

sage zu entziehen. Diese Mofetten, deren sich drei vorfinden, liegen westlich von der Wihquelle auf Schulserseite, und machen sich bemerkbar durch die unfruchtbare Beschaffenheit ihrer Umgebung. Der Eingang zu diesen Löchern ist durch hunderte todter Insecten, besonders Käfern, und zuweilen durch Mäuse gezeichnet.

Endlich ist diese Gegend merkwürdig durch ihre reichlichen Efflorescenzen, die hauptsächlich aus Bittersalz bestehen, welches den zerfallenden Schiefer bedeckt, so wie durch die Incrustationen von Eisenvitriol in einer Höhle oberhalb Vulperra.

Nebst den hier besprochenen lassen sich noch eine ganze Zahl von größeren oder kleineren Salz- und Sauerquellen in einem Umkreise einer Stunde nachweisen, im Ganzen wenigstens 20, und erscheint somit diese Gegend reicher denn irgend eine im Gebiete der Schweizeralpen an mineralischen Ausflüssen.

Betreffs des Werthes dieser Heilquellen verweise ich auf meinen ausführlicheren Bericht, der die günstigsten Urtheile bewährter Balneologen enthält, abgesehen davon, daß die Zahlen selbst einem Jeden das sicherste Vergleichsmittel an die Hand geben.



## Neues Verfahren der Abscheidung der Phosphorsäure aus Ackererden zum Zwecke ihrer quantitativen Bestimmung ;

von *F. Schulze* in Rostock.



Die bekannten merkwürdigen Beziehungen der Phosphorsäure zur Molybdänsäure und anderen unlöslichen Metallsäuren

liefsen ein ähnliches Verhalten derselben zu der ihr unter diesen Säuren am nächsten stehenden Antimonsäure vermuthen. Nach bestimmten Proportionen zusammengesetzte krystallinische Verbindungen von Phosphorsäure und Antimonsäure darzustellen ist mir bis jetzt nicht gelungen, vielleicht nur, weil bei der Untersuchung dieses Gegenstandes mein Augenmerk weniger hierauf, als auf das in der Ueberschrift bezeichnete Ziel gerichtet war.

Tröpfelt man in wässrige Phosphorsäure oder in die Lösung eines phosphorsauren Salzes Antimonsuperchlorid ( $\text{SbCl}_5$ ), so bleibt die Flüssigkeit klar, bis die Menge der Antimonverbindung ungefähr diejenige eines gleichen Atoms der vorhandenen Phosphorsäure erreicht hat; bei fernerm Zusatz von Antimonsuperchlorid scheidet sich Antimonsäurehydrat verbunden mit einem Theile der Phosphorsäure als weißes unkrystallinisches Pulver ab. Unterbricht man, sobald die Abscheidung dieses Pulvers begonnen hat, das Zutropfeln und läßt die klar abgegossene saure Flüssigkeit unter einer Glocke über Aetzkalk oder an der Luft verdampfen, so erhält man einen leicht löslichen glasigen Rückstand, welcher aber noch Salzsäuredämpfe ausstößt und nur durch öfter wiederholtes Auflösen in Wasser und Verdampfen die von der Zersetzung des Antimonsuperchlorids mit den Elementen des Wassers herrührende Salzsäure verliert.

Ist der Phosphorsäuregehalt der Flüssigkeit, in welche das Antimonsuperchlorid getropfelt wird, im Verhältniß zu diesem gering, so wird die Phosphorsäure mit dem sich abscheidenden Antimonsäurehydrat vollständig mit niedergefällten, selbst wenn das Gemisch eine gewisse, nicht zu überschüssige Menge freier Salzsäure enthält. Hierauf nun gründet sich das neue Verfahren der Abscheidung von Phosphorsäure aus Gemischen, welche sonst die quantitative Bestimmung dieser Säure sehr erschweren, also namentlich bei

gleichzeitigem Vorhandensein größerer Mengen von Eisenoxyd und Thonerde. Ich kann dieses Verfahren ganz besonders empfehlen für Untersuchung von Ackererden, in deren Säureauszügen ja stets Eisenoxyd und Thonerde gegen die vorhandene Phosphorsäure zu sehr prävaliren, um die Anwendung der gewöhnlichen Trennungsmittel zu gestatten. Ob und welche Vorzüge es vor den auf der Benutzung von Molybdänsäure, Zinnoxid oder Uranoxid beruhenden Trennungsmethoden habe, darüber wird erst vollgültig entschieden werden können, wenn zahlreiche vergleichende Versuche stattgefunden haben werden. Nach den von mir selbst bisher angestellten Vergleichen kann ich nicht umhin, mich für das Antimonsuperchlorid zu entscheiden: es gestattet ein rasches, leichtes und sicheres Arbeiten. Die bei geringeren Mengen von Eisenoxyd und Thonerde sehr empfehlenswerthe Benutzung von Weinstein säure, um die Fällung dieser Basen durch Ammoniak zu verhindern, und dann die Phosphorsäure durch salmiakhaltige Magnesialösung fällen zu können, wird gänzlich unbrauchbar, wenn man größere Quantitäten von Eisenoxyd und Thonerde zu bewältigen hat, da die alsdann anzuwendende größere Weinstein säuremenge die Bildung des Niederschlags von phosphorsaurem Ammoniak-Magnesia ganz verhindert. Als ich 50 Milligramm eines phosphorsauren Natrons, welches 51,47 pC. Glührückstand gab, mit einer Lösung von 0,5 Grm. Weinstein säure vermischte und nach Zusatz von, bei dem einen Versuche 0,5 Grm., bei einem anderen 2,5 Grm. Salmiak Chlormagnesium und überschüssiges Ammoniak hinzufügte, erhielt ich einen Niederschlag, welcher nach dem Glühen nur 0,0177 Grm. anstatt der berechneten und durch einen Controlversuch mit einem weinsteinsäurefreien Gemische wirklich gefundenen 0,019 Grm. betrug. Wurde die Menge der Weinstein säure bis zu 1 Grm. gesteigert, so erfolgte gar kein Niederschlag mehr. Bei der Be-

handlung des Salzsäureauszugs von Ackererden, Raseneisensteinen, Moderaschen u. s. w. würde man aber wohl selten mit weniger Weinsteinssäure, als jenem Verhältniss entspricht, ausreichen; es verliert daher dieses Hilfsmittel in solchen Fällen seine Anwendbarkeit.

Die Ausführung des Versuchs geschieht auf folgende Weise. Angenommen, es seien 50 Grm. einer Ackererde bis zur vollständigen Verbrennung der humosen Gemengtheile oder bis zur Verwandlung alles darin enthaltenen Eisenoxyduls in Eisenoxyd bei Luftzutritt geglüht, der Glührückstand mit starker wässeriger Salzsäure ausgekocht, und es liege der so gewonnene klar filtrirte Salzsäureauszug zur quantitativen Bestimmung der darin enthaltenen Phosphorsäure vor: so wird der sauren Flüssigkeit zunächst unter Umrühren stark verdünntes Ammoniak zugesetzt, bis die freie Säure annähernd neutralisirt ist, erkennbar an der röthlichen Färbung, welche das Gemisch angenommen hat, ohne dafs jedoch eine dauernde Fällung von Eisenoxyd eingetreten sein darf. In dieses Gemisch, dessen Volumen ungefähr 1 Liter beträgt, tröpfelt man, indem die Flüssigkeit mit einem Glasstabe lebhaft umgerührt wird, 35 bis 45 Tropfen Antimonsuperchlorid, und läfst es darauf 12 bis 24 Stunden stehen. In dieser Zeit vollendet sich die Bildung des gelblichweifs gefärbten flockigen Niederschlages, welcher, wenn in der beschriebenen Weise operirt und namentlich nicht die annähernde Neutralisation der freien Säure durch Ammoniak unterlassen war, sämtliche in der Auflösung vorhanden gewesene Phosphorsäure einschließt, seiner Hauptmasse nach aber aus Antimonsäurehydrat nebst einer durch die Antimonsäure unvermeidlich (selbst wenn die Flüssigkeit vor dem Zutropfeln des Antimonsuperchlorids noch stark sauer war) mit niedergerissenen Portion Eisenoxyd und Thonerde besteht. Nach mancherlei unbefriedigenden Resultaten, welche ich erhielt, wenn ich die

freie Säure durch bloßes Abdampfen auf ein Minimum zu reduciren versucht hatte, glaube ich annehmen zu dürfen, daß an der vollständigen Fällung der Phosphorsäure die Gegenwart des Ammoniaksalzes in der Lösung einen Antheil habe; auch ist der Niederschlag nach Maßgabe der Phosphorsäuremenge ammoniakhaltig, gleich wie derjenige, der nach einiger Zeit in der Lösung eines bloßen Ammoniaksalzes entsteht, wenn sie mit wässeriger Antimonsäure-Phosphorsäure vermischt war. Die Abscheidung der Phosphorsäure aus dem auf das Filter gebrachten und mit destillirtem Wasser ausgewaschenen Niederschlage wird am besten durch Kochen mit Natronlauge bewerkstelligt, welche ein wenig kieselsaures Natron beigemischt enthält. Er wird zu dem Zwecke vom Filter heruntergespritzt, eine hinreichende Menge solcher Natronlauge zugesetzt, das Gemisch einige Minuten gekocht, und nach dem Erkalten, wenn man voraussetzen kann, daß alles antimonsaure Natron herauskrystallisirt sei, filtrirt. Letzteres Salz nebst dem Eisenoxyde und dem größten Theile der (an Kieselerde gebundenen) Thonerde bleibt auf dem Filter. Das alkalische Filtrat, worin die Phosphorsäure und eine geringe Menge kieselsäurehaltiger Thonerde gelöst enthalten ist, wird erst mit Salzsäure, dann mit Ammoniak übersättigt, auf ein geringes Volumen eingedampft, nochmals mit Ammoniak versetzt und wiederum filtrirt. Die auf dem Filter bleibende Thonerde schließt trotz ihres Kieselerdegehalts eine kleine Quantität Phosphorsäure ein; sie wird durch ein paar Tropfen Salzsäure gelöst, die Auflösung zur Trockne verdampft, der erhitzte Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit mit etwas Weinsteinsäure versetzt, und der ammoniakalischen Flüssigkeit, welche den Haupttheil der Phosphorsäure enthält, beigemischt. Salmiakhaltige Chlormagnesium-

lösung schlägt nun aus diesem Gemische die Phosphorsäure in der bekannten Fällungsform nieder.

Welche Sicherheit das beschriebene Verfahren gewährt, kann ich durch zahlreiche Versuche belegen, bei denen verschiedene und selbst kleinste Mengen von Phosphorsäure mit sehr vielem Eisenoxyd und Thonerde vermischt waren, und bis auf Bruchtheile von Milligrammen wieder aufgefunden wurden. Es wird genügen, wenn die Ergebnisse einiger von diesen Versuchen hier mitgetheilt werden.

a) 0,133 Grm. eines phosphorsauren Natrons, wovon 0,100 Grm. genau 0,038 Grm. phosphorsaure Magnesia ( $2 \text{ MgO}, \text{PO}^5$ ) gegeben hatten, wurden einer salzsäurehaltigen Lösung von 0,591 Grm. Eisenoxyd und 8,33 Grm. Alaun beigemischt. Das durch Ammoniak annähernd neutralisirte Gemisch mit 60 Tropfen Antimonsuperchlorid versetzt, gab einen Niederschlag, worin mit der Antimonsäure 0,155 Grm. Eisenoxyd und 0,031 Grm. Thonerde (letztere also in verhältnißmäßig weit geringerer Menge als der Eisenoxyd-antheil) gefällt waren. Es wurden daraus 0,050 Grm. anstatt der berechneten 0,0505 Grm. phosphorsaure Magnesia abgeschieden. Von der zur Zersetzung des Niederschlags bestimmten Natronlauge waren 50 Tropfen angewandt; sie enthielt 21 pC. Natronhydrat.

b) 0,100 Grm. desselben phosphorsauren Natrons und mit derselben wie sub a) angegebenen Menge Eisenoxyd- und Alaunlösung vermischt, das Gemisch aber nur mit 40 Tropfen Antimonsuperchlorid versetzt, gab 0,0375 Grm. phosphorsaure Magnesia, statt 0,038.

c) Die Mengenverhältnisse des Gemisches genau wie bei b); 0,0384 Grm. phosphorsaure Magnesia.

d) Desgleichen; 0,0379 Grm. phosphorsaure Magnesia.

e) 0,010 Grm. desselben phosphorsauren Natrons, die übrigen Verhältnisse wie bei b); 0,0035 Grm. phosphorsaure Magnesia, statt 0,0038.

Von der, weil sie am nächsten liegt, zuerst versuchten Behandlung des Antimonsäureniederschlags mit Schwefelammonium u. s. w. sah ich mich veranlaßt gänzlich abzustehen, nachdem das Natron so befriedigende Resultate gegeben hatte. Sie sind jedoch, wie ich glaube annehmen zu müssen, nur vermöge eines gewissen Kieselerdegehalts beim Natron zu erreichen, welcher die Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde und vielleicht auch vom Eisenoxyd unterstützt. Wollte man hiernach erwarten, daß die Abscheidung der Phosphorsäure sich in gleicher Weise aus dem ganzen Eisenoxyd- und Thonerdeniederschlage, welchen Ammoniak in dem Salzsäureauszuge einer Erde hervorgebracht hat, bewerkstelligen lasse, so ist dagegen zu bedenken, daß dieser Niederschlag stets eine gewisse Quantität durch die Thonerde mit niedergerissener Magnesia enthält, letztere aber die Phosphorsäure weder an reine noch an kieselerdehaltige Natronlauge abgibt. Auch möchten die größeren Mengen von Eisenoxyd und Thonerde zu einer Fehlerquelle werden, welche die mit der Antimonsäure gefällte kleinere Quantität dieser Stoffe nicht darbietet.

---

Vorläufige Notiz über die durch Vermischen von  
Antimonsuperchlorid mit wässriger Phosphorsäure  
erhaltene Flüssigkeit als Reagens auf Alkaloide;  
von *Demselben*.

---

Das saure Flüssigkeitsgemisch, welches man durch Eintropfen von Antimonsuperchlorid in wässrige Phosphorsäure