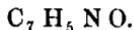
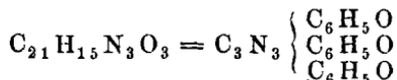


Öel, welches der Destillation unterworfen wurde. Was zunächst überging bestand fast aus reinem Phenol; die Destillation wurde unterbrochen, sobald ein Tropfen des Rückstandes zu einer Krystallmasse erstarrte, welche sich in kaltem Alkohol als fast unlöslich erwies. Der Destillatrückstand wurde alsdann mit Alkohol gemischt und auf einem Filter mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Der bereits weiss gewordene Krystallbrei wurde alsdann aus einer grossen Menge siedenden Alkohols umkrystallisirt. Beim langsamen Erkalten schieden sich lange feine Nadeln aus, welche in Wasser und Aether fast unlöslich sind, sich aber in Benzol auflösen.

Die Analyse dieser Krystalle führte zu der Formel



Aus der Bildungsweise derselben, sowie aus ihrem ganzen Habitus aber schliessen wir, dass dieselben die trimoleculare Verbindung, das Phenylcyanurat



darstellen, welche der im Anfange dieser Note beschriebenen Methylverbindung entspricht.

Der Schmelzpunkt der Krystalle wurde zu  $224^{\circ}$  gefunden, also wesentlich niedriger, als der der isomeren Verbindung ( $264^{\circ}$ ), über welche der Eine von uns\*) am heutigen Abend der Gesellschaft berichtet. Von letzterer, welche man jetzt als Isocyanursäurephenyläther ansprechen muss, unterscheidet sich das neue Cyanurat auch ganz unzweideutig, was Krystallform und Verhalten gegen Lösungsmittel anlangt. Ob auch die Phenylverbindung, wie der Methylkörper, durch die Einwirkung der Wärme sich umlagert und in das schon bekannte Cyanurat übergeht, muss noch ermittelt werden.

Wir können diese Mittheilung nicht schliessen, ohne den HH. R. Bensemann und K. Sarnow für die Bereitwilligkeit zu danken, mit der sie uns bei der Ausführung der beschriebenen Versuche haben unterstützen wollen.

## 82. C. Rammelsberg: Ueber die Phosphate des Thalliums und ihre Isomorphie mit anderen.

(Vorgetragen vom Verf.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung: „Chemische, optische und krystallographische Studien über die Salze des Thalliums“ hat Lamy die Zusammensetzung, Des Cloizeaux die Form und das optische Verhalten einer gewissen Zahl dieser Salze beschrieben.

\*) Hofmann, Berichte 1870, 264.

Die zahlreichen werthvollen, und zum grössten Theil neuen Mittheilungen in dieser Arbeit sind wichtig für die Entscheidung der Frage, welche Stelle unter den Elementen das Thallium hinsichtlich der Isomorphie seiner Verbindungen einnimmt. Mit der Untersuchung gewisser Dithalliumverbindungen (von Fl) beschäftigt, welche gut krystallisiren, hatte ich an der erwähnten Arbeit ein besonderes Interesse, und wurde dadurch zur Prüfung einiger in ihr enthaltenen Thatsachen veranlasst.

Viele Thalliumsalze sind vollkommen isomorph den Kaliumsalzen (Nitrat, Perchlorat, Sulfat, die Doppelsulfate der Magnesiumreihe, die Alaune und andere).

Hier sei zunächst, nur von den Phosphaten des Thalliums die Rede.

Schon aus früheren Angaben von Crookes und von Lamy weiss man, dass das Trithalliumphosphat,  $Tl^3 PO^4$ , in Wasser fast unlöslich ist. Auch ich habe es als einen krystallinischen Niederschlag erhalten, sowohl beim Sättigen der Säure mit  $HTlO$  als auch durch Zusatz von Ammoniak zur Lösung eines der anderen Phosphate. Es hat grosse Aehnlichkeit mit dem entsprechenden Lithionsalz,  $Li^3 PO^4$ .

Das Dithalliumphosphat hat Lamy früher schon wasserfrei und als Hydrat erhalten. Das wasserfreie,  $HTl^2 PO^4$ , scheint nicht gut zu krystallisiren, denn seiner wird in der neueren Arbeit nicht gedacht. Ein Hydrat aber,  $2 (HTl^2 PO^4) + aq$ , welches das Krystallwasser bei  $170^0$  (später  $200^0$  angegeben) verliert, bildet nach Des Cloizeaux zweigliederige Krystalle.

Enthielte es doppelt so viel Krystallwasser, wäre also  $HTl^2 PO^4 + aq$ , so würde es mit dem Natriumsalze  $H^2 Na PO^4 + aq$  sich vergleichen lassen. Dieses sogenannte saure Phosphat krystallisirt gleichfalls zweigliedrig, jedoch in zwei verschiedenen unvereinbaren Formen. Mit der einen, derjenigen nämlich, in welcher auch das analoge Arseniat bekannt ist, lässt sich das Thalliumsalz vergleichen. Das Axenverhältniss ist nämlich für das

Natriumsalz = 0,934 : 1 : 0,657 Mitscherlich,

Thalliumsalz = 0,931 : 1 : 0,782 Des Cloizeaux.

Die Axen a sind gleich, die c verhalten sich = 5 : 6; und einige analoge Winkel bei beiden sind:

Thalliumphosphat.	Natriumphosphat.
p : p = $94^0 4'$	p : p = $93^0 54'$
p : a = 137 2	p : a = $135^0 57'$
r : r = 99 58	$(r^{\frac{2}{3}} : r^{\frac{2}{3}} = 99 2$
a = 130 1	$(r^{\frac{2}{3}} : a = 130 29$
$r^{\frac{2}{3}} : r^{\frac{2}{3}} =$	r : r = 88 36
$r^{\frac{2}{3}} : a =$	r : a = 135 42

Allein die Zusammensetzung beider Phosphate differirt um  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser. Darf man jedoch annehmen, dass bei der Analyse des Thalliumsalzes ein kleiner Fehler stattgefunden habe und dass beide Salze gleichviel Krystallwasser enthalten, so rechtfertigt sich ihre Isomorphie. Jeder Differenz würden folgende prozentische Werthe entsprechen:

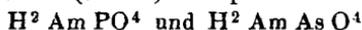
$\begin{array}{r} \text{H Tl}^2 \text{ PO}^4 + \text{aq} \\ 2 \text{ Tl} = 408 = 78,1 \\ \text{P} \quad - 31 = 5,94 \\ 4 \text{ O} \quad - 64 = - \\ \text{H} \quad - 1 \} \\ \text{aq} \quad - 18 \} = 5,17 \text{ H}^2 \text{ O} \\ \hline 522 \end{array}$	$\begin{array}{r} 2 \text{ H Tl}^2 \text{ PO}^4 + \text{aq} \\ \text{(Lamy)} \\ 2 \text{ Tl} - 408 = 79,5 \\ \text{P} \quad - 31 = 6,04 \\ 4 \text{ O} \quad - 64 = - \\ \text{H} \quad - 1 \} \\ \frac{1}{2} \text{ aq} \quad - 9 \} = 3,51 \text{ H}^2 \text{ O} \\ \hline 513 \end{array}$
---	---

Man sieht, wie schwer es ist, hier durch die Analyse über den Wassergehalt zu einer sicheren Entscheidung zu gelangen.

Ein zweites krystallisirtes Thalliumphosphat ist das wasserfreie  $\text{H}^2 \text{ Tl PO}^4$ .

Nach Des Cloizeaux gehören seir Krystalle zum zwei- und eingliedrigen System.

Die entsprechenden (sauren) Phosphate und Arseniate



sind bekanntlich viergliedrig. Dagegen sind die Diammoniumsalze



zwei- und eingliedrig. Vergleicht man jedoch ihre Form mit der des Thalliumsalzes, so bemerkt man keine Beziehungen.

$$a : b : c \quad o$$

$$\text{H Am}^2 \text{ PO}^4 = 1,198 : 1 : 1,6546 \quad 66^\circ 46' \text{ Mitsch.}$$

$$\text{H}^2 \text{ Tl PO}^4 = 3,175 : 1 : 1,4577 \quad 88^\circ 16' \text{ Des Cl.}$$

Allein dies liegt nur an der von Mitscherlich nicht glücklich gewählten Stellung, welche so sehr schiefe Axen bedingt, und man findet den Winkel  $a : c$  des Thalliumsalzes =  $91^\circ 44'$  bei dem Ammoniumsalz in dem Winkel  $c : 2r$  wieder, der hier genau den gleichen Werth hat. Wenn man demgenäss die bisherigen Flächen

$$\begin{array}{r} c = a \quad p = o \\ 2r' = c \quad q = p^2 \end{array}$$

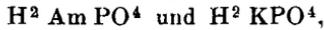
setzt, den  $o'$  und  $r'$  aber ihre Bedeutung lässt, so ist für das Ammoniumsalz

$$a : b : c = 3,043 : 1 : 1,198 \quad o = 88^\circ 0'$$

welche Werthe denen des Thalliumsalzes so nahe kommen, dass beide für isomorph gelten können.

Endlich beschreibt Lamy als „Phosphate ammoniaco-thalliche“ ein Salz, welches entsteht, wenn man eine Auflösung von Dithallium-

phosphat  $\text{H Tl}^2 \text{PO}^4$  mit Ammoniak versetzt. Es ist in der vom niederfallenden Trithalliumphosphat  $\text{Tl}^3 \text{PO}^4$  getrennten Flüssigkeit enthalten. Nach Des Cloizeaux ist es vollkommen isomorph mit dem Ammonium- und dem Kaliumphosphat,

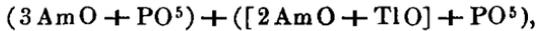


denn alle diese Salze gehören dem viergliedrigen System an.

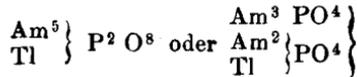
Lamy erhielt bei der Analyse des Salzes:

	1.	2.
Thallium	41,71	41,76
Phosphor	13,32	13,10

d. h. beide im Verhältniss von  $1 : 2,08 = 1 : 2$  Atomen. Er entwickelt daraus die Formel



welche wir



schreiben müssen.

Es hatte für mich ein ganz besonderes Interesse, dieses Salz selbst zu untersuchen, da seine Isomorphie mit  $\text{H}^2 \text{Am PO}^4$  einige weitergehende Schlüsse gestattet. Nach Lamy's Angaben verfabrend, erhielt ich aus der ziemlich stark concentrirten Flüssigkeit im Exsiccator grössere und kleinere nadelförmige, farblose durchsichtige Krystalle, quadratische Prismen mit vierflächiger Zuspitzung auf die Flächen durch ein Quadratoctaeder, dessen Endkantenwinkel =  $120^\circ 30'$  ist, während Des Cloizeaux  $119^\circ 50'$  gefunden hat.

Wir haben nun:

ber.	Thalliumsalz		ber.	ber.	
	beob.				
	D. Cloiz.	Rg.			
o {	2 A = — —	119° 50'	120° 30'	119° 46'	122° 6'
o {	2 C = 90° 18'	— —	— —	90 25	86 24 *)
o : p	= 135 9	— —	135 0	135 13	133 12

Axenverhältnisse:  $a : c = 1 : 0,711 \quad 1 : 0,712 \quad 1 : 0,664.$

Stimmt nun auch die Form meiner Krystalle mit der des Salzes von Lamy vollkommen überein, so ist doch ihre Zusammensetzung eine ganz andere.

I. 3,202 wurden mit einer Auflösung von  $\text{HNaO}$  gekocht; das in  $\text{HCl}$  gesammelte  $\text{NH}^3$  gab mit Platinchlorid nach dem Verdampfen im Wasserbade einen Niederschlag, welcher, geglüht,  $1,4 \text{ Pt} = 0,2545$  Am hinterliess.

Die mit Schwefelsäure neutralisirte alkalische Flüssigkeit, mit  $\text{KJ}$

\*) Von Mitscherlich beobachtet.

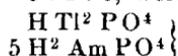
gefällt, gab 2,014 TlJ = Tl 1,24126 und das Filtrat mit Magnesia-  
mischung eine Fällung, welche 1,92 Mg<sup>2</sup> P<sup>2</sup> O<sup>7</sup> = P 0,5362 lieferte.

II. 2,818 wurden aufgelöst und mit Ammonhydrosulfür gefällt.  
Das Tl<sup>2</sup> S, in verdünnter H<sup>2</sup> SO<sup>4</sup> gelöst, gab nach der Neutralisation  
1,78 TlJ = Tl 1,097. Aus dem Filtrat vom Schwefelthallium resul-  
tirten 1,689 Mg<sup>2</sup> P<sup>2</sup> O<sup>7</sup> = P 0,4717.

III. 3,505, wie in I. mit Aetznatron zersetzt, gaben 1,588 Pt =  
Am 0,2887.

	I.	II.III.
Am	7,95	8,24
Tl	38,76	38,93
P	16,75	16,74

Das Atomverhältniss ist = 5 : 2 : 6, woraus die Formel



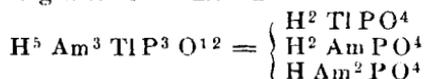
folgt.

Die Berechnung von Lamy's und von dieser Formel ist:

$\left. \begin{array}{l} \text{Am}^5 \\ \text{Tl} \end{array} \right\} \text{P}^2 \text{O}^8$	$\left. \begin{array}{l} \text{H}^{11} \\ \text{Am}^5 \\ \text{Tl} \end{array} \right\} \text{P}^6 \text{O}^{24}$	
	11 H = 11 =	1,02 = H <sup>2</sup> O 9,17 pCt.
5 Am = 90 = 18,60	5 Am = 90 = 8,34	
Tl = 204 = 42,15	2 Tl = 408 = 37,81	
2 P = 62 = 12,81	6 P = 186 = 17,24	
8 O = 128 = 26,44	24 O = 384 = 35,59	
484 100.	1079 100.	

In dem von mir untersuchten Salze haben wir also eine isomorphe  
Mischung des viergliedrigen H<sup>2</sup> Am PO<sup>4</sup> mit H Tl<sup>2</sup> PO<sup>4</sup> zu sehen,  
welches letztere, wie oben bemerkt, früher schon erhalten wurde, jedoch  
krystallographisch nicht untersucht ist.

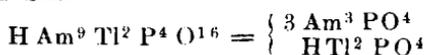
Eine Aenderung meiner Formel in



würde unstatthaft sein, da dann 10 pCt. Am. 37,2 Tl gefunden sein  
sollten.

Lamy's Resultate weichen so sehr von den meinigen ab, dass  
man deutlich sieht, es handelt sich hier um mehrfache Mischungen,  
welche mit H<sup>2</sup> Am PO<sup>4</sup> isomorph sind.

Indessen ist hervorzuheben, dass Lamy's Formel vorläufig noch  
sehr zweifelhaft ist, da er es unterlassen hat, das Am zu bestimmen.  
Wäre z. B. sein Salz



so hätte die Analyse geben müssen:

H	=	1	=	0.11	=	H <sup>2</sup> O	0,95 pCt.
9 Am	=	162	=	17,03			
2 Tl	=	408	=	42,90			
4 P	=	124	=	13,04			
16 O	=	256	=	26,92			
		951		100.			

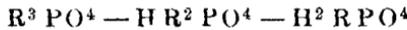
Es hätten also nur 0,75 pCt. Tl und 0,2. pCt. P mehr, als seine Annahme fordert, gefunden werden müssen.

Wie dem nun auch sein mag, so steht doch so viel fest, dass



isomorph sind.

Es ist, wie mir scheint, hier zum ersten Mal der Beweis geführt, dass in den Phosphaten



der Wasserstoff ein (sogeannter) isomorpher Bestandtheil ist Die drei bekannten Salze des Na erlaubten bisher diese Folgerung nicht, da sie in Folge ungleicher Wassermengen nicht isomorph sind.

Bei einer anderen Gelegenheit hoffe ich beweisen zu können, dass diese isomorphe Vertretung, auch von H<sup>2</sup> durch R̄, bei künstlichen Verbindungen sich öfter wiederholt.

Unter den Mineralien giebt es andererseits recht ausgezeichnete Beispiele hiervon: Be<sup>2</sup> Si O<sup>4</sup> (Phenakit) und Zn<sup>2</sup> Si O<sup>4</sup> (Willemit) sind isomorph H<sup>2</sup> Cu Si O<sup>4</sup> (Diopas). Oder H<sup>2</sup> Be<sup>2</sup> Al Si<sup>2</sup> O<sup>10</sup> (Euklas) und H<sup>2</sup> Ca<sup>2</sup> B<sup>2</sup> Si<sup>2</sup> O<sup>10</sup> (Datolith) sind isomorph (Y, Be, Fe, La)<sup>3</sup> Si O<sup>5</sup> (Gadolinit).\*)

Wir dürfen jetzt erwarten, dass die Phosphorsäure selbst isomorph ist den wasserfreien Salzen H<sup>2</sup> R PO<sup>4</sup>, H R<sup>2</sup> PO<sup>4</sup> und R<sup>3</sup> PO<sup>4</sup>.

### 83. L. de Koninck und P. C. Marquart: Ueber das Bryonicin.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn. Eingegangen am 18. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die Knollen der Bryonia dioica sind, in Bezug auf die in ihnen enthaltenen Bestandtheile, zuerst von Brandes und Firnhaber, dann von Schwerdtfeger und zuletzt von Walz untersucht worden.

Wir haben in denselben einen Körper entdeckt, für welchen wir den Namen Bryonicin vorschlagen, in der Hoffnung, später, gestützt auf unsere weiteren Untersuchungen, einen rationellen Namen dafür angeben zu können.

Walz und die Uebrigen scheinen diesen Körper bei ihren Untersuchungen übersehen zu haben,

\*) Vgl. Zeitschr. d. geol. Ges. XX. 536, XXI. 807.