

Temperatur	k (beobachtet)	k (berechnet)
9,4°	2,307	2,307
14,4°	3,204	3,2
24,2°	6,151	6,151
35,14°	12,096	11,97
44,94°	21,648	21,648

Die letzterwähnte Formel bringt also die Versuchsergebnisse sehr befriedigend zum Ausdruck. Es darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß bei der ziemlich großen Anzahl der in obiger Formel vorkommenden, experimentell zu bestimmenden Constanten, dieser Uebereinstimmung kein zu hoher Werth beigelegt werden darf.

Ueber Unterphosphorsäure : von Theodor Salzer*).

V i e r t e A b h a n d l u n g .

(Eingelaufen den 6. Januar 1886.)

Nachdem sich ergeben hatte, daß die Bildung von Unterphosphorsäure den schließlichen vollständigen Uebergang von

*) Durch vermehrte Berufs- und andere Arbeiten ist es mir unmöglich gewesen, die Untersuchung der unterphosphorsauren Salze in wünschenswerther Weise zu fördern; meine bezüglichen Veröffentlichungen haben deshalb eine lange Unterbrechung erlitten und ich glaube also auch nicht das Recht zu haben, Andere an der weiteren Bearbeitung des Gegenstands zu behindern. Die Thatsache, daß die Unterphosphorsäure nicht unveränderlich, wirkt für mich besonders störend, weil ich oft Monate lang an der Fortsetzung einer begonnenen Untersuchung ver-

Pelletier's Säure in Phosphorsäure nicht verhindern könnte, sah ich mich veranlaßt, die Wirkung des Luftsauerstoffs auf phosphorige Säure zu untersuchen. Mischungen von phosphoriger Säure sowohl mit Wasser als mit Phosphorsäure in verschiedenen Verhältnissen wurden über ein Jahr lang bei Zimmertemperatur der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Entgegen der herrschenden Ansicht und den bez. Literaturangaben war hierbei eine Verminderung der Menge von phosphoriger Säure (auf früher angegebene Weise) nicht nachweisbar *).

Hier möge daran erinnert werden, daß die Bildung von Unterphosphorsäure durch Corne**) resp. Philipp***) bei der Einwirkung von Kupfernitrat resp. Silbernitrat auf Phosphor nachgewiesen werden konnte.

Früher habe ich bereits erwähnt, daß bei der Oxydation der Unterphosphorsäure mittelst Kaliumpermanganat (in saurer Lösung) Ortho- und Pyrophosphorsäure entstehen. Für die Bestimmung der Moleculargröße und der Structurformel der Unterphosphorsäure erschien es von Wichtigkeit, zu untersuchen, ob beide Säuren etwa als Oxydationsproducte von zwei verschiedenen Moleculgruppen auftreten, oder ob die Orthosäure nur der gleichzeitigen Einwirkung der Mineralsäure auf die Pyrosäure ihre Entstehung verdankt?

Das Verhalten von Brom zu neutralem unterphosphorsaurem Natron entscheidet im Sinne der letzteren Ansicht : während die freie Säure und das saure Salz, wie schon früher

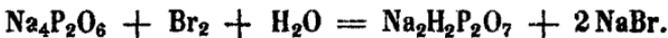
hindert bin. Die mir gewordene Mittheilung, daß das Studium der Unterphosphorsäure inzwischen auch von anderer Seite aufgenommen worden ist, veranlaßt mich, das Wenige was ich unterdessen noch bearbeiten konnte, hier zusammenzustellen.

*) In Gemischen von phosphoriger Säure und Phosphorsäure kann letztere mittelst Uranlösung nicht titirt werden

**) Journ. Pharm. Chim. [5] 6, 123; Jahresber. f. 1882, 246.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 749

erwähnt (wenigstens bei 1 Atmosphärendruck) durch die Halogene nicht verändert werden, gelingt es leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur das *neutrale unterphosphorsaure Natron mittelst Brom in saures pyrophosphorsaures Natron umzuwandeln*. Jod wirkt langsamer und unvollständig ein; die Ueberführung vollzieht sich nach der Gleichung :



Durch Weingeist sind die beiden Reactionsproducte leicht von einander zu trennen und nachzuweisen.

Die Reduction der Pyrophosphorsäure erscheint, wie auch schon durch ältere Versuche bekannt, nicht ausführbar.

Die auf diese Art nachgewiesene nahe Beziehung zur Pyrophosphorsäure spricht für die von Volhard vorgeschlagene Structurformel der Unterphosphorsäure (siehe diese Annalen **211**, 9), wonach in beiden Säuren zwei Phosphor- atome durch Sauerstoff mit einander verbunden sind.

Dafs die neutralen Subphosphate beim Erhitzen nicht glatt in Pyrophosphate übergehen (es bildet sich dabei immer mehr oder weniger Phosphormetall) und dafs das Silbersubphosphat in Metaphosphat und Silber zerfällt (wie Philipp zuerst nachgewiesen), dürfte gegen jene Anschauung nicht allzuschwer in's Gewicht fallen.

Neutrale unterphosphorsaure Magnesia, Dimagnesiumsubphosphat, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$.

Wird eine Lösung von 1 Mol. Tetranatriumsubphosphat (1 : 100) mit einer Lösung von 2 Mol. Magnesiumsulfat (1 : 50) kalt gemischt, so entsteht sofort ein krystallinischer Niederschlag, welcher nach genügendem Auswaschen frei von Schwefelsäure ist und nur sehr geringe Mengen Natron zurückhält.

Hat man die Fällung warm oder heifs vorgenommen, so erscheint der Niederschlag in Form einer Gallerte, welche

nach mehreren Tagen oder erst nach Wochen krystallinisch wird.

Mikrokrystallinische rhombische, oder durch Abstumpfung der Kanten scheinbar hexagonale Täfelchen, welche in Wasser fast, doch nicht ganz unlöslich sind (etwa 1 : 15000), schwierig von Essigsäure, aber leicht von Unterphosphorsäure, Salzsäure u. a. aufgelöst werden.

Das Salz enthält 12 Mol. Krystallwasser, ist luftbeständig, giebt 10 Mol. Wasser bei 110°, 1 Mol. bei 170°, das letzte Molecul aber nicht ohne theilweise Zersetzung ab.

	Berechnet		Gefunden		
2 MgO	80	18,96	—	—	—
P ₂ O ₄	126	29,86	29,67	29,68	29,97
12 H ₂ O	216	51,18	48,66 *)	48,40 *)	49,1 *)

Der Natrongehalt des Salzes erwies sich als sehr unbedeutend, nachdem durch Kaliumpermanganat in Phosphat umgewandelt, die Magnesia als phosphorsaure Ammoniakmagnesia ausgefällt und von dem Glührückstand die entsprechende Menge Kaliumsulfat in Abzug gebracht worden war.

Saure unterphosphorsaure Magnesia, Monomagnesiumsubphosphat, Mg₂H₂P₂O₆ + 4H₂O.

Es kann sowohl durch Auflösen von 1 Mol. des neutralen Magnesiasalzes in 1 Mol. Unterphosphorsäure, als auch durch Digestion von gleichen Moleculen fein zerriebenen Monobaryumsubphosphats und Magnesiumsulfats mit Wasser dargestellt werden. Eine so erhaltene verdünnte wässrige Lösung erträgt Kochhitze und liefert beim Eindunsten krystallinische Rinden des sauren Salzes; dasselbe ist luftbeständig, verliert bis auf einen kleinen Rest das Krystallwasser bei 150° und verglimmt bei stärkerem Erhitzen.

*) Gaben bei weiterem Erhitzen und Uebergang in Phosphat noch Wasser ab, ohne wesentliche Gewichtsveränderung : — H₂O + O.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Salzes in Wasser sind eigenthümlich; während eine von überschüssiger Säure freie Mutterlauge nach mehrtägigem Stehen etwa $\frac{1}{80}$ Th. Salz gelöst enthalten mußte, bedurfte 1 Th. Salz die 200fache Menge Wasser, bis es wieder vollständig gelöst war.

	Berechnet		Gefunden	
MgO	40	15,62	—	—
H ₂ O	18	7,04	—	—
P ₂ O ₄	126	49,22	49,77	48,90
4H ₂ O	72	28,12	27,80	28,39
	256	100,00.		

Unterphosphorsaure Ammoniakmagnesia scheint sich zu bilden, wenn eine Chlorammonium enthaltende Auflösung von Magnesiumsulfat mit neutralem unterphosphorsauren Natron versetzt wird; es entsteht sofort oder nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag, welcher jedenfalls verschieden von Dimagnesiumsubphosphat ist und nach Auswaschen aller Schwefelsäure und Salzsäure noch Ammoniak zurückhält. Die gefundene Menge Wasser (33,52 pC.) und Säure (39,44 pC.) stimmte ebensowohl zu einem Salz von der Formel $\text{NH}_4\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 6\text{H}_2\text{O}$ (39,38 pC. Säure), wie zu $(\text{NH}_4)_2\text{MgP}_2\text{O}_8 + 6\text{H}_2\text{O}$ (38,65 pC. Säure). Die schliesslich mit einem kleinen Salzrest ausgeführte Ammoniakbestimmung kam der zweiten Formel näher; möglich, dafs zwei derartige Doppelsalze, je nach den Verhältnissen, unter welchen deren Bildung stattfindet, entstehen können und dafs ein Gemenge beider vorlag. Aufschluss hierüber kann nur die Ausführung einer gröfseren Zahl von Fällungen und Untersuchung der betreffenden Niederschläge geben.

Saurer unterphosphorsaurer Kalk, Monocalciumsubphosphat,
 $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_8 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Meine früher ausgesprochene Vermuthung, dafs dieses

Salz nicht darstellbar, hat sich nicht bestätigt; es ist mir doch noch gelungen, die vorhandenen Schwierigkeiten zu beseitigen. Der zur Darstellung bestimmte neutrale unterphosphorsaure Kalk muß frisch gefällt und gleich der Unterphosphorsäure ganz frei von Phosphorsäure sein; außerdem müssen die stöchiometrischen Verhältnisse (1 : 1) genau eingehalten werden, indem z. B. ein Ueberschufs von Säure bei späterem Einengen zerfallen und die Abscheidung von Calciumphosphat vernachlässigen würde. Die Salzlösung scheidet beim Eindampfen, selbst auf dem Wasserbad, neutrales Salz ab und mußte deshalb in den Exsiccator gebracht werden. Hierbei bildete sich eine asbestartige Masse, welche, nachdem sie zum Abtropfen auf ein Trichterchen gebracht worden, sich über Nacht in Krystalle verwandelt hatte. Auch die Mutterlauge lieferte dann ähnliche Krystalle.

Auch durch Digestion von 1 Mol. saurem unterphosphorsaurem Baryt mit 1 Mol. schwefelsaurem Kalk und Wasser wird eine Auflösung des sauren unterphosphorsauren Kalks erhalten, welche bei etwa 25° verdunstet das Salz in unscheinbaren Efflorescenzen zurückläßt.

Herr Prof. K. Haushofer hatte die Güte, die Krystalle zu untersuchen und schreibt darüber :

Krystallsystem : monoklin.

$$a : b : c = 1,1342 : 1 : 2,5426.$$

$$\beta = 85^{\circ}29'.$$

Tafelförmige Krystalle von rhombischen Umrissen, gebildet durch die Flächen $OP(c)$, $-P(o)$, $P(w)$, $-\frac{1}{3}P(n)$, $\frac{1}{2}P\infty(r)$; gewöhnlich nur OP , $-P$, P . Ebene der optischen Axen senkrecht auf der Symmetrieebene; erste Mittellinie nahe normal auf OP ; in converg. polarisirtem Licht erscheinen auf OP die beiden Axenbilder excentrisch (im spitzen Winkel β); Dispersion horizontal, schwach.

	Gemessen	Berechnet
o : c	= *109°12'	—
w : c	= *103°42'	—
w : w	= *86°26'	—
o : w	= 146°50'	147°6'
c : r	= 133°58'	134°14'
n : c	= 133°46'	133°13'

Die Krystalle enthalten 6 Mol. Wasser, verwittern leicht unter Verlust von 4 Mol. Wasser und geben die letzten beiden Molecule Wasser erst bei 150° ab, bei welcher Temperatur sie schon theilweise Zersetzung erleiden; bei raschem Erhitzen verbrennen sie mit bläulichgelber Flamme. Die Löslichkeitsverhältnisse des Monocalciumsubphosphats sind in ähnlicher Weise abnorm wie jene des Monomagnesiumsubphosphats; doch ist jenes leichter löslich als dieses, indem ein Theil nur etwa 60 Th. Wasser zur Lösung bedarf.

	Berechnet		Gefunden	
CaO	56	18,18	—	—
H ₂ O	18	5,84	—	—
P ₂ O ₄	126	40,91	41,60	41,50
6 H ₂ O	108	35,07	34,10	34,20
	<hr/>			
	308.			

Weitere Calcium- und Magnesiumsalze darzustellen wurde nicht versucht.

Neutrales unterphosphorsaures Silber, Tetrasilbersubphosphat,
Ag₄P₂O₆.

Wie schon früher erwähnt wird sowohl in der Lösung des neutralen wie des sauren unterphosphorsauren Natrons durch salpetersaures Silber ein weißer, nicht sehr lichtempfindlicher Niederschlag erzeugt, welcher bei Kochhitze keine Farbenveränderung erleidet und in Salpetersäure verhältnißmäßig schwierig löslich ist. Es ist das in Wasser unlösliche neutrale unterphosphorsaure Silber, dessen Eigenschaften be-

reits von Philipp in dessen oben erwähnter Abhandlung angegeben worden sind; ich beschränke mich deshalb auf Mittheilung der früher ausgeführten Analysen des amorphen Salzes (I und II) und einer späteren Analyse des aus Salpetersäure umkrystallisirten (etwas Phosphat haltenden) Salzes (III).

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
2 Ag ₂ O	464	78,64	—	—	—
P ₂ O ₄	126	21,36	21,38	21,42	20,82.
	590.				

Das Salz ist in Unterphosphorsäure so wenig löslich, daß ein saures Silbersubphosphat nicht darstellbar zu sein scheint.

Worms, im December 1885.

Ueber die von Pebal *) in seiner Untersuchung des Euchlorins verwendeten unbestimmten Gleichungen;

von *Ludwig Boltzmann*.

(Eingelaufen den 14. Januar 1886.)

Die von Pebal am citirten Ort angewandte Methode hat auf überraschend kurzem Weg zur Kenntniß der wahren Natur einer Reihe von Sauerstoffverbindungen des Chlors geführt. Da zu erwarten steht, daß dieselbe Methode, vielleicht mit passenden Abänderungen, auch wohl auf noch andere gasförmige Körper wird Anwendung finden, so dürfte die

*) Diese Annalen 177, 1.