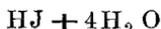
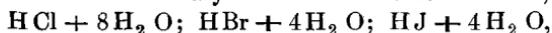


tere Darstellungen entweder als Lösungsmittel des Broms oder nach Abdestilliren von der gebildeten Schwefelsäure als Vorlegflüssigkeit zu verwenden. Die von Harms¹⁾ zur Darstellung von Bromwasserstoff vorgeschlagene Bereitung von Bromschwefel und Zersetzung desselben durch Wasser erscheint wenig empfehlenswerth, zumal dadurch nur eine verdünnte und stark schwefelsäurehaltige Lösung geliefert wird. Ist doch gerade in der unvermeidlichen Nebenbildung von Bromschwefel die einzige Schattenseite meines beschriebenen Verfahrens zu erblicken.

Die eingangs wiederholte thermochemische Erklärung der von mir beobachteten begrenzten Einwirkung von Jod und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser durch die Absorptionswärme des Jodwasserstoffs im Ganzen glaubt Berthelot²⁾ verwerfen zu müssen und sucht dieselbe insbesondere auf die Entstehung eines bestimmten Hydrats des Jodwasserstoffs etwa



zurückzuführen. Nur die bei Bildung einer solchen Verbindung nach festen Verhältnissen entbundene Wärme soll nach Ihm die zur Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Jod erforderliche Energie liefern. Ausser den Gründen, welche Thomsen³⁾ gegen das Bestehen solcher bestimmten Hydrate der Wasserstoffsäuren, wie



geltend gemacht hat, spricht auch die neuerliche Beobachtung von Is. Pierre und E. Puchot⁴⁾, wonach sich beim Einleiten von Salzsäuregas in concentrirte und auf -25° abgekühlte Salzsäure ein krystallinisches Hydrat von der Zusammensetzung $\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ abscheidet, welches bei -18° schmilzt, gegen die Existenzfähigkeit der von Berthelot angenommenen wasserreicheren Hydrate bei gewöhnlicher Temperatur. Somit erscheint auch die hierauf sich gründende erwähnte Erklärung Berthelot's höchst zweifelhaft.

Giessen, 19. October.

418. C. Rammelsberg: Ueber die Zusammensetzung der phosphorigsauren Salze.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Salze der phosphorigen Säure sind bekanntlich dadurch ausgezeichnet, dass in ihnen der Wasserstoff der Säure niemals vollständig durch ein sogenanntes Metall ersetzt ist. Die früheren Untersuchungen

¹⁾ Arch. Pharm. (2) 86, 148, Jahresber. für Chemie für 1856, 300.

²⁾ Compt. rend. 1873, 76, 746; Jahresb. für Chemie f. 1873, 41.

³⁾ Diese Ber. VI, 717 und Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 135; Jahresber. f. 1873, 41; f. 1874, 83.

⁴⁾ Diese Ber. IX, 192.

hatten aber zu der Annahme geführt, dass bezüglich der Menge des Wasserstoffs zwei Klassen phosphorigsaurer Salze existiren. Nach Berzelius und H. Rose enthalten nämlich die Salze von Blei und Mangan gegen 1 At. Phosphor ein At. Wasserstoff, die von Barium, Strontium und Calcium aber zwei At. Wasserstoff. Aus den späteren Versuchen von Würtz ergab sich, dass auch die Salze des Kupfers und der Alkalimetalle der ersten Klasse angehören.

In einer aus dem Jahre 1867 stammenden Arbeit¹⁾ hatte ich die Zusammensetzung einer grösseren Zahl phosphorigsaurer Salze und ihr Verhalten in der Hitze untersucht. Danach glaubte ich annehmen zu müssen, dass jene Verschiedenheit im Wasserstoffgehalt wohl begründet sei, dass den Erdsalzen auch das Nickelsalz gleiche, alle übrigen aber (auch die von Mg, Zn, Co, Cd, Fe) nur halb so viel Wasserstoff enthalten. Die analytische Bestimmung des Metalls, die durch Oxydation entstehende Menge des Phosphats, die Unmöglichkeit aus dem Barytsalze, ohne es zu zeretzen, die Hälfte des Wasserstoffs, als Wasser abzuschneiden, hatten zu diesem Resultate geführt.

Dadurch entstand aber eine Schwierigkeit in der Deutung der Beziehungen der Säure selbst zu ihren Salzen, und die Unsicherheit war um so grösser, als auch die Analysen des Magnesium- und Zinksalzes unter Umständen für eine Analogie mit dem Bariumsalze etc. sprachen.

Ueber die volle Reinheit der phosphorigsaurer Salze lässt sich direct kaum entscheiden, da ihnen die Fähigkeit zu krystallisiren fast ganz abgeht. Eine Einmischung von phosphorsaurem Salz ist an sich nicht nachweisbar, und Jeder weiss, dass ihre Lösungen sich an der Luft oxydiren.

Nun machte Kraut²⁾ vor einiger Zeit Mittheilungen über die phosphorige Säure nach Versuchen von Prinzhorn und Precht, in welchen zunächst daran erinnert wird, dass ein Gemisch von einem phosphorigsaurer und einem phosphorsaurem Salz HRPO_3 und HRPO_4 zu gleichen Mol. die bisher für gewisse Phosphite angenommene Zusammensetzung $\text{H}_4\text{R}_2\text{P}_2\text{O}_7$ minus 2H habe, dass also die Richtigkeit dieser Formel sich nur erweisen lasse dadurch, dass der Wasserstoff direct bestimmt und die Abwesenheit der Phosphorsäure erwiesen werde.

Für den letzteren Zweck wurde die directe Bestimmung der phosphorigen Säure durch Quecksilberchlorid, die wir H. Rose verdanken, benutzt, welche bei ihrer Anwendung auf Phosphortrichlorid sich brauchbar erwies. Hierdurch liess sich zeigen, dass bei fractionirter Fällung von phosphorigsaurem Baryt der erste Niederschlag

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 131 und 132.

²⁾ Liebig Ann. d. Ch. Bd. 177.

fast 20 pCt. Phosphat enthielt, während die letzten Fällungen fast rein waren.

Auch ich hatte mich bei der Analyse des Bariumsalszes derselben Methode bedient, allein das Minus im Phosphorgehalt einer nicht vollständigen Reduction der Säure zugeschrieben, nicht aber eine Beimischung von Phosphat vorausgesetzt.

Die Verf. haben aber nicht blos das Verdienst, auf einen bisher nicht beachteten und die Analyse der phosphorigsauren Salze beeinflussenden Gehalt an Phosphat aufmerksam gemacht zu haben, sie zeigten auch durch die directe Bestimmung des Wasserstoffs im Bariumsalsze, dass gegen 1 At. Barium oder Phosphor nur 1 At. Wasserstoff vorhanden sein könne.

Niemand war mehr verpflichtet, sich von der Richtigkeit der mitgetheilten Thatsachen zu überzeugen, als ich selbst. Und dies ist in vollem Maasse geschehen. Ich habe die fractionirten Fällungen des Bariumsalszes aus etwa 100 Gr. Phosphortrichlorid getrennt untersucht, und mich ebenfalls überzeugt, dass der Gehalt an phosphorsaurem Baryt in der ersten Portion am grössten ist.

	Ba im Mittel	P best. d. Hg. Cl ₂	Daraus berechnet	
			H Ba PO ₃	H ₄ Ba P ₂ O ₈
Erste Fällung	61.68	13.16	92.12	8.52
Letzte	62.40	14.08	98.55	0.43

Ferner habe ich das Salz hinter glühendem Kupferoxyd und Kupfer im trockenen Luftstrom erhitzt und so den Wasserstoff direct bestimmt.

	Berechnet für		
	H Ba PO ₃	H ₄ Ba ₂ P ₂ O ₇	
Erste Portion	0.58		
Letzte	0.66	0.46	0.88

Für ein Gemenge von H Ba PO₃ und H₄ Ba₂ P₂ O₈ in den zuvor berechneten Verhältnissen würden sich 0.53 und 0.455 pCt. Wasserstoff ergeben.

Diese Versuche beziehen sich auf ein bei 200° getrocknetes Salz.

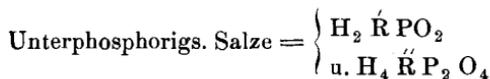
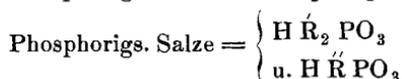
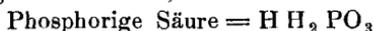
Der phosphorigsaure Baryt ist also nicht H₄ Ba₂ P₂ O₇, sondern H Ba P O₃.

Wird er durch Salpetersäure in Pyrophosphat verwandelt, so muss er 103.2 pCt. desselben liefern, während aus einem Salze H₄ Ba₂ P₂ O₇ nur 99.12 erhalten werden könnten. Ist er aber mit wechselnden Mengen H₄ Ba P₂ O₈ gemengt, das beim Erhitzen sich in 89.1 pCt. Ba P₂ O₆ (Metaphosphat) verwandelt, so erhält man nothwendig mittlere Zahlen, wie meine früheren Versuche ergaben. Die letzte Fällung lieferte 100.4 pCt., wobei ich wohl daran erinnern darf, dass ich in diesen Oxydationsprodukten die Gegenwart des Metaphosphats früher schon nachgewiesen habe und darin einen Beweis

dafür sehe, dass das beigemengte Phosphat nicht H Ba P O_4 , sondern das saure Salz $\text{H}_4 \text{Ba P}_2 \text{O}_8$ ist.

Ist nun das Bariumsalz (und die übrigen Erdsalze sowie das des Nickels) gleicher Art wie die übrigen Salze der phosphorigen Säure, so muss es beim Glühen ausser Wasserstoff und Pyrosphosphat auch Phosphorbarium liefern. Hiervon habe ich mich durch neue Versuche überzeugt. Der weisse Glührückstand wird bei Luftzutritt sogleich gelb, dann bräunlich, wobei er, schon des feinertheilten rothen Phosphors wegen, eine glänzende Feuererscheinung zeigen kann. Sein wässriger Auszug enthält unterphosphorigsauren Baryt, da $\text{Ba} : 2 \text{P}$ in ihm enthalten ist und er Silbersalze reducirt.

Die Mittheilung Krauts hat also das grosse Verdienst, einen lange bestandenen Irrthum aufgedeckt zu haben. Jetzt erklären sich die abnormen Erscheinungen bei der Analyse der Salze von Magnesium und Zink ganz von selbst, und wir haben



Ueber die letzteren, namentlich was ihr Verhalten in höherer Temperatur betrifft, habe ich früher der Gesellschaft Mittheilungen gemacht.¹⁾

419. C. Rammelsberg: Ueber die Atomgewichte der Cer- und Yttriummetalle.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Mendelejeff hat bekanntlich in Folge seiner vielfach interessanten Betrachtungen über Atomanalogie vorgeschlagen, die Atomgewichte der Cer- und Yttriummetalle auf das Anderthalbfache zu erhöhen und die basischen Oxyde derselben als $\text{R}_2 \text{O}_3$ zu betrachten. Ich glaubte, dass die Zusammensetzung der rothen Ceroxydoxydulsalze dieser Ansicht im Wege stehn²⁾, allein eine spätere Mittheilung Mendelejeff's³⁾ eine wiederholte Betrachtung der Frage, und die Nichtisomorphie der Cer- und Yttriumsalze mit denen der Magnesiumreihe führen doch zu der Ueberzeugung, dass die neue Annahme sehr viel für sich hat.

Aus dem Gebiete der Wahrscheinlichkeit ist die Frage aber jetzt, wenigstens in Bezug auf die Cermetalle in das der sicheren Ueber-

¹⁾ Diese Berichte V, S. 492.

²⁾ Diese Berichte VI, 84.

³⁾ Ebend. 558.