Über komplexe Phosphato- und Arsenatometallsäuren.

Von L. DEDE.

Mit 6 Figuren im Text.

Eine der empfindlichsten Reaktionen zum Nachweis des Ferrions ist bekanntlich die blutrote Färbung, die Rhodansalze in saurer Lösung hervorrufen. Da bei einem Überschuß an Rhodan und mittlerer Salzsäurekonzentration die Intensität der Färbung der vorhandenen Eisenmenge proportional ist, hat man diesen Vorgang zur kolorimetrischen Bestimmung sehr kleiner Eisenmengen z. B. im Wasser, in der Milch, im Blute usw. benutzt.

Nun ist wiederholt darauf hingewiesen worden, daß die Anwesenheit von Phosphaten die Rhodanreaktion beeinträchtigt, ja sogar völlig verhindern kann.

Wohl als erster beschreibt A. DUPRÉ¹⁾ die zerstörende Wirkung der Phosphorsäuren auf die Farbe des Ferrirhodanids und Ferri-meconats. Diese Veröffentlichung ist jedoch wenig in der Literatur beachtet worden, so hat MENDES DE LEON²⁾ den Eisengehalt der Milch asche ohne Rücksicht auf deren beträchtlichen Phosphatgehalt kolorimetrisch mit KCNS bestimmt, und NOTTBOHM und WEISSWANGE³⁾, die sich eingehend mit der Eisenbestimmung in der Milch beschäftigen, erkennen EVERS⁴⁾ die Priorität zu, den Nachweis erbracht zu haben, daß Phosphate die kolorimetrische Eisenbestimmung mit Rhodansalzen störend beeinflussen. Erst RÜDISÜLE gibt in seinem ausgezeichneten analytischen Sammelwerke⁵⁾ auch die DUPRÉsche Arbeit wieder.

¹⁾ A. DUPRÉ, *Chem. News* **32** (1875), 15; *J. B.* (1875), 906.

²⁾ MENDES DE LEON, *Archiv f. Hygiene* **7** (1887), 286.

³⁾ NOTTBOHM u. WEISSWANGE, *Z. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm.* **23** (1912), 515.

⁴⁾ EVERS, *Apoth.-Ztg.* **13** (1898), 536.

⁵⁾ RÜDISÜLE, *Nachw., Best. u. Trennung d. chem. Elemente*, Bd. IV, (1916), 135.

Wesentlich vor EVERS hat auch bereits C. REINHART¹⁾ auf die Entfärbung der Ferrisalzlösungen, insbesondere des Ferrichlorids durch Phosphorsäure hingewiesen und darauf seine bekannte Methode der Titration des Eisens in salzsaurer Lösung mit Permanganat begründet.

Die REINHARTSche Arbeit, die lediglich die Tatsache der Entfärbung, ohne auf die Ursache einzugehen, angibt, zeigt, daß die kolorimetrische Eisenbestimmung störende Wirkung der Phosphorsäuren offenbar in dem Verschwindenlassen der Ferriionen, d. h. in der Bildung eines komplexen Salzes ihren Grund haben muß.

Da die Bildung eines komplexen Salzes im allgemeinen eine Verminderung der Gesamtzahl der Ionen zur Folge hat, so war zu erwarten, daß Lösungen, die Gemische von Ferrisalz und Phosphorsäure enthalten, ein geringeres elektrisches Leitvermögen aufweisen würden, als sich durch Addition der spezifischen Leitfähigkeiten der beiden Komponenten errechnete.

Es schien mir daher zweckmäßig, zunächst einmal die Leitfähigkeit von Lösungen zu bestimmen, die bei konstanten Eisenmengen wechselnde Konzentrationen an Phosphorsäure enthielten. Experimentell wurde dabei in folgender Weise verfahren.

Ich stellte genau fünffach normale Lösungen von reinstem Ferrichlorid (von KAHLBAUM „Zur Analyse“, das weder basisches Salz noch freien Chlorwasserstoff enthielt) und von reiner kristallisierter Phosphorsäure (ebenfalls von KAHLBAUM) her. Die Einstellung erfolgte gewichtsanalytisch, und zwar die der Ferrichloridlösung als Fe_2O_3 und als AgCl , die der Phosphorsäurelösung als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Von der Ferrichloridlösung wurden 10 ccm auf 50 ccm verdünnt = $n/1\text{-FeCl}_3$ und hiervon wurde die spezifische Leitfähigkeit nach KOHLRAUSCH bei 18° zu $\kappa = 0,05234$ bestimmt. In gleicher Weise wurden von der Phosphorsäurelösung verschiedene Verdünnungen hergestellt und deren Leitfähigkeiten bestimmt. Dann wurden 10 ccm Eisenlösung und beispielsweise 10 ccm der Phosphorsäurelösung zusammengebracht und das Gemisch auf 50 ccm verdünnt, so daß sowohl das Eisen als auch die Phosphorsäure in normaler Lösung vorlagen.

Würde keine Reaktion eintreten, so müßte die spezifische Leitfähigkeit dieses Gemisches annähernd²⁾ gleich der Summe der spe-

¹⁾ C. REINHART, *Chem.-Ztg.* **13** (1889), 323.

²⁾ In Wirklichkeit muß die Leitfähigkeit etwas kleiner sein, da für jeden Elektrolyten um den Raumteil des anderen weniger Wasser zur Verfügung steht; außerdem wird noch ein Teil des Wassers durch Hydratbildung gebunden. Die Lösung muß also weniger dissoziiert sein.

zifischen Leitfähigkeiten der normalen Eisenchlorid- und der normalen Phosphorsäurelösung sein. Es zeigte sich jedoch das überraschende Ergebnis, daß die tatsächlich gefundene Leitfähigkeit mehr als das Doppelte der additiven betrug.

Die Resultate dieser Messungen sind in Tab. 1 wiedergegeben und durch die Kurventafel I veranschaulicht. In ähnlicher Weise

Tabelle 1.

$$\frac{n}{1} - \frac{\text{FeCl}_3}{3} + \frac{\text{H}_3\text{PO}_4}{3}$$

Äquival. H_3PO_4	κ_{18}^0 H_3PO_4	κ_{18}^0 für das Gemisch	
		additiv	gefunden
0	—	—	0,05234
0,33	0,01017	0,06251	0,10672
0,66	0,01646	0,06880	0,14289
0,8	—	—	0,15320
0,9	—	—	0,15996
1,0	0,02218	0,07452	0,16544
1,1	—	—	0,17020
1,2	—	—	0,17474
2,0	0,03774	0,09008	0,18791
3,0	0,05369	0,10603	0,19372
4,0	0,06936	0,12170	0,19811

Tabelle 2.

$$\frac{n}{2} - \frac{\text{FeCl}_3}{3} + \frac{\text{H}_3\text{PO}_4}{3}$$

Äquival. H_3PO_4	κ_{18}^0 für d. Gemisch
0,4	0,06869
0,6	0,08334
0,8	0,09167
1,0	0,09839
1,2	0,10293
1,6	0,10927
2,0	0,11129
2,5	0,11428
3,0	0,11697
4,0	0,12217

Tabelle 3.

$$\frac{n}{5} - \frac{\text{FeCl}_3}{3} + \frac{\text{H}_3\text{PO}_4}{3}$$

Äquival. H_3PO_4	κ_{18}^0 für d. Gemisch
0,4	0,03152
0,8	0,04302
1,0	0,04593
1,2	0,04769
1,6	0,05039
2,0	0,05138
2,5	0,05300
3,0	0,05430
4,0	0,05670

Tabelle 4.

$$2n - \frac{\text{FeCl}_3}{3} + \frac{\text{H}_3\text{PO}_4}{3}$$

Äquival. H_3PO_4	κ_{18}^0 für d. Gemisch
0	0,07448
0,2	0,12924
0,5	0,18578
0,8	0,22258
1,0	0,24174
1,2	0,25526
1,5	0,26554
2,0	0,26805
2,5	0,26639
3,0	0,26472
4,0	0,25913

wurden auch die Leitfähigkeiten für 0,5 n- und 0,2 n-Eisenlösungen mit wechselnden Zusätzen von Phosphorsäure ermittelt. Bei Versuchen mit 2 n-Eisenlösungen wurde von zehnfach normalen Stamm-
lösungen ausgegangen. Die Ergebnisse finden sich in den Tab. 2, 3 und 4 und in der Kurventafel II.

Die Kurven lassen erkennen, daß die Reaktion im wesentlichen bereits beendet sein muß, wenn auf ein Äquivalent Eisen ein Äquivalent Phosphorsäure zugesetzt ist.

Dieses überraschende Ergebnis läßt sich nur durch die Annahme

Fig. 1.

erklären, daß eine starke Säure entsteht. Dabei könnte man zunächst daran denken, daß das wenig dissoziierte Ferriphosphat gebildet und dadurch Salzsäure in Freiheit gesetzt wird nach der Gleichung:

Während die Phosphorsäure nur ein H-Ion abspaltet, würden die entstehenden drei Moleküle Chlorwasserstoff drei H-Ionen bilden, so

Fig. 2.

daß eine erhebliche Zunahme der leichtbeweglichen H-Ionen eintritt, wodurch der starke Anstieg der Leitfähigkeit bedingt wäre.

Gegen diese Annahme spricht aber:

1. daß im allgemeinen eine Base sich zwischen zwei Säuren im

Verhältnis ihrer Stärken verteilt, die Phosphorsäure als schwache Säure daher nur einen kleinen Bruchteil des Eisens binden könnte, und das Gleichgewicht sich dem Massenwirkungsgesetz entsprechend erst bei großem Überschuß an Phosphorsäure zugunsten der rechten Seite der Gleichung verschieben würde. Damit steht aber der ganze Verlauf der Kurven im Widerspruch,

2. daß die gelbe Farbe des Ferrichlorids bereits bei wenig mehr als ein Äquivalent Phosphorsäure völlig verschwindet,

3. daß die Lösung klar bleibt, während sich im Sinne der Gleichung Ferriphosphat als unlöslich abscheiden müßte.

Auch die Bildung eines sauren Phosphates erscheint mir unwahrscheinlich. Dagegen spricht erstens die Gestalt der Kurven, zweitens aber auch die Tatsache, daß saure Ferriphosphate, wie schon ERLÉNMEYER¹⁾ zeigte, nur bei großem Überschuß von Phosphorsäure beständig sind und beim Verdünnen mit Wasser FePO_4 abscheiden. Ich fand diese Beobachtung bestätigt.

Nun haben schon WEINLAND und ENSGRABER²⁾ die von ERLÉNMEYER beschriebenen sauren Ferriphosphate als komplexe Phosphatoferrisäuren angesprochen und eine Reihe von Salzen dieser Säuren hergestellt. Ob die dabei von WEINLAND³⁾ vertretene Anschauung richtig ist, daß die PO_4 -Gruppe in diesen Verbindungen zwei und nicht drei Koordinationsstellen besetzt, möchte ich mit Rücksicht auf die folgenden Ausführungen als fraglich ansehen.

Mit einer ähnlichen Komplexbildung ist auch bei der Reaktion zwischen Ferrichlorid und Phosphorsäure zu rechnen.

Wollte man dabei annehmen, daß die Reaktion zur Bildung reiner Phosphatoferrisäuren führt unter Freiwerden von Chlorwasserstoff, so würde diese Annahme mit dem Verlauf der Kurven nicht gut in Einklang zu bringen sein. Die Bildung der Phosphatoferrisäure könnte günstigstenfalls erst abgeschlossen sein, wenn mindestens zwei Äquivalente Phosphorsäure auf ein Äquivalent Ferrichlorid zugesetzt sind, die Leitfähigkeit müßte also mindestens bis zu diesem Punkte ziemlich gleichmäßig ansteigen und die Kurve erst dann eine mehr wagerechte Richtung annehmen. Tatsächlich ist der Hauptanstieg der Kurve aber bereits beendet, wenn auf ein Äquivalent Eisen ein Äquivalent Phosphorsäure zugesetzt ist. Auch

¹⁾ ERLÉNMEYER, *Ann.* 194 (1878), 187.

²⁾ WEINLAND u. ENSGRABER, *Zeitschr. anorg. Chem.* 84 (1913), 340.

³⁾ WEINLAND, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen (Stuttgart 1911). S. 132 u. 196.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 125.

die Annahme, daß sich zunächst neutrales Ferriphosphat bilde, ist aus dem S. 98 Nr. 3 angeführten Grunde zu verwerfen.

Die angeblich von L. J. COHEN¹⁾ beobachtete vorübergehende Ausfällung eines Niederschlages auf Zusatz von Phosphorsäurelösung zu einer Ferrichloridlösung konnte ich nicht bestätigen. Der Verfasser dürfte entweder stark alkalihaltige Phosphorsäure oder wahrscheinlicher basische Ferrichloridlösung benutzt haben. In letzterem Falle konnte auch ich das Auftreten einer geringen Trübung beobachten, die auf weiteren Zusatz von Phosphorsäure wieder verschwand. Aus den Lösungen aber wurde — ebenso wie aus allen anderen Phosphorsäure-Eisenchloridgemischen — durch Ammoniakzusatz bis zur alkalischen Reaktion im Gegensatz zu den Angaben COHENS stets sofort ein gelblich weißer, schleimiger Niederschlag von tertiärem Ferriphosphat abgeschieden.

Der Verlauf der Leitfähigkeitskurven läßt sich nur durch die Annahme erklären, daß sich zunächst eine gemischtkomplexe Ferrisäure bildet, und zwar könnte dies nur eine Säure von der Zusammensetzung

sein. Da einerseits, wie sich ebenfalls aus dem Verlauf der Kurven ergibt, der Komplex ziemlich fest sein muß, andererseits der Komplex drei Cl-Atome enthält, so ist von vornherein zu erwarten, daß die Säure eine starke ist. Während bekanntlich bei der Phosphorsäure nur ein H-Ion merklich dissoziiert ist, würde diese Säure erheblich weitgehender in Ionen gespalten sein, d. h. weit mehr der leichtbeweglichen H-Ionen liefern, wodurch der beobachtete starke Anstieg der Leitfähigkeit bedingt wäre.

Auf weiteren Zusatz von Phosphorsäure würden die Cl-Atome im Komplex durch einen zweiten PO_4 -Rest ersetzt werden, wodurch dann HCl frei wird. Dadurch wird aber kaum eine weitere größere Zunahme der Leitfähigkeit hervorgerufen, da einmal die Säure $\text{H}_3[\text{Cl}_3\text{FePO}_4]$ schon ziemlich stark ist, andererseits der Lösung viel Lösungsmittel namentlich auch durch Hydratbildung entzogen ist, was sich besonders bei den konzentrierteren Lösungen bemerkbar macht (s. die Kurve für 2 n- FeCl_3 in Fig. 2).

Für den Ersatz der Cl-Atome durch PO_4 spricht die Erscheinung, daß bei konzentrierten Lösungen (2 n- FeCl_3) durch Zusatz größerer Phosphorsäuremengen (3—4 Äquivalente) die ursprüngliche Farbe

¹⁾ L. J. COHEN, *Journ. Amer. chem. Soc.* 29 (1907), 714; *Chem. Centr.-Bl.* 1907, II, 517.

der Lösung in blaßrosa übergeht, eine Farbe, die sowohl ERLÉNMEYER als auch WEINLAND und ENSGRABER als Farbe der chlorfreien Phosphatosäure angeben. Weiter wird aus der Lösung $2n\text{-FeCl}_3 + 4$ Äquivalente H_3PO_4 durch Wasserzusatz nach kurzer Zeit tertiäres Ferriphosphat — zunächst in kolloider Form — in ähnlicher Weise abgeschieden, wie ERLÉNMEYER dies angibt.

Um das Verhalten der letztgenannten Lösungen mit der reinen Phosphatoferrisäure vergleichen zu können, wurde nun tertiäres Ferriphosphat in konzentrierte (etwa 5 n-) Phosphorsäurelösung eingetragen. Das Salz löst sich namentlich beim Erwärmen reichlich unter Bildung einer blaßrosa Lösung, die mit der obengenannten in der Farbe übereinstimmt, wie sich aus dem Vergleich der Absorptionsspektren ergab. Beim Abkühlen schieden sich zunächst geringe Mengen eines rosa gefärbten, in mikroskopisch-kleinen regelmäßigen, sechsseitigen Pyramidenstümpfen (?) kristallisierenden Körpers aus. Im Laufe des Tages und über Nacht vergrößerte sich die Menge des Niederschlages erheblich. Nach etwa 24 Stunden abfiltriert, lieferte das klare Filtrat nach einem Tage neue Mengen des rosa kristallisierenden Körpers. Nach etwa vier Wochen von neuem filtriert, schieden sich aus dem Filtrat in einigen Tagen abermals die gleichen Kristalle ab, die sich im Laufe der nächsten Wochen noch vermehrten. Es handelt sich demnach um einen Körper, der eine ungewöhnlich große Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen selbst bei Gegenwart eines Bodenkörpers zeigt. Das gleiche Verhalten wurde später bei der entsprechenden Eisenarsensäureverbindung beobachtet.

Dieser Körper wird durch Wasser, Methyl- und Äthylalkohol in amorphes, tertiäres Ferriphosphat, das allerdings stets einen geringen wechselnden, durch Waschen nicht entfernbaren Überschuß an PO_4 enthielt, und in Phosphorsäure gespalten. Er läßt sich aber durch Äther unzersetzt auswaschen und so von der überschüssigen Phosphorsäure befreien.

Die mehrfach angeführten Analysen stimmen auf die Formel $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2] + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

	berechnet:	gefunden:		
		I	II	III
Fe	18,99%	18,42%	18,56%	18,03%
PO_4	64,65%	65,21%	64,93%	65,37%

Dieser Körper ist also offenbar mit der von WINKLER¹⁾ zuerst

¹⁾ WINKLER, BUCHNER'S *Repert. f. Pharm.* 38, 197.

dargestellten und von ERLÉNMEYER¹⁾ und später von WEINLAND und ENSGBABER²⁾ näher untersuchten Diphosphatoferrisäure identisch.

Leider sind alle Versuche, auch die Säure $H_2[Cl_3FePO_4]$ selbst oder ein Salz derselben zu isolieren, gescheitert. Dennoch wäre der Existenznachweis von Wichtigkeit für die Frage, wieviele Koordinationsstellen der PO_4 -Rest in den Phosphatoferrisäuren besetzt. Die Existenz der Säure wäre nur möglich, wenn der PO_4 -Rest drei Koordinationsstellen besetzt, wollte man dem Eisen außer den Koordinationszahlen 4 und 6 nicht auch noch die ganz ungewöhnliche Koordinationszahl 5 zusprechen.

Die häufig mit Erfolg zur Entscheidung über die Konstitution von Salzen angestellten Überführungsversuche mußten im vorliegenden Falle aussichtslos sein, da es sich nicht um ein einheitliches Salz, sondern um Gleichgewichtszustände zwischen mehreren Verbindungen handelt. Einige trotzdem ausgeführte Versuche lieferten denn auch ganz unbrauchbare, sowohl mit der Konzentration als auch mit der Versuchsdauer wechselnde Werte.

Bei der großen Ähnlichkeit, welche die Arsensäure mit der Phosphorsäure aufweist, war zu erwarten, daß sie ein analoges Verhalten den Ferrisalzen gegenüber zeige.

Es wurden nun zunächst Leitfähigkeitsmessungen in der gleichen, bei der Phosphorsäure beschriebenen Weise angestellt. Dabei wurde von Anfang an eine Stammlösung von 10 n-Arsensäure bereitet, die gewichtsanalytisch als $Mg_2As_2O_7$ im Neubauertiegel und im elektrischen Ofen — die reduzierenden Gase fernzuhalten — eingestellt wurde. Da hier von einer 10 n-Lösung ausgegangen wurde, konnte die Reaktion weiter hinaus verfolgt werden. Ich ging bis zu sechs Äquivalenten Arsensäure auf ein Äquivalent Eisen.

Die Ergebnisse finden sich in Tab. 5 und in der Kurventafel III. Die Kurve zeigt auch hier eine starke Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit gegenüber der additiven und verläuft ähnlich wie bei der Phosphorsäure, wenn auch nicht ganz so steil, was auf eine geringere Festigkeit des Komplexes hindeuten würde.

Ferner zeigt sich auch hier bei größerem Arsensäureüberschuß eine Farbänderung über blaßgelbgrün nach blaßblaugrün. Die Lösungen blieben zunächst vollkommen klar; einige Stunden später hatte sich jedoch in der Lösung, die auf ein Äquivalent Eisen sechs Äquivalente Arsensäure enthielt, ein blaßblaugrüner, fast weißer,

¹⁾ ERLÉNMEYER, *Ann.* 104 (1878), 187.

²⁾ WEINLAND u. ENSGBABER, *Zeitschr. anorg. Chem.* 84 (1913), 340.

fein kristallinischer Niederschlag abgeschieden, der sich in den nächsten Tagen verstärkte. Auch die Lösung mit fünf Äquivalenten Arsensäure lieferte nach etwa einer Woche zuerst wenig, später mehr vom gleichen Niederschlage. Der ausgeschiedene Körper wurde abfiltriert, er ließ sich mit kaltem Wasser unzersetzt auswaschen. In Salpetersäure gelöst, zeigte sich, daß er frei von Chlor war.

Da sich nach dem Ausscheiden des kristallinischen Niederschlages die Leitfähigkeit der Lösung gegenüber der sofort nach dem Mischen gemessenen nicht geändert hatte, so mußte unmittelbar nach dem Zusammenbringen der beiden Komponenten der Bildungsprozeß für den Komplex bereits beendet sein. Die erst sehr spät eintretende Ausscheidung kann daher nur eine Folge der sehr geringen Kristallisationsgeschwindigkeit sein. Die analoge Erscheinung wurde ja schon bei der Diphosphatoferrisäure beobachtet.

Tabelle 5.

$$\frac{n}{1} - \frac{\text{FeCl}_3}{3} + \frac{\text{H}_3\text{AsO}_4}{3}$$

Äquival. H_3AsO_4	$x_{18}^0 \text{ H}_3\text{AsO}_4$	x_{18}^0 für das Gemisch	
		additiv	gefunden
0,2	0,006053	0,05839	0,08461
0,4	0,009305	0,06165	0,10925
0,7	0,01342	0,06576	0,13261
1,0	0,01684	0,06918	0,15045
1,2	—	—	0,15677
1,6	—	—	0,16814
2,0	0,02785	0,08019	0,17456
2,4	—	—	0,17846
3,0	—	—	0,18270
4,0	0,04974	0,10208	0,18724
5,0	—	—	0,19024
6,0	0,07077	0,12311	0,19185

Den gleichen Körper erhält man, wenn man tertiäres Ferriarseniat in ca. 5 n-Arsensäure unter Erwärmen löst, sehr wenig Wasser zufügt und nun einige Wochen sich selbst überläßt; dabei erscheinen neben dem feinkörnigen Niederschlag noch etwas größere, fast kugelige Kristalle, die ebenfalls blaßblaugrün, aber intensiver gefärbt sind. Leider tritt die Bildung dieser wohl ausgebildeten Kristalle gegenüber der des feinkörnigen Niederschlages derart in den Hintergrund, daß die erhaltene Menge zur Ausführung einer Analyse nicht reichte.

Der feinkristallinische Körper schmilzt beim Versuche, ihn im Trockenschrank bei 100° zu trocknen, in seinem Kristallwasser und erstarrt dann glasig. Nur wenig angeschmolzen, hat er ebenfalls eine intensivere Farbe.

Die Analysen stimmen nahezu auf eine Verbindung $\text{H}_3\text{Fe}(\text{AsO}_4)_2$ mit wechselnden Mengen Wasser. Gefunden wurde das Molekularverhältnis $\text{Fe}:\text{AsO}_4$ statt 1:2,0 1. 1:2,14; 2. 1:2,20; 3. 1:2,12; also

Fig. 3.

in allen Fällen ein etwas zu hoher Arsensäuregehalt. Da aber alle zur Analyse benutzten Substanzen aus einem großen Arsensäureüberschuß ausgefällt worden sind und ich mit Rücksicht auf die bei der entsprechenden Phosphorsäureverbindung gemachten Erfahrung nicht allzu gründlich ausgewaschen habe, kann das vielleicht eine Verunreinigung bedeuten; es muß aber mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß der vorliegende Körper kein einheitlicher war.

Jedenfalls zeigte das Verhalten der Arsensäure mit dem der Phosphorsäure völlige Analogie, die auch in den eigentümlich blassen Farben zum Ausdruck kommt. In beiden Fällen kann man die Farbe am besten erkennen, wenn man das Kristallpulver lose aufschüttet und dann enge Furchen zieht, in denen die Farbe deutlich sichtbar wird, wie schon WEINLAND und ENSGRABER¹⁾ bei Besprechung der Phosphatoferrisäuren erwähnen.

Es lag nun die Frage nahe, ob auch andere Metalle eine analoge Komplexverbindung mit Phosphorsäure und Arsensäure eingehen. Es wurden zunächst die analytisch dem Eisen nahestehenden Metalle Aluminium und Chrom, und zwar ebenfalls in Lösung ihrer Chloride untersucht.

Während die normale Chromchloridphosphorsäurelösung eine spez. Leitfähigkeit besaß, die wenig unterhalb der additiven lag und eine Farbenänderung ebenfalls nicht festgestellt werden konnte — diese Lösung wurde daher nicht weiter untersucht —, zeigte die Aluminiumchloridlösung eine merkliche Zunahme der spez. Leitfähigkeit gegenüber der additiven beim Zusatz sowohl von Phosphorsäure als auch von Arsensäure. Die Zahlenwerte für die Aluminiumchloridphosphorsäurelösungen finden sich in Tab. 6, für die entsprechenden Arsensäuregemische in Tab. 7. Die Kurventafeln Figg. 4 und 5 zeigen deutlich den Anstieg der Leitfähigkeit, der hier aber keineswegs beim Zusatz von einem Äquivalent oder wenig mehr Säure beendet ist.

Ein Endprodukt, wie beim Eisen, war hier nicht zu fassen. Auch ERLÉNMEYER²⁾ hat zunächst auf dem gleichen Wege, der zur Phosphatoferrisäure führte, nur einen Körper sehr komplizierter Zusammensetzung erhalten: $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$. Die von ihm benutzte Arbeitsmethode schließt aber nicht aus, daß er keinen einheitlichen Körper unter Händen hatte; denn bereits 1874 hat der

¹⁾ WEINLAND u. ENSGRABER, l. c.

²⁾ ERLÉNMEYER, l. c.

Franzose MILLOT¹⁾ ein Aluminiumphosphat von der Formel $H_3Al(PO_4)_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ erhalten, das also in seiner Zusammensetzung ganz der Phosphatoferrisäure entspricht.

Tabelle 6.

$$\frac{n}{1} - \frac{AlCl_3}{3} + \frac{H_3PO_4}{3}$$

Äquival. H_3PO_4	π_{18}° für das Gemisch	
	additiv	gefunden
0	—	0,05782
0,2	—	0,07103
0,4	—	0,08162
0,5	—	0,08599
0,6	—	0,08916
0,8	—	0,09909
1,0	0,08000	0,10691
1,2	—	0,11141
1,5	—	0,12048
2,0	0,09556	0,13221
2,5	—	0,14181
3,0	0,11151	0,14955

Tabelle 7.

$$\frac{n}{1} - \frac{AlCl_3}{3} + \frac{H_3AsO_4}{3}$$

Äquival. H_3AsO_4	π_{18}° für das Gemisch	
	additiv	gefunden
0,4	0,06713	0,06842
0,8	—	0,07876
1,0	0,07466	0,07887
1,2	—	0,08153
1,6	—	0,08630
2,0	0,08567	0,09176
3,0	—	0,10260
4,0	0,10756	0,11181
5,0	—	0,11964
6,0	0,13859	0,12674

Fig. 4.

Was die Festigkeit der Aluminiumkomplexe betrifft, so dürfte der Verlauf der Leitfähigkeitskurven darauf hindeuten, daß die

¹⁾ MILLOT, *Bull. soc. chim.* [2], 22, 244; 26, 267; *Jahresber.* 1874, 260; 1876, 244.

Verbindungen weit weniger stabil sind als die entsprechenden Eisenverbindungen. Lockerer als der Phosphatkomplex erscheint danach die entsprechende Verbindung des Aluminiums mit Arsensäure; wie

Fig. 5.

aus Fig. 5 ersichtlich, liegt die Kurve der gefundenen Leitfähigkeit nur wenig über der additiven, schneidet diese bei höherer Konzentration sogar, wahrscheinlich eine Folge von Wasserentziehung durch starke Hydratbildung.

Die feste Bindung des Ferriions durch Ortho- bzw. Pyrophosphorsäure ist wiederholt in der chemischen Analyse benutzt worden. So hat G. ROMIJN¹⁾ Ferrosalze bei Gegenwart von Pyrophosphaten mit Jodlösung titriert, da durch die komplexe Bindung des Ferriions der Verlauf der umkehrbaren Reaktion:

von rechts nach links verhindert wird. Vor ihm hat schon JOB²⁾ die Anwendung der Komplexbildung des Eisens mit Pyrophosphaten für analytische Zwecke vorgeschlagen.

Auch die jodometrische Kupfertitration bei Gegenwart von viel Ferrisalz läßt sich durch Zusatz von Natriumpyrophosphat ermöglichen. MOSER³⁾ beschreibt ein derartiges Verfahren; er setzt aber dort soviel Natriumpyrophosphat zu der neutralen Lösung hinzu, daß auch das Kupfer im Komplex vorliegt. Da dieser Komplex ziemlich stabil ist, verläuft die Bildung des Cuprojodides und damit die Ausscheidung des Jods bei größeren Pyrophosphatmengen sehr träge und unvollständig. Wie nun aus den Kurven der Figg. 1 und 2 ersichtlich, tritt die komplexe Bindung des Ferriions auch in saurer Lösung ein und ich habe daher zunächst Natriumpyrophosphat mit der der Pyrophosphorsäure äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt und dann mit Orthophosphorsäure noch weiter angesäuert. In diesem Falle unterbleibt die vorübergehende Ausscheidung der Pyrophosphate des Kupfers und des Eisens, die Lösung nimmt die normale Farbe des Cuprions an und die Jodausscheidung verläuft schnell und quantitativ, ohne daß durch das dreiwertige Eisen Jod in Freiheit gesetzt wird. Während MOSER erst nach einer Viertelstunde die Titration zu Ende führen konnte und zu niedrige Werte fand, lieferte die Titration des Kupfers in saurer pyrophosphathaltiger Lösung, selbst wenn die Menge des Eisens die des Kupfers um das Fünffache übertraf, durchaus befriedigende Werte, wie nachstehende Zahlen zeigen:

¹⁾ ROMIJN, *Chem.-Ztg.* 35 (1911), 1300; *Pharm. Weekblad* 48 (1911), 996; *C.-B.* 1911, II, 989; 1912, I, 162.

²⁾ JOB, *Compt. rend.* 127 (1898), 59.

³⁾ MOSER, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 43 (1904), 614.

angewandt:		gefunden:	
g Cu	g Fe	ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃	entspr. g Cu
0,0993	—	15,62	0,0993
0,0993	0,05	15,60	0,0992
0,0993	0,10	15,65	0,0995
0,0993	0,30	15,60	0,0992
0,0993	0,50	15,62	0,0993

Nach den qualitativen Beobachtungen DUPRES¹⁾ ist nun zu vermuten, daß durch Verwendung der Metaphosphorsäure anstatt der Pyrophosphorsäure noch günstigere Ergebnisse zu erzielen sind. Die Prüfung dieser rein analytischen Frage steht noch aus.

Jedenfalls zeigen diese Reaktionen, daß durch Zusatz von Phosphaten (meta-, pyro- oder ortho-) die Oxydationswirkung der Ferri-salze gehemmt bzw. völlig vernichtet werden kann. R. PETERS²⁾ hat bereits darauf hingewiesen, daß das Reduktionspotential des Ferroions in saurer Lösung durch den Zusatz von Dinatriumorthophosphat erheblich ansteigt, natürlich infolge Bindung des oxydierend wirkenden Ferriions. Auf diese Tatsache verdient bei Würdigung der REINHARDTschen Methode³⁾ der Eisentitration in phosphorsäurehaltiger Lösung mit Kaliumpermanganat besonders hingewiesen zu werden, da in dieser Lösung die Reduktionskraft des Ferroions erheblich stärker ist als in phosphorsäurefreier Lösung. Weiter ist daraus zu ersehen, weshalb die Phosphorsäure erst nach der Reduktion des Ferriions mittels Stannochlorids zugegeben werden darf.

Die Reaktion der Arsensäure mit Ferri- und Aluminiumsalzen läßt vermuten, daß man auch die oxydierende Wirkung der Arsensäure durch Zusatz von Aluminiumsalzen unterbinden kann. — Ferri-salze sind hierzu ungeeignet, da sie ja selbst Oxydationsmittel sind. — Nach dem Verlauf der Leitfähigkeitskurve muß jedoch der Aluminium-Arsensäurekomplex ziemlich locker sein, so daß ein größerer Überschuß von Aluminiumionen zur restlosen Bindung der Arsensäure notwendig ist.

Tatsächlich konnte bei reichlichem Zusatz von Aluminiumsulfat festgestellt werden, daß Arsensäure selbst in stark schwefelsaurer Lösung aus Kaliumjodid erst nach etwa einer Viertelstunde Jod in Spuren freimacht. Darauf eine Titration von As₂O₃ in saurer aluminiumhaltiger Lösung zu gründen, scheiterte daran, daß As₂O₃ in einer solchen Lösung überhaupt kein Jod reduziert, also vielleicht

¹⁾ DUPRE, l. c.

²⁾ R. PETERS, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **26** (1898), 195.

³⁾ REINHARDT, l. c.

selbst komplex gebunden ist. In dieser letzten Annahme bin ich bestärkt durch die Beobachtung GRUHLS¹⁾, der eine Additionsverbindung von AlJ_3 mit As_2O_3 beschreibt. Da er gleichzeitig auch eine analoge Verbindung aus BeJ_2 und As_2O_3 darstellte, so lag die Vermutung nahe, daß auch Berylliumsalze mit Phosphorsäure und Arsen-

Tabelle 8.

$$\frac{n}{1} - \frac{\text{BeSO}_4}{2} + \frac{\text{H}_3\text{PO}_4}{3}$$

Äquivalente H_3PO_4	κ_{10}^0 für das Gemisch	
	additiv	gefunden
0	—	0,02256
0,5	—	0,03930
1,0	0,04474	0,05398
1,5	—	0,06820

Fig. 6.

säure entsprechende Komplexe bilden würden. Es wurden deshalb Leitfähigkeitsmessungen in der eingangs beschriebenen Weise ausgeführt. Die Versuche, bei denen Berylliumsulfat und Phosphorsäure in normaler Lösung benutzt wurden, zeigten die vermutete Zunahme der spez. Leitfähigkeit gegenüber der additiven, wie aus der Tab. 8 und der Fig. 6 ersichtlich ist. Es ist möglicherweise

¹⁾ PAUL GRUHL, Dissert. München 1897.

zu erwarten, daß mit Berylliumchloridlösungen eine noch größere Zunahme der Leitfähigkeit erreicht wird. Die Versuche damit sollen, sobald mir genügend Berylliumchlorid zur Verfügung steht, nachgeholt werden.

Ebenso soll die Frage, ob noch andere Metalle der zweiten Gruppe des periodischen Systems diese Komplexbildung zeigen, späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Das Verhalten des Berylliums, das als Kopfglied der Reihe in seinen Eigenschaften vielfach zu den Elementen der nächsten Gruppe neigt, braucht eine derartige Folgerung nicht unbedingt nach sich zu ziehen. Jedenfalls liefert das Gemisch von Calciumchlorid und Orthophosphorsäure in normaler Lösung eine spez. Leitfähigkeit, die unter der additiven liegt:

Spez. Leitfähigkeit bei 18°: gefunden 0,08611, additiv 0,08906.

Daß Kobalt in zweiwertiger Form keinen Leitfähigkeitsanstieg beim Zusatz von Phosphorsäure zeigt, war zu erwarten, wenn auch (GRUHL¹⁾) eine Additionsverbindung zwischen Arsentrioxyd und Cobaltjodid erhalten hat. Die Daten für die spez. Leitfähigkeit bei 18° sind:

gefunden 0,07734, additiv 0,08117.

Auch eine Farbänderung wird durch Zusatz von Phosphorsäure nicht herbeigeführt. Weiter wurde der Versuch gemacht, Cobaltphosphat in Phosphorsäure zu lösen und die Lösung mit Brom zu oxydieren. Das Cobaltphosphat löste sich in der verwendeten etwa 5 n-Phosphorsäure leicht mit der den wasserhaltigen Cobaltsalzen eigentümlichen rosa Farbe; diese Farbe ging beim Oxydieren in hellgelb über, doch war diese gelbe Farbe so unbeständig, daß sie schon beim Stehen an der Luft oder im Vakuumexsikkator, sehr schnell aber beim Erwärmen wieder der ursprünglichen Farbe wich.

Dagegen enthält der bekannte violette Sirup, den man durch Eindampfen von Manganonitratlösung mit überschüssiger Phosphorsäure gewinnt, offenbar eine den Phosphatoferrisäuren analogen Komplexverbindung des dreiwertigen Mangans.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die Lösungen von Ferri-, Aluminium- und Berylliumsalzen zeigen beim Vermischen mit Phosphorsäure- und Arsensäurelösungen eine spezifische Leitfähigkeit, die erheblich höher liegt, als die, welche

¹⁾ PAUL GRUHL, l. c.

sich durch Addition der spez. Leitfähigkeiten der Lösungen der Salze und der der Säuren errechnet.

2. Die Leitfähigkeitskurven verlaufen im Anfang sehr steil. Dieser starke Anstieg ist bei den Ferrisalzen beendet, wenn auf ein Äquivalent Eisen etwa ein Äquivalent Phosphorsäure zugesetzt ist.

3. Es wird die Annahme gemacht, daß sich dabei eine komplexe Chlorophosphato- bzw. Chloroarsenatoferriisäure bildet. Diese Säuren konnten nicht isoliert werden. Durch weiteren Zusatz von Phosphorsäure bzw. Arsensäure gehen diese komplexen Säuren in reine Phosphato- bzw. Arsenatoferriisäuren über, die dargestellt wurden.

4. Durch diese Komplexbildung wird die Oxydationswirkung der Ferrisalze sowohl als auch der Arsensäure stark herabgesetzt bzw. völlig vernichtet, wovon in der analytischen Chemie Gebrauch gemacht werden kann.

Münster i. W., Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. August 1922.