

## Mittheilungen.

### 129. Fr. Geromont: Isobuttersäure aus Citrabibrombrenzweinsäure.

(Verlesen in der Sitzung vom 13. Mai von Hrn. Liebermann; durch Irrthum verzögert.)

Kekulé fand bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über organische Säuren, dass die aus Citrabibrombrenzweinsäure entstehende Monobromcrotonsäure bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser eine Säure von der Zusammensetzung der Buttersäure liefert.

Es war aus verschiedenen Gründen von grossem Interesse, die relative Constitution dieser Buttersäure aufzuklären. Nach Form, Zusammensetzung und Löslichkeit des Kalksalzes und des Silbersalzes ist dieselbe nicht Normalbuttersäure, sondern Isobuttersäure. — Es geht daraus hervor, dass die Monobromcrotonsäure aus Citrabibrombrenzweinsäure nach einer der folgenden Formeln constituirt sein muss:



Diese Thatsache bietet vielleicht einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Constitution der Citronensäure selbst und der aus ihr entstehenden Pyrosäuren. Ich hoffe sogar durch weitere Versuche näheren Anschluss über die chemischen Vorgänge zu gewinnen, welche der Isomerisirung dieser Pyrosäuren zu Grande liegen.

Erlenmeyer's Laboratorium in München, den 11. Mai 1872.

### 130. C. Rammelsberg: Ueber die unterphosphorigsauren Salze.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die unterphosphorige Säure wurde bekanntlich im Jahre 1816 von Dulong entdeckt, ihre Salze aber sind erst bei Gelegenheit der wichtigen Arbeiten über das Phosphorwasserstoffgas bekannt geworden, welche H. Rose im Jahre 1827 unternahm, und wodurch die Irrthümer Dulong's und H. Davy's hinsichtlich der Zusammensetzung der Säure berichtigt wurden. H. Rose zeigte, dass die unterphosphorigsauren Salze, welche im Gegensatz zu den phosphorigsauren sich durch ihre Löslichkeit auszeichnen, eine gewisse Menge Wasser in chemischer Verbindung enthalten, gerade so, wie dies bei den phosphorigsauren der Fall ist; er bewies ferner, dass diese Salze

bei ihrer Oxydation mittelst Salpetersäure sich in saure phosphorsaure Salze verwandeln, d. h. in die jetzt als Metaphosphate bezeichnete Modification, und er stellte auf diese Weise das Atomverhältniss des Phosphors und des Metalls in einer gewissen Anzahl unterphosphorigsaurer Salze fest. Im Jahre 1842 hat Würtz eine Reihe von Versuchen bekannt gemacht, die direkte Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers und des Metalls in diesen Salzen betreffend, wodurch H. Rose's Angaben bestätigt wurden, und auch die bei dem Kalksalze anscheinend vorhandene Anomalie verschwand. Es haben sich dann zwischen beiden Chemikern Discussionen über die Constitution der Säure selbst entsponnen, in deren Verlauf die interessante Wasserstoffverbindung des Kupfers von Würtz beschrieben wurde.

Ein Punkt in der Geschichte der unterphosphorigsaurer Salze, und zwar ein sehr wichtiger, schien mir längst einer erneuerten Untersuchung werth, nämlich ihr Verhalten in höherer Temperatur, denn obgleich der berühmte Chemiker, dem wir die meisten Details in diesem Gebiete verdanken, seine Arbeiten gerade in dieser Richtung vorzüglich ausgedehnt hat, so ist es doch begreiflich, dass erst durch die Kenntniss der Pyro- und Metaphosphorsäure und ihrer Salze das Verhalten der unterphosphorigsaurer sein Verständniss erhält, und diese Kenntniss mangelte vor 40 Jahren ganz und gar. Auch Würtz hat sich dieser Aufgabe nicht unterzogen, denn das aus der Formel der Säure ganz willkürlich abgeleitete Zersetzungsschema der Salze wurde schon von H. Rose als völlig falsch bezeichnet. Meine Arbeit ist zur Lösung dieser Frage bestimmt, und ihre Resultate erledigen dieselbe, wie ich glaube, in definitiver Art.

Nach H. Rose zersetzen sich die unterphosphorigsaurer Salze beim Erhitzen vollständig; sie verwandeln sich in phosphorsaure Salze und es entwickelt sich Phosphorwasserstoff und Wasser. Das phosphorsaure Salz ist ein solches, welches wir heute als ein Pyrophosphat bezeichnen. H. Rose nahm an, dass die Hälfte des Phosphors hierbei in Verbindung mit Wasserstoff entweiche, und da er bemerkt hatte, dass auch freier Wasserstoff auftrete, und Phosphor sich abscheide, so schrieb er beide auf Rechnung von durch die Hitze zersetztem Phosphorwasserstoff. Indessen war der ganze Vorgang eigentlich nur beim Baryt-, Strontian-, und Kalksalz näher untersucht; die Alkalisalze hatte Niemand in ihrem Verhalten geprüft, und das unterphosphorigsaure Nickel und Kobalt hatten dunkelgefärbte, in Säuren kaum lösliche Rückstände beim Glühen gegeben, deren Zusammensetzung von H. Rose so gedeutet wurde, dass wir sie jetzt als Pyro- und Metaphosphat bezeichnen müssten. Wir werden sogleich sehen, dass alle diese Angaben einer wesentlichen Berichtigung bedürfen,

und wollen nur daran erinnern, dass die Zusammensetzung der unterphosphorigsauren Salze durch die beiden Formeln



ausgedrückt wird.

Von den bisher schon bekannten Salzen habe ich die von Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Mn, Ni, Co, Cd, Pb untersucht, und ihnen diejenigen von Li, Tl, Ce und U hinzugefügt.

Für die Lehre von der Isomorphie giebt die ganze Salzreihe wenig Ausbeute. Das Thalliumsalz krystallisirt wasserfrei zweigliedrig, das Lithionalsalz mit 1 Mol. Wasser zwei- und eingliedrig; das Barytsalz mit 1 Mol. Wasser und das wasserfreie Kalksalz gehören demselben System an. Die Salze von Mg, Zn, Ni, Co, welche 6 Mol. Wasser enthalten, bilden ausgezeichnete reguläre Krystalle. Die Krystalle der übrigen gestatten keine Messungen, theils weil sie sehr zerflüsslich oder äusserst klein sind.

Die Salze von Tl, Ca, Cd und Pb sind frei von Krystallwasser; alle übrigen verlieren ihren Wassergehalt vollständig und ohne Zersetzung zwischen 100 und 200°, nur die Salze von Ni und Co vertragen keine höhere Temperatur als 130 — 140°, ohne sich zu zersetzen.

Nach meinen Untersuchungen ist das Resultat der Zersetzung in der Hitze in keinem einzigen Falle das von H. Rose angenommene, d. h. die ausschliessliche Bildung von Pyrophosphat, sondern es sind im Allgemeinen zwei Fälle zu unterscheiden:

1) Die Zersetzung erfolgt so, dass ein Gemenge von Pyro- und Metaphosphat zurückbleibt. Dieses Gemenge löst sich in Säuren stets leicht auf, wobei in der Regel ein wenig freier Phosphor von rother Farbe zurückbleibt. Das Verhältniss beider Phosphate ist nicht immer dasselbe: bei den Alkalisalzen, d. h. denen von Na, Tl und Li, besteht der Glührückstand aus je einem Mol.  $R^4 P^2 O^7$  und  $R P O^3$ ; er enthält, wie das unterphosphorigsaure Salz selbst, aus dem er entsteht, auf 1 At. Metall 2 At. Sauerstoff; es wird daher bei der Zersetzung kein Wasser frei. Die Salze von Mg, Zn und Mn liefern einen Rückstand, bestehend aus 2 Mol. Pyrophosphat und 1 Mol. Metaphosphat; bei den Salzen von Sr, Ca, Ce und Cd ist dieses Verhältniss = 3 : 1, beim Bleisalz = 4 : 1 und beim Barytsalz = 6 : 1. Das Barytsalz ist also unter allen dasjenige, dessen Zersetzungsprodukt sich in der Zusammensetzung einem reinen Pyrophosphat am meisten nähert; H. Rose hatte es als ein solches betrachtet, und ich selbst habe im Beginn meiner Versuche diese Ansicht getheilt, bis die Bestimmung von Ba und P in der Substanz, verglichen mit ihrer Menge, den strengen Beweis lieferte, dass jene beiden Elemente nicht zu gleichen Atomen, sondern in dem Verhält-

niss von 13:14 vorhanden sind. Eine so geringe Differenz musste vor 40 Jahren dem Begründer der analytischen Chemie verborgen bleiben, weil damals die Phosphorbestimmung sehr viel unvollkommener war, und meistens direkt gar nicht erfolgte. Bei den übrigen Salzen tritt die Abweichung von der Zusammensetzung eines Pyrophosphats bei der Analyse der Glührückstände weit entschiedener hervor, aber diese Salze sind von H. Rose nicht oder nur unvollständig untersucht worden.

2) Die unterphosphorigsauren Salze von Nickel und Kobalt hinterlassen beim Glühen ein Gemenge von Metaphosphat und Phosphormetall. Das letztere ertheilt dem Rückstand die schwarze Farbe, und ist die Ursache, dass er sich in Chlorwasserstoffsäure fast gar nicht auflöst. Diese Bildung von Phosphormetall hat zur Folge, dass die Masse bei der Oxydation durch Salpetersäure ihr Gewicht um ein Entsprechendes vermehrt, und es ist sonderbar, dass H. Rose diesen Umstand übersehen hat, der ihn sofort auf die wahre Natur der Substanz geleitet haben würde.

Nun giebt es noch zwei Salze, welche hinsichtlich ihres Verhaltens in der Hitze für sich dastehen, das Ammoniumsalz und das Uransalz. Das erstere zersetzt sich so, dass ein Gemisch von 1 Molekül Pyrophosphorsäure und von 2 Mol. Metaphosphorsäure zurückbleibt. Das unterphosphorigsaure Uranoxyd, ein gelbes schwerlösliches Salz, 1 Mol. Krystallwasser enthaltend, ist gleich den übrigen Salzen des Uranoxyds, eine Verbindung, in welcher das sauerstoffhaltige und zweiwerthige Radikal Uranyl  $U^2O^2$  an Stelle von  $R$  steht. Seine Formel  $H^+(U^2O^2)P^2O^4$  zeigt, dass  $U:P:O = 1:1:3$  sind, während sonst  $R:P:O = 1:2:4$  ist, und dass ferner in ihm  $H:O = 2:3$ , in allen anderen unterphosphorigsauren Salzen aber  $= 1:1$  sind. Dieser Umstand bedingt ein ganz eigenthümliches Verhalten in der Hitze. Das Uranylsalz verwandelt sich in ein Uransalz (phosphorsaures Uranoxydul) und dieser Uebergang erfolgt unter einer Feuererscheinung und mit explosionsartiger Heftigkeit, wobei ein Theil des Produkts aus dem Apparat herausgeschleudert wird. Es entwickelt sich weder Phosphor noch Phosphorwasserstoff, es wird ansehnlich Wasserstoff frei; das Produkt enthält  $U:P:O$ , wie das Salz selbst, in dem Verhältnis von 1:1:3 At., sieht graugrün aus, und zeigt durch sein Verhalten zu Salpetersäure, dass es ein Gemenge von 3 Mol. Pyrophosphat, 1 Mol. Metaphosphat und 1 Mol. Phosphoret ( $U^2P$ ) ist. Das Uransalz bildet also, hinsichtlich seiner Zersetzung in der Hitze, gleichsam ein Mittelglied zwischen der grossen Mehrzahl der übrigen Salze und denen des Nickels und Kobalts.

Die von mir erhaltenen Resultate berichten demnach die älteren Angaben wesentlich, indem sie beweisen, dass bei der Zersetzung

eines unterphosphorigsauren Salzes niemals reines Pyrophosphat gebildet wird, sondern dass gleichzeitig, wenn man vom Nickel- und Kobaltsalz absieht, welche überhaupt gar kein Pyrophosphat geben, eine gewisse Menge Metaphosphat entsteht. Es ist dabei zu bemerken, dass H. Rose allerdings den Glührückstand des Kadmiums Salzes, in welchem er jedoch bloß das Metall, nicht den Phosphor bestimmte, so zusammengesetzt glaubte, dass man ihn heute ein Gemenge von je 1 Mol. beider Phosphate nennen würde. Indessen hat H. Rose übersehen, dass eine solche Zusammensetzung gar nicht möglich ist, weil sie 3 Cd : 13 O voraussetzt, während in dem Salze doch nur Cd : 4 O enthalten sind.

Da die Mehrzahl der unterphosphorigsauren Salze sich zwar im Allgemeinen in gleicher Art zersetzt, die relativen Mengen der beiden Phosphate jedoch nicht bei allen die nämlichen sind, so wechselt auch das Verhältniss des Phosphors im Rückstande zu dem gasförmig entweichenden, und zwar ist dies Verhältniss das

- von 5 : 1 bei Ni und Co,
- 3 : 2 - Na, Tl, Mg, Zn, Mn,
- 4 : 3 - Sr, Ca, Ce, Cd,
- 5 : 4 - Li, Pb,
- 7 : 6 - Ba,

niemals aber von 1 : 1, wie es so lange Zeit angenommen worden ist.

Sehr eigenthümlich verhält sich der Wasserstoff der unterphosphorigsauren Salze bei ihrer Zersetzung. Die von Na (K), Tl, Mg, Zn und Mn geben ebenso wenig wie die des Ni, Co und U hierbei Wasser. Der Wasserstoff jener Salze entwickelt sich zu  $\frac{2}{3}$  frei, zu  $\frac{1}{3}$  an Phosphor gebunden. Alle übrigen Salze jedoch liefern neben Wasserstoff und Phosphorwasserstoff kleine Mengen Wasser, dessen Wasserstoff  $\frac{1}{4}$  —  $\frac{1}{3}$  —  $\frac{1}{2}$  des ganzen Gehalts ausmacht.

Ob das Gasgemenge selbstentzündlich ist oder nicht, scheint von geringfügigen Aenderungen der Umstände abhängig zu sein, und dasselbe Salz hat öfter bei wiederholten Versuchen in dieser Hinsicht ein entgegengesetztes Verhalten gezeigt. Es ist mithin kein Werth hierauf zu legen.

Die vielfachen Beziehungen zwischen der unterphosphorigen und der phosphorigen Säure fordern zu einem Vergleich ihrer Salze bezüglich ihres Verhaltens in der Hitze auf. Nach dem, was ich früher über die phosphorigsauren Salze bekannt gemacht habe<sup>\*)</sup>, wissen wir, dass sie entweder reine Pyrophosphate hinterlassen (wenn  $\ddot{R} : H = 1 : 2$ ) oder ein Gemenge derselben mit Phosphormetall (wenn  $\ddot{R} : H = 1 : 1$ ,

<sup>\*)</sup> Poggend. Ann. Bd. 180 u. 181.

wie bei Pb, Co, Zn, Mn). Das Wesentliche ist, dass sie keinen Antheil von Phosphor verlieren, sondern nur Wasserstoffgas entwickeln. Ihre Zersetzungsprodukte bewahren das ursprüngliche Atomverhältniss  $R:P = 1:1$ . Ihr Sauerstoff tritt bei der Umwandlung in das Phosphat vollständig ein, kein Theil Wasser wird frei; in dem Glühprodukt stehen  $R:O$  in dem ursprünglichen Verhältniss (1:3 oder 1:3,5). Somit stellt sich das unterphosphorigsaure Uranoxyd, welches gleichfalls weder Phosphor abgibt, noch Wasser liefert, gleichfalls den phosphorigsauren Salzen an die Seite.

131. H. Landolt: Ueber die einfachste Art der Bestimmung des Molekulargewichts aus dem Dampfvolum.

(Eingegangen am 7. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Da die Molekulargewichte flüchtiger Körper die Gewichte gleicher Volume Dampf ausdrücken, so wird, wenn man eine Anzahl solcher Substanzen in dem Verhältniss der Mol.-Gewichte abwägt, sie in gleich weite und lange mit Quecksilber gefüllte Gasmessröhren bringt und die letzteren zusammen auf dieselbe Temperatur erhitzt, in allen sich der nämliche Quecksilberstand einstellen. Würde eine der Substanzen aber mit dem halben oder doppelten Mol.-Gewicht abgewogen, so muss sich sofort eine starke Abweichung in dem betreffenden Dampfvolum zeigen.

Dieser Versuch lässt sich als Bestimmungsmethode des Molekulargewichts benutzen, welche viel einfacher ist, als die bisher gebräuchlichen Verfahrgeweisen, die alle darauf ausgehen, die eigentliche Dampfdichte zu ermitteln, eine Zahl, die sonst in der Chemie keine weitere Anwendung findet. Man hat bloss zwei Röhren von gleicher Weite und Länge nöthig, von welchen die eine mit einer Substanz von bekanntem Mol.-Gewicht, z. B. 18 M.-Gr. Wasser oder besser 119,5 M.-Gr. Chloroform beschickt wird, die andere mit der zu prüfenden Verbindung, abgewogen nach ihrem vermutheten Mol.-Gewicht in Milligrammen. Die beiden Röhren, welche in dieselbe Quecksilberwanne tauchen, werden, wie bei der Hofmann'schen Dampfdichte-Bestimmungsmethode\*), mit einem Glascylinder umgeben, und in diesen Dämpfe von Wasser oder bei schwerer flüchtigen Substanzen solche von Amylalkohol, Anilin u. s. w. eingeleitet. Ist das vermuthete Mol.-Gewicht das richtige, so wird völlige Gleichstellung des Quecksilbers in beiden Röhren erfolgen. Hierbei fällt selbstverständ-

\*) Diese Berichte I, S. 198.