

glyoxaläthylin zu sein scheint, obwohl eine einzige bis jetzt ausgeführte Elementaranalyse keine genau stimmenden Zahlen ergab (gefunden C = 21.00 pCt., H = 2.27 pCt.; wogegen Bibromglyoxaläthylin C = 20.00 pCt. und H = 1.95 pCt. verlangt). Endlich in der restirenden Flüssigkeit (nach Abfiltriren des Niederschlages) habe ich eine beträchtliche Menge Blausäure constatirt. Dieser Umstand war auch Ursache, dass ich, in meiner letzten Notiz (diese Berichte XVI, 492) über diesen Gegenstand sprechend, sagte: »falls solche wirklich Substitutionsprodukte sind.«

Da nun durch die schöne Arbeit Wallach's die Bromprodukte eine besondere Wichtigkeit erhalten, möchte ich mir das Vorrecht nochmaligen Studiums der Einwirkung von Brom auf Glyoxaläthylin reserviren. Auch kann ich nicht unerwähnt lassen, dass man bei Einwirkung von Brom auf Glyoxalin eine Flüssigkeit erhält, die nach Ausscheidung von  $C_3HBr_3N_2$  zwar frei von Blausäure ist, allein, mit Kalilauge versetzt, grosse Mengen Ammoniak liefert.

Lemberg, Chem. Universitäts-Laboratorium, 22. März 1883.

### 153. Jul. Philipp: Ueber unterphosphorsaures Silber.

(Eingegangen am 27. März.)

Die durch langsame Oxydation des Phosphors an feuchter Luft entstehende Flüssigkeit galt bisher als die einzige Quelle für die Gewinnung der von Salzer<sup>1)</sup> entdeckten und genauer untersuchten Unterphosphorsäure. Vor Kurzem theilte J. Corne<sup>2)</sup> mit, dass diese Säure auch gleichzeitig mit Phosphorsäure und phosphoriger Säure entstehe, wenn Phosphor mit einer Lösung von Kupfernitrat erwärmt wird und empfahl eine auf diese Reaktion gegründete Darstellungsmethode für Unterphosphorsäure und deren Salze. Dies veranlasst mich, auf eine ähnliche einfache Reaktion hinzuweisen, welche für den Zweck der Darstellung vielleicht weniger geeignet sein dürfte, aber insofern einig Interesse beansprucht, als bei derselben die interessante, lange Zeit von den Chemikern übersehene Säure in ziemlich bedeutender Menge entsteht und sich sofort zu erkennen giebt, ohne dass mühevollen oder zeitraubenden Arbeiten behufs ihrer Isolirung nothwendig wären.

<sup>1)</sup> Salzer, Ann. d. Chem. und Pharm. CLXXXVII, 322; CXCIV, 28; CCXII, 1.

<sup>2)</sup> Chemisches Centralbl. 1882, 611 aus: Journ. Pharm. Chim. [5] 6. 123.

Phosphor, mit mässig verdünnter Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat erwärmt, wird, wenn die Flüssigkeit eine dem Siedepunkte nahe Temperatur erreicht hat, mit grosser Heftigkeit oxydirt und unter äusserst stürmischer Gasentwicklung gelöst. Neben Phosphorsäure und etwas phosphoriger Säure bilden sich hierbei ziemlich beträchtliche Mengen von Unterphosphorsäure; während des Erkaltes der Flüssigkeit krystallisirt — vorausgesetzt, dass nicht zu viel Salpetersäure vorhanden ist — unterphosphorsaures Silber heraus, während ein anderer, grösserer Theil desselben durch Neutralisation der Lösung mit Ammoniak oder durch Zusatz von Silbernitrat als rein weisser Niederschlag gefällt wird. Nur, wenn die Flüssigkeit durch Ammoniak dem Punkte der Neutralisation nahe gebracht ist, mischen sich dem Niederschlage kleine Mengen phosphorigsauren Silbers bei, welche eine nachträgliche Gelb- resp. Braunfärbung desselben verursachen. Nachdem alles Silber aus der Flüssigkeit gefällt worden, sind in derselben noch namhafte Mengen von Unterphosphorsäure vorhanden, welche durch Zusatz von neuen Mengen Silbernitrat, Ansäuern mit Salpetersäure und Neutralisation mit Ammoniak erhalten werden können; erst wenn die ganze Menge der Unterphosphorsäure, nebst der in der Flüssigkeit enthaltenen phosphorigen Säure, in Form von Silbersalz ausgefällt worden, erzeugt ein weiterer Zusatz von Ammoniak einen gelben Niederschlag von Silberorthophosphat.

Soll eine möglichst grosse Ausbeute an unterphosphorsaurem Silber erzielt werden, sind hauptsächlich 2 Bedingungen zu erfüllen. Zunächst darf, da das unterphosphorsaure Silber durch Erwärmen mit Salpetersäure Zersetzung erleidet, die Operation nicht zu lange fortgesetzt werden; sie muss in dem Augenblick unterbrochen werden, in welchem die äusserst stürmische Gasentwicklung schwächer wird. Alsdann ist die Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses von Phosphor zweckmässig, da, so lange solcher vorhanden ist, die Salpetersäure nur auf diesen, nicht auf das unterphosphorsaure Silber einzuwirken scheint.

Folgende Verhältnisse ergaben, nach mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen das beste Resultat: In die Lösung von 6 g Silbernitrat in 100 ccm Salpetersäure (Vol.-Gew. 1.2) und 100 ccm Wasser, welche in einem sehr geräumigen Becherglase oder Kolben (dessen Oeffnung zweckmässig noch durch einen aufgesetzten kleinen Trichter verengt ist) auf dem Wasserbade stark erwärmt worden, wird ein Stück Phosphor im Gewicht von 8—9 g eingetragen. Sobald die demnächst eintretende heftige Reaktion nachgelassen, wird das Gefäss vom Wasserbade heruntergenommen und die Flüssigkeit nach dem Erkalten von dem überschüssigen Phosphor durch Filtration getrennt; letzterem ist meist etwas auskrystallisirtes unterphosphorsaures Silber beige-

mengt, welches durch kurzes Erwärmen mit neuen Mengen Salpetersäure entzogen werden kann.

In anderer Weise wirkt Phosphor auf neutrale oder ammoniakalische Silberlösung; es werden metallisches Silber und Phosphorsilber gefällt, und in der resultirenden silberfreien Lösung ist phosphorige Säure als Hauptbestandtheil enthalten.

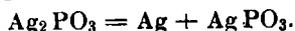
Das an sich schon in Salpetersäure verhältnissmässig schwerlösliche unterphosphorsaure Silber wird aus der Lösung, falls diese nicht zu grosse Mengen überschüssiger Säure enthält, durch Zusatz von Silbernitrat gefällt. Erwärmt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage, so löst sich derselbe auf und beim Erkalten scheidet sich das Salz unverändert in kleinen Krystallen ab; dasselbe lässt sich mithin aus einer durch Salpetersäure sauer gemachten Lösung von Silbernitrat (freilich nicht ohne Verlust) umkrystallisiren. Diese Eigenschaft wurde benutzt, um das ursprüngliche, mit phosphorigsaurem Silber, resp. dessen Zersetzungsprodukten vermischte Präparat zu reinigen. Zwei Proben umkrystallisirten, schwach gelb gefärbten Salzes ergaben bei der Analyse:

	I.	II.	Ber. f. $\text{Ag}_2\text{PO}_3$
Ag	72.71	72.67	73.22 pCt.
O	2.57	2.54	2.71 »

durch Titration der  
schwefelsauren Lösung  
mit  $\text{KMnO}_4$  best.

Wenngleich diese Zahlen, namentlich hinsichtlich der Sauerstoff-Bestimmung an Schärfe zu wünschen übrig lassen, so sind sie jedoch derart, dass sie jeden Zweifel an der Identität des Präparates mit dem unterphosphorsauren Silber ausschliessen.

Besondere Erwähnung verdient das eigenthümliche Verhalten des unterphosphorsauren Silbers in der Hitze. In einem Porzellantiegel einer allmählich sich steigernden Erwärmung ausgesetzt, verwandelt sich dasselbe plötzlich unter lebhaftem Erglühen in eine zusammengesinterte oder geschmolzene, weisse Masse. Das Gewicht ändert sich bei diesem Vorgange nicht; eine Oxydation zu pyrophosphorsaurem Silber ( $2\text{Ag}_2\text{PO}_3 + \text{O} = \text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ), welche zunächst vermuthet werden könnte, findet mithin nicht statt. Behandelt man das Reaktionsprodukt mit siedendem Ammoniak, oder besser zunächst mit Salzsäure und dann mit Ammoniak, so bleibt metallisches Silber zurück. Das unterphosphorsaure Silber zersetzt sich in der Hitze unter Freiwerden von Wärme glatt in Silber und Silber-Metaphosphat:



Die Richtigkeit dieser Gleichung wurde dadurch constatirt, dass die Menge des gebildeten metallischen Silbers bestimmt wurde. Es blieben bei zwei Versuchen (die Masse wurde erst längere Zeit mit verdünnter Salzsäure digerirt und dann wiederholt mit Ammoniak ausgekocht) 34.66 und 34.9 pCt. (ber. 36.61 pCt.) Silber zurück.

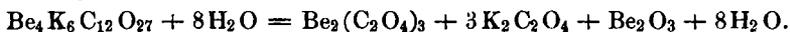
#### 154. Jul. Philipp: Ueber basisches Beryllium-Kalium-Oxalat.

(Eingegangen am 27. März.)

Den Untersuchungen Debray's<sup>1)</sup> verdanken wir die Kenntniss des normalen Beryllium-Kalium-Oxalates  $\text{Be}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  und des normalen Beryllium-Ammonium-Oxalates  $\text{Be}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; namentlich das letztere Salz ist in Folge seiner ausgezeichneten Krystallisations-Fähigkeit charakteristisch für das Beryllium und verdient als ein wichtiges Hilfsmittel für die Reindarstellung der Verbindungen desselben erwähnt zu werden.

Bei Gelegenheit der Darstellung dieser Salze machte ich bald die Beobachtung, dass die Lösung des sauren Kalium- resp. Ammonium-Oxalates mehr Beryllerde mit Leichtigkeit aufzulösen im Stande ist, als obigen Formeln entspricht. Aus der mit Berylliumhydroxyd gesättigten Lösung des sauren Ammonium-Oxalates konnte kein gut charakterisirtes Salz erhalten werden, wohl aber aus der des entsprechenden Kaliumsalzes. Dampft man diese Lösung auf dem Wasserbade ein bis zur Bildung der Krystallhaut und lässt alsdann unter dem Exsiccator erkalten, so schiessen, neben einem andern leicht verwitternden und nicht näher untersuchten Salze, grosse, anscheinend dem zweigliedrigen Systeme angehörende Krystalle eines neuen Berylliumsalzes von lebhaftem Glasglanz und grossem Lichtbrechungsvermögen an. Leider besitzen die Krystalle trotz ihrer Schönheit gekrümmte Flächen und entziehen sich hierdurch der Messung.

Dieses Salz ist ein basisches Doppelsalz; es hat die Zusammensetzung:



Von den diese Formel bestätigenden Analysen mehrerer zu verschiedenen Zeiten dargestellter Proben führe ich die folgenden an:

<sup>1)</sup> Debray, Ann. chim. phys. [3] XLIV, 5.