

verhältnisse der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren. Aus unseren Versuchen geht auch hervor, dass nicht nur die symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren in zwei isomeren Modificationen vorkommen, sondern diese Isomerie auch in einigen ihrer Derivate vorkommt, z. B. in Methyl- und Aethylestern.

Odessa. Universitätslaboratorium.

137. L. Jawein und A. Thillot: Ueber das Moleculargewicht einiger Metaphosphate.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. März.)

In der Absicht, zur Erforschung der Metaphosphorsäuren, die nach Fleitmann als Polymere von der Formel  $(\text{HPO}_3)_n$  anzusehen sind, einen Beitrag zu liefern, versuchten wir die Darstellung der Ester dieser Säuren. Zu diesem Zweck wurden die Silbersalze der entsprechenden Metaphosphorsäuren mit einem Ueberschuss von Aethyljodid auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis aus dem Rückflusskühler nur wenig des sich condensirenden Jodids in das Kölbchen zurücktropfte. Als darauf das Reactionsproduct mit Aether extrahirt wurde, so wurden nach dem Verdunsten des letzteren in allen Versuchen syrupöse Flüssigkeiten von angenehmem Geruche erhalten. Beim Abkühlen auf  $-30^\circ$  (im Gemisch von Chlorcalcium und Schnee) wurden dieselben nur dickflüssiger, konnten aber nicht zum Erstarren gebracht werden. Beim Destilliren trat, selbst unter vermindertem Drucke (190 mm), sofort Zersetzung ein, wodurch sich auch erklärt, dass die ersten Versuche, die Ester durch Erwärmen der Silbersalze mit Alkyljodid in zugeschmolzenen Röhren zu erhalten, ganz erfolglos geblieben waren. Solche syrupöse Flüssigkeiten, in denen wohl die erwarteten Ester zu sehen sind, erhielten wir aus den Di-, Tri- und Hexametaphosphaten des Silbers. Ersteres erhält man aus dem durch directes Zusammenschmelzen von Kupfernitrat und Phosphorsäure entstehenden dimetaphosphorsauren Kupfer; dieses wird durch Einwirkung von Schwefelammon in das in Wasser lösliche Ammoniumsalz übergeführt und die Lösung dieses letzteren mit Silbernitrat gefällt. Das trimetaphosphorsaure Silber wird durch doppelte Umsetzung aus dem in Wasser löslichen Natriumtrimetaphosphat gewonnen, welches beim langsamen Abkühlen der nach dem Vertreiben von Wasser und Ammoniak aus dem mikrokosmischen Salz verbleibenden flüssigen Schmelze erhalten wird. Das hexametaphosphorsaure Silber endlich

wurde, wie gleichfalls von Fleitmann angegeben, durch Zusammen-schmelzen von Silbernitrat mit Phosphorsäure dargestellt.

Da auf diese Weise die Untersuchung der Ester zu keinen Resultaten führte, suchten wir wenigstens das Moleculargewicht der Metaphosphate durch Ermittlung der Erstarrungstemperatur ihrer Lösungen nach der Methode von Raoult zu bestimmen. Als Lösungsmittel wäre natürlich der Eisessig am geeignetsten gewesen. Da aber keines der von uns dargestellten metaphosphorsauren Salze in Eisessig löslich war, selbst das nach Maddrell's Angabe in Essigsäure lösliche Natriummonometaphosphat, so führten wir die Bestimmungen in wässrigen Lösungen aus, obgleich bei Anwendung des Wassers keine für alle Fälle gültige Constante aufgestellt werden kann. Wir blieben zunächst bei der Constante 19 stehen, die uns Werthe ergab, welche sich den theoretischen Moleculargewichten am meisten näherten (unter Annahme, dass die Salze Polymere von  $\text{MePO}_3$  sind). Wir bestimmten die Erstarrungstemperatur der Lösungen folgender vier Salze: des dimetaphosphorsauren Natriums und Ammoniums, die auf die oben beschriebene Weise aus dem entsprechenden Kupfersalze dargestellt worden waren, und des tri- und hexametaphosphorsauren Natriums, welche nach Fleitmann und Hjenneberg erhalten wurden. Folgende Tabelle enthält die von uns erhaltenen Zahlen:

	Angewandt	Wasser	Erstarrungs- Temperatur	Gefundenes Moleculargewicht
Natriumtrimetaphosphat .	2.0472 g	50 g	— 0.750°	103
Natriumhexametaphosphat	4.2418 »	50 »	— 0.400°	404
»	5.0392 »	50 »	— 0.460°	417
Natriumdimetaphosphat . .	0.4015 »	25.07 g	— 0.255°	121
Ammoniumdimetaphosphat	1.5298 »	50 g	— 0.488°	118

Das Natriumdimetaphosphat war als wasserhaltiges Salz  $(\text{NaPO}_3)_2 \cdot 2\text{aq}$  angewandt worden, so dass von der direct abgewogenen Menge desselben das Krystallisationswasser abgezogen und zu dem Lösungswasser zugerechnet werden musste. Zieht man in Betracht, dass das Moleculargewicht des Natriummonometaphosphats = 102, das des Tetrametaphosphats = 408 und das des Ammoniummonometaphosphats = 97 ist, so wäre aus den von uns gefundenen Moleculargewichten der Schluss zu ziehen, dass das Moleculargewicht des Trimetaphosphats zu dem des Hexametaphosphats sich wie 1:4 und nicht wie 1:3 verhalte und dass die Di- und Trimetaphosphate ein und dasselbe Moleculargewicht besitzen, das der Formel  $\text{MePO}_3$  entspricht, selbstverständlich unter der Voraussetzung, dass die Constante 19 richtig gewählt ist.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Laborat. von Prof. Beilstein. Techn. Institut St. Petersburg.