoreisen noch leichter schmelzen wie Roheisen.

Von den drei Eisenphosphoreten giebt nur die Verbindung Fe^3P^4 beim Glühen an der Luft Phosphor ab. Während die Verbrennungsproducte der Verbindungen FeP und Fe^2P Eisenphosphate sind, in denen Eisen und Phosphor sich in demselben Verhältniß finden, wie in ihnen selbst, hat das Verbrennungsproduct der Verbindung Fe^3P^4 mit dem des Phosphorets FeP gleiche Zusammensetzung.

Nur das Phosphoreisen Fe^3P^4 verliert beim Glühen in Wasserstoff Phosphor; wahrscheinlich wird es hierbei zu der Verbindung FeP . Diese sowohl wie das Phosphoret Fe^2P verhält sich gegen Wasserstoff in der Glühhitze indifferent.

Während die Verbindungen von Eisen und Phosphor

in der Hitze von Kohlensäure nicht afficirt werden, geben die beiden Phosphorete Fe^3P^4 und FeP beim Glühen in Kohlenoxydgas Phosphor ab und nur die Verbindung Fe^2P ist auch gegen Kohlenoxydgas indifferent. Demnach dürften die ersten beiden Phosphorete durch hinreichend lange fortgesetztes Glühen in diesem Gase zu der letzteren Verbindung werden.

Durch fernere Untersuchungen, welche zunächst die Feststellung der in dieser Abhandlung noch unentschieden gelassenen Punkte zum Zweck haben, werde ich hoffentlich in den Stand gesetzt, in der Folge weitere Beiträge zur Kenntniss der Eisenphosphorete liefern zu können.

IV. Ueber einen selbstthätigen Regulator für den galvanischen Strom; von F. Kohlrausch.

Die Schwankungen, welchen die Wirksamkeit galvanischer Ketten, auch der sogenannten *constanten* Säulen beständig unterworfen ist, mögen dieselben von einer Aenderung des Widerstandes oder der elektromotorischen Kraft herrühren, verlangen, daß man zur Erhaltung eines Stromes von unveränderter Intensität besondere Apparate in den Stromkreis einschaltet, durch welche jene Schwankungen compensirt werden. Diese Instrumente, welche nach *Wheatstone Rheostaten* genannt werden, bestehen in der Regel aus Widerstandssäulen, welche man nach Bedürfniss vermehren oder vermindern kann. Die Einschaltung eines unnöthigen und oft gar nicht unbeträchtlichen Widerstandes bedingt freilich eine Kraftverschwendung in der Kette, ist aber unvermeidlich, da es selten in unserer Gewalt steht, die Correctionen an der Säule selbst vorzunehmen.

Der wesentliche Uebelstand des Rheostaten liegt jedoch in den meisten Fällen, weniger an dieser Verschwendung