

bei etwa 21° schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Die Analyse bestätigt die Zusammensetzung: $C_4H_4N_2$.

0.1420 g Sbst.: 0.5302 g CO_2 , 0.1157 g H_2O . — 0.1781 g Sbst.: 53.3 ccm N (19.5°, 755 mm).

$C_4H_4N_2$. Ber. C 60.00, H 5.00, N 35.00.

Gef. » 60.22, » 5.37, » 34.73.

Zu einer Bestimmung des specifischen Gewichts reichte die zur Verfügung stehende Menge nicht aus. Der Siedepunkt wurde jedoch mit Hilfe eines kleinen Reagensgläschens bei 124° (uncorr.) notirt. Das Pyrimidin mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser. In wässriger Lösung verhält es sich gegen Lakmus neutral; es geht mit gewissen Substanzen, wie Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Goldchlorid und Pikrinsäure, Verbindungen ein. Die Golddoppelverbindung besteht, übereinstimmend mit den Angaben von Gabriel und Colman, aus einem Haufwerk feiner Nadelchen, die den Schmp. 226° zeigen.

0.4034 g Sbst.: 0.2061 g Au.

$C_4H_4N_2AuCl_3$. Ber. Au 51.40, Gef. Au 51.09.

Das Pikrat: $C_4H_4N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, bildet sehr schöne, seiden-glänzende, gelbe Nadeln vom Schmp. 156°.

Crawfordsville, Ind., U. S. A., im November 1901.

622. Eduard v. Berg: Ueber Phosphate des Rubidiums und Cäsiums.

Aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen; mitgetheilt von C. Paal.]

(Eingegangen am 4. December 1901.)

Obwohl seit der Entdeckung der beiden Alkalimetalle Rubidium und Cäsium durch Bunsen und Kirchhoff im Jahre 1861 zahlreiche Derivate dieser beiden Elemente dargestellt und beschrieben wurden, sind doch ihre phosphorsauren Salze meines Wissens bis jetzt unbekannt geblieben, mit Ausnahme des von H. Erdmann und Köthner¹⁾ dargestellten Rubidiummagnesiumphosphats, $RbMgPO_4$.

Die primären, secundären und tertiären Phosphate des Rubidiums und Cäsiums lassen sich auf einfache Weise durch Einwirkung berechneter Mengen von Phosphorsäure in wässriger Lösung auf ebensolche der Hydroxyde und Carbonate der beiden Metalle gewinnen.

Hinsichtlich der Analyse der neuen Salze sei bemerkt, dass die Wasserbestimmungen (Krystall- und Constitutions-Wasser) durch vor-

¹⁾ Ann. d. Chem. 294, 72.

sichtiges Glühen erfolgte. Rubidium und Cäsium wurden entweder als Sulfate oder in Form der platinchlorwasserstoffsäuren Salze zur Wägung gebracht. Die Phosphorsäure wurde vorher durch Behandlung mit Silbernitrat und bei den sauren Salzen ausserdem noch durch Digestion mit Silbercarbonat entfernt.

Die Bestimmung der Phosphorsäure geschah durch Fällung mit Magnesiamischung.

Die so erhaltenen Niederschläge von Ammoniummagnesiumphosphat zeigten häufig noch einen Gehalt an Rubidium bezw. Cäsium und mussten dann nochmals gelöst und wieder gefällt werden. Diese Erscheinung trat besonderes störend bei der Analyse des Trirubidiumphosphats auf. In diesem Falle wurde die Phosphorsäure mit besserem Erfolg durch Fällung mit molybdänsaurem Ammonium vom Rubidium getrennt. Der manchmal beträchtliche Rubidiumgehalt der Ammoniummagnesiumphosphatniederschläge findet seine Erklärung in der schon von H. Erdmann (l. c.) betonten chemischen Analogie zwischen Rubidium- und Ammonium-Salzen, die besonders auffallend beim Rubidiummagnesiumphosphat im Vergleich zur phosphorsauren Ammonmagnesia hervortritt.

I. *Phosphate des Rubidium.*

Primäres Rubidiumphosphat, $\text{Rb H}_2\text{PO}_4$, wurde durch Vermischen äquimolekularer Mengen von Rubidiumhydroxyd und Phosphorsäure in wässriger Lösung dargestellt. Die Lösung wurde bis zur beginnenden Krystallisation eingengt und dann im Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen. Das Monorubidiumphosphat schied sich in grossen, gut ausgebildeten, farblosen, vierseitigen Prismen¹⁾ ab, die sich sehr leicht in Wasser lösen. Alkohol fällt das Salz aus wässriger Lösung in Gestalt eines voluminösen, weissen, krystallinischen Niederschlages. Das Phosphat ist frei von Krystallwasser und reagirt gegen Lakmus sauer.

0.143 g Sbst.: 0.014 g H_2O . — 0.116 g Sbst.: 0.0805 g Rb_2SO_4 . —
0.125 g Sbst.: 0.0765 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{Rb H}_2\text{PO}_4$ (2 H_2O . Rb_2O . P_2O_5).

Ber. H_2O 9.87, Rb_2O 51.15, P_2O_5 38.96,

Gef. » 9.79, » 51.27, » 39.64.

Secundäres Rubidiumphosphat, $\text{Rb}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Werden die zur Bildung des secundären Salzes nöthigen Mengen von Phosphorsäure und Rubidiumcarbonat in wässriger Lösung zusammengebracht, so erhält man beim Eindunsten der Lösung einen farblosen Syrup, der auch nach wochenlangem Stehen im Exsiccator

¹⁾ Die krystallographische Bestimmung dieses und der nachfolgend zu beschreibenden Salze steht noch aus.

keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Auf folgendem Wege gelang es jedoch, das Salz in krystallisirter Form darzustellen. Versetzt man die concentrirte, wässrige Lösung des secundären Salzes mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak im Ueberschuss, so fällt ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, welcher ein noch nicht näher untersuchtes Rubidiumammoniumphosphat darstellt. Der Niederschlag wurde im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt, wobei die Substanz ihren Ammoniakgehalt nach längerer Zeit vollständig verliert und dann die Zusammensetzung des Dirubidiumphosphats + 1 Mol. Wasser besitzt.

Trocknet man nicht im Vacuum, so enthält das Salz auch nach langem Stehen noch eine beträchtliche Menge Ammoniak gebunden. Das secundäre Phosphat stellt farblose, undeutlich ausgebildete, etwas hygroskopische Krystallkörnchen dar, die sich sehr leicht in Wasser, fast garnicht in verdünntem Alkohol lösen. Die wässrige Lösung reagirt gegen Lakmus alkalisch.

0.1925 g Sbst.: 0.0185 g H_2O . — 0.308 g Sbst.: 0.2875 g Rb_2SO_4 . —
0.123 g Sbst.: 0.048 g $Mg_2P_2O_7$.

$Rb_2HPO_4 \cdot H_2O$ ($3H_2O \cdot 2Rb_2O \cdot P_2O_5$).

Ber. H_2O 9.49, Rb_2O 65.53, P_2O_5 24.96,

Gef. » 9.67, » 65.31, » 24.53.

Tertiäres Rubidiumphosphat, $Rb_3PO_4 \cdot 4H_2O$, wird durch Einwirkung von Phosphorsäure auf Rubidiumcarbonat in wässriger Lösung im Verhältniss von 2 Molekülen der Ersteren zu 3 Molekülen des Letzteren erhalten. Wird die concentrirte Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure längere Zeit stehen gelassen, so krystallisirt das Salz allmählich in undeutlich ausgebildeten, farblosen, kurzen, derben Prismen aus, die sich als ungemein hygroskopisch erwiesen. Die Lösung des Salzes zeigt stark alkalische Reaction. Alkohol bewirkt in der wässrigen Lösung eine milchige Trübung. Das Phosphat scheidet sich hierbei syrupös aus.

0.278 g Sbst.: 0.0175 g H_2O . — 0.1226 g Sbst.: 0.116 g Rb_2SO_4 —
0.201 g Sbst.: 0.068 g $Mg_2P_2O_7$.

$Rb_3PO_4 \cdot 4H_2O$ ($3H_2O \cdot 3Rb_2O \cdot P_2O_5$).

Ber. H_2O 17.03, Rb_2O 66.16, P_2O_5 16.80,

Gef. » 17.08, » 66.77, » 16.49.

Rubidiummetaphosphat, $RbPO_3$.

Das Monorubidiumphosphat geht beim Glühen glatt in das Metaphosphat über:



Man erhält es durch Erhitzen des primären Salzes im Platintiegel als weisses Pulver, das bei der Temperatur des Gasgebläses nicht zum Schmelzen gebracht werden konnte. Das Rubidiummetaphosphat ist in Wasser löslich, zum Unterschied von dem entsprechenden Ka-

lium- und Natrium-Salz. Seine wässrige Lösung reagirt gegen Lakmus neutral.

0.097 g Sbst.: 0.0785 g Rb_2SO_4 — 0.1603 g Sbst.: 0.109 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
 RbPO_3 ($\text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$). Ber. Rb_2O 56.76, P_2O_5 43.27.
 Gef. » 56.62, » 43.37.

Rubidiumpyrophosphat, $\text{Rb}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Das Dirubidiumphosphat spaltet beim Erhitzen Wasser ab und liefert das Pyrophosphat:



Das Salz wird als weisse, sehr hygroskopische Schmelze erhalten, deren wässrige Lösung neutrale Reaction zeigt. Die nähere Untersuchung des Salzes steht noch aus.

0.129 g Sbst.: 0.134 g Rb_2SO_4 — 0.0785 g Sbst.: 0.034 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
 $\text{Rb}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($2\text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$). Ber. Rb_2O 72.41, P_2O_5 27.59.
 Gef. » 72.66, » 27.63.

II. Phosphate des Caesiums.

Primäres Caesiumphosphat, $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PO}_4$.

Mischt man die wässrigen Lösungen von Caesiumcarbonat und Phosphorsäure im Verhältniss von $\frac{1}{2}$ Molekül des Ersteren zu 1 Molekül der Letzteren und engt die Flüssigkeit bis zur beginnenden Krystallisation ein, so scheiden sich bei langsamer Verdunstung schöne, farblose, tafelförmig ausgebildete, glasglänzende Krystalle des Mono-caesiumphosphats aus, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen und in Lösung gegen Lakmus stark saure Reaction zeigen. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

0.2365 g Sbst.: 0.019 g H_2O — 0.37 g Sbst.: 0.5285 g Cs_2PtCl_6 —
 0.14 g Sbst.: 0.071 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ($2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$). Ber. H_2O 7.83, Cs_2O 61.25, P_2O_5 30.92.
 Gef. » 8.03, » 59.81, » 32.35.

Secundäres Caesiumphosphat, $\text{Cs}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,

wurde durch Mischen äquimolekularer Mengen von Caesiumcarbonat und Phosphorsäure in wässriger Lösung dargestellt. Die zum Syrup eingeeengte Flüssigkeit scheidet beim Aufbewahren im Exsiccator über Schwefelsäure das Salz in weissen, mikrokrystallinischen Massen ab, die durch Aufstreichen auf porösen Thon von anhängender Mutterlauge befreit wurden. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich.

Im Gegensatz zum entsprechenden Rubidiumsalz wird die wässrige Lösung des Dicaesiumphosphats durch Ammoniak nicht gefällt.

0.1165 g Sbst.: 0.0085 g H_2O — 0.2255 g Sbst.: 0.215 g Cs_2SO_4 —
 0.171 g Sbst.: 0.0495 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{Cs}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$). Ber. H_2O 7.12, Cs_2O 74.17, P_2O_5 18.71.
 Gef. » 7.29, » 74.24, » 18.47.

Tertiäres Caesiumphosphat, $\text{Cs}_3\text{PO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

wurde wie das entsprechende Rubidiumsals dargestellt. Aus der stark concentrirten, wässrigen Lösung scheidet sich bei längerem Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure das Salz in sehr kleinen, weissen Kryställchen ab, die sich äusserst leicht in Wasser lösen, an feuchter Luft zerfliessen und alkalische Reaction zeigen.

0.2985 g Sbst.: 0.0455 g H_2O . — 0.25 g Sbst.: 0.2325 g Cs_2SO_4 . — 0.136 g Sbst.: 0.0255 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{Cs}_3\text{PO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($10\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$). Ber. H_2O 15.44, Cs_2O 72.39, P_2O_5 12.18.
Gef. » 15.24, » 72.41, » 11.95.

Caesiummetaphosphat, CsPO_3 ,

entsteht durch Glühen des Monocaesiumphosphats über dem Gasgebläse als weisse, grobkörnige, sehr schwer schmelzbare Masse, die sich in Wasser mit schwach saurer Reaction löst.

0.1705 g Sbst.: 0.146 g Cs_2SO_4 . — 0.238 g Sbst.: 0.1245 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

CsPO_3 ($\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$). Ber. Cs_2O 66.46, P_2O_5 33.54.

Gef. » 66.67, » 33.37.

Caesiumpyrophosphat, $\text{Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Dicaesiumphosphat wird durch Glühen in das Pyrophosphat übergeführt. Dieses stellt eine äusserst hygroskopische, weisse, glasige Masse dar, deren wässrige Lösung alkalisch reagirt.

0.4456 g Sbst.: 0.456 g Cs_2SO_4 . — 0.4456 g Sbst.: 0.1415 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($2\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$). Ber. Cs_2O 79.85, P_2O_5 20.15.

Gef. » 79.68, » 20.25.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

623. P. Walden: Ueber die basischen Eigenschaften des Sauerstoffes.

(Eingegangen am 5. December 1901.)

Nachdem 1863 Butlerow¹⁾ die Sechswerthigkeit des Schwefels zuerst ausgesprochen, welcher Ansicht Erlenmeyer¹⁾ beitrug, hat 1871 Mendelejew²⁾ diese Ansicht seinem Systeme der Elemente einverleibt und sagt Folgendes:

»Chlor kann entsprechend als siebenwerthiges Element angesehen werden — was verbürgt uns denn, dass nicht auch Wasserstoff und Sauerstoff vielwerthig sind?«

¹⁾ Butlerow, Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 6, 507 [1863]; Erlenmeyer, ibd. 7, 631, 633 [1864].

²⁾ Mendelejew, Ostw. Klassiker, Nr. 68, 108.