

194. K. R. Johnson: Ueber einige Phosphate  
von mehrwerthigen Metallen.

(Eingegangen am 29. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. v. Dechend.)

Die sogenannten Madrell'schen Salze, die durch Auflösen von schwefelsauren oder salpetersauren Oxyden in Metaphosphorsäure dargestellt werden, sieht man wohl im Allgemeinen für neutrale Metaphosphate an, wenn auch diese Annahme nicht immer bestätigt wird. Verschiedene Untersuchungen sind über Verbindungen ausgeführt, die auf diese oder ähnliche Weise dargestellt worden sind, und die Folgenden sind am wichtigsten:

Madrell<sup>1)</sup>, der Entdecker dieser Salze, beobachtete zuerst, dass unlösliche, neutrale Metaphosphorsäuresalze gebildet werden, wenn man wasserfreie schwefelsaure oder salpetersaure Salze bei 316° C in Phosphorsäure auflöst. Diese Behauptung zu bestätigen, analysirte er viele auf diese Weise erhaltene phosphorsaure Salze.

Fleitmann<sup>2)</sup> benutzte eine etwas abgeänderte Methode. Er löste statt des schwefelsauren oder salpetersauren Salzes amorphes Phosphat, das er durch Präcipitation erhalten hatte, in Phosphorsäure auf und liess das Salz sich ausscheiden.

Hautefeuille und Margottet<sup>3)</sup> benutzten theils das Verfahren Fleitmann's, theils eine Abänderung der Madrell'schen Methode sie lösten nämlich die Oxyde in Phosphorsäure mit oder ohne Zusatz von Silberphosphat. Das orthophosphorsaure Silberoxyd wurde zugesetzt, damit die Phosphorsäure flüssiger wäre, wodurch die Krystallisation erleichtert wurde. Die so gebildeten Producte waren indessen oft Doppelsalze.

Cleve<sup>4)</sup> wendete die Madrell'sche Methode auf mehrere Erden an.

Phosphate sind überdies nach anderen Methoden dargestellt worden, welche den vorliegenden Aufsatz nicht näher betreffen. Die Resultate der genannten Untersuchungen werden weiterhin besprochen werden; im Voraus können wir indessen erwähnen, Hautefeuille und Margottet haben auch pyrophosphorsaure Oxyde erhalten, Cleve anhydrosaure Salze ( $3R_2O_3 \cdot 5P_2O_5$ , R = Sm, oder Di).

Die folgende Untersuchung beabsichtigt einen Beitrag zur Kenntniss der Zusammensetzung der sogenannten Madrell'schen Salze zu liefern.

1) Ann. Chem. Pharm. 61, 53.

2) Pogg. Ann. 78, 233 und 338.

3) Compt. rend. 96, 849.

4) Contributions to the knowledge of samarium, S. 29 und New researches on the Compounds of didymium, S. 19. Nova Acta Soc. Ups. 1885.

Damit die Salze völlig vergleichbar würden, sind sie alle nach der Madrell'schen Methode dargestellt worden.

Die Phosphorsäure wurde durch Auflösung von Phosphorsäureanhydrid in Wasser bereitet. Die Säure wurde in einer Platinschale so lange erhitzt, als Gasblasen von Wasserdampf entwichen, und ferner bis zum beginnenden Rothglühen der Schale. Danach wurde wasserfreies schwefelsaures Salz zugesetzt, so lange als es leicht gelöst wurde. Kein schwefelsaures Salz durfte unaufgelöst bleiben. Dann wurde erhitzt, bis die Schwefelsäure vollständig entwichen war und die Hitze erst bei anfangender Krystallisation allmählich geschwächt und endlich die Flamme ausgelöscht, worauf die Krystallisation stattfand. Die Phosphorsäure wurde durch mehrmaliges Decantiren mit Wasser ausgezogen.

Folgende Salze wurden auf diese Weise dargestellt:

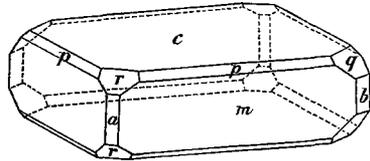
Anhydrosaures Lanthanmetaphosphat,  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5$ .

Schwefelsaures Lanthanoxyd wird leicht von Metaphosphorsäure aufgelöst, und nachdem die Schwefelsäure entwichen ist, scheiden sich deutliche Krystalle vom Phosphat leicht aus. Die Krystalle bilden messbare wasserhelle Tafeln, welche von Hrn. C. Morton krystallographisch untersucht sind.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.44604 : 1 : 0.95897$$

$$\beta = 89^\circ 28' 20''$$



Combinations:

$$c = 0 \text{ P } (001); \quad m = \infty \text{ P } (110); \quad q = \text{P} \infty (011);$$

$$r = -\frac{1}{5} \text{ P} \infty (705)?; \quad r' = +\frac{1}{5} \text{ P} \infty (70\bar{5})?;$$

$$a = \infty \text{ P} \infty (100); \quad b = \infty \text{ P} \infty (010); \quad p = \pm \text{ P} (111).$$

Specifisches Gewicht 3.214.

Molecularvolum 322.

Anhydrosaures Cerometaphosphat,  $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5$ .

Schwefelsaures Ceresquioxid zeigt zu Metaphosphorsäure dasselbe Verhalten wie schwefelsaures Lanthanoxyd, und die Krystalle des Phosphorsäuresalzes sind ebenfalls mikroskopisch und durchsichtig.

Die Krystallflächen aber waren nicht völlig ebene und die Krystalle nicht messbar.

Specif. Gewicht: 3.272

Molecularvolum: 317.

Beide Salze sind völlig unlöslich in Säuren, selbst in concentrirten, und schmelzen nicht in der Löthrohrflamme. Sie sind ferner analog mit den früher gefundenen Salzen des Didymiums und Samariums. Diese vier anhydrosauren Metaphosphate sind dadurch charakterisirt, dass ihre specif. Gewichte wachsen, während die Molecularvolumina mit wachsenden Atomgewichten der Metalle abnehmen, wie folgendes Schema anzeigt:

At.-Gew.	Specif. Gew.	Mol.-Vol.
La 139	3.214	322
Ce 140	3.272	317
Di 142	3.345	312
Sm 150	3.487	303

Diese Salze sind einzig in ihrer Art und dadurch sehr bemerkenswerth.

Uranphosphat,  $\text{UO}_3 \cdot 2 \text{P}_2\text{O}_5$ .

Uranylsulfat wird mit gelber Farbe von Metaphosphorsäure gelöst; während des Entweichens der Schwefelsäure geht aber die gelbe Farbe in grün über und das Salz scheidet sich erst nach starker Sättigung mit dem schwefelsauren Salze ab.

Die Krystalle sind mikroskopische, rechteckige Tafeln von grüner Farbe. Das Salz verhält sich zu Säuren und der Löthrohrflamme ganz ähnlich wie die vorigen.

Specif. Gewicht: 3.818

Molecularvolum: 149.

Wenn diese Verbindung ein Uranylsalz ist, so ist die entsprechende Säure  $\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{11}$ .

Ferrimetaphosphat,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{P}_2\text{O}_5$ .

Specif. Gewicht: 3.020

Molecularvolum: 194.

Chrommetaphosphat,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{P}_2\text{O}_5$ .

Specif. Gewicht: 2.974

Molecularvolum: 195.

Aluminiummetaphosphat,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{P}_2\text{O}_5$ .

Specif. Gewicht: 2.779

Molecularvolum: 190.

Diese drei Verbindungen sind neutrale Metaphosphorsäuresalze, wie die Madrell'sche Behauptung angiebt. Sie verhalten sich zu Säuren und der Löthrohrflamme wie die vorigen. Das Ferrisalz ist jedoch etwas löslich in concentrirter Schwefelsäure. Das Salz des Chromoxydes ist grün, die andern weiss.

Yttriumpyrophosphat,  $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ .

Schwefelsaure Yttererde giebt mit Metaphosphorsäure als Rückstand Pyrophosphat.

Das Salz scheidet sich aus der Phosphorsäure erst nach langer Zeit und starker Erhitzung ab.

Weisses Pulver, aus mikroskopischen, sechsseitigen Krystalltafeln zusammengesetzt; in Säuren unlöslich, vor der Löthrohrflamme nicht schmelzbar.

Specif. Gewicht: 3.059

Molecularvolum: 288.

Thoriummetaphosphat,  $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ .

Die schwefelsaure Thorerde wird ein wenig schwer in Metaphosphorsäure aufgelöst. Neutrales Thoriummetaphosphat krystallisiert dagegen leicht aus. Das Salz ist ein weisses Pulver, welches durch das Mikroskop rechteckige Krystalltafeln zeigt, verhält sich zu Säuren und der Löthrohrflamme wie das Yttriumpyrophosphat.

Specif. Gewicht: 3.922

Molecularvolum: 140.

Der Versuch, ein Zirkoniumsalz nach derselben Methode zu erhalten, fiel ungünstig aus, weil die Zirkonerde in Metaphosphorsäure unlöslich ist. Hautefeuille und Margottet geben an<sup>1)</sup>, dass die Zirkonerde von 2 bis 5 pCt. in Orthophosphorsäure gelöst werde; von dem Verhalten der nämlichen Erde zur Metaphosphorsäure wird von ihnen nichts angegeben; wahrscheinlich, weil Versuche in dieser Richtung auch für sie misslich ausgefallen sind; deswegen haben sie wohl auch zur Darstellung der Phosphate der Zirkonerde sowohl als des Titanoxydes und Zinnoxydes die Orthophosphorsäure angewandt. Die auf diese Weise erhaltenen Producte sind indessen pyrophosphorsaure Salze. Dieselben Verfasser haben auch Kieselsäure in Metaphosphorsäure bei 700° bis 800° gelöst; sie erhielten aber dann auch pyrophosphorsaures Salz,  $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ .

Das Resultat der Untersuchung ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

$\text{H}_3\text{O}_3\text{P}_5\text{O}_{11}$	$\text{H}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{O}_9$	$\text{HO} \cdot \text{PO}_2$	$\text{H}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{O}_3$
$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{UO}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	—	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
$\text{Di}_2\text{O}_3$	—	$\text{Al}_2\text{O}_3$	—
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	—	$\text{ThO}_2$	—

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1017—1019.

Die in jeder Columne stehenden Oxyde bilden mit Metaphosphorsäure Phosphorsäuresalze, deren Zusammensetzung von der oben stehenden Formel der entsprechenden Säure angegeben wird.

Upsala, Universitäts-Laboratorium.

**195. Richard Anschütz: Ueber die Raoult'sche Methode der Moleculargewichtsbestimmung in ihrer Anwendung zur Entscheidung zwischen Isomerie und Polymerie.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 29. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. von Dechend.)

In der Einleitung zu einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung<sup>1)</sup> von K. Auwers und Victor Meyer: »Weitere Untersuchungen über die Isomerie der Benzildioxime« finden sich einige theilweise gegen mich persönlich gerichtete Bemerkungen, von denen ich eine für zweckmässig halte, genauer zu erörtern.

Zunächst theilt Victor Meyer mit, dass ihm bei seiner Erklärung der Benzildioximisomerie von verschiedenen Seiten Zustimmung zu Theil geworden sei. Dann fährt er weiter fort: »Aber auch an Opposition hat es nicht gefehlt, die sich freilich weniger in wissenschaftlich begründetem Widerspruche als in einem gewissen zähen Widerstreben, das gewonnene Neue anzuerkennen äusserte.« Da ich im nächsten Satz als einer der Träger der Opposition namentlich aufgeführt bin, dem hier der Vorwurf gemacht wird, dass sein Widerspruch wissenschaftlich nicht begründet sei, so will ich im Nachfolgenden zeigen, dass dieser Vorwurf mir gegenüber der Berechtigung entbehrt.

Wenn es sich um die Erklärung der Ursachen der Isomerie zweier oder mehr Substanzen von gleicher procentischer Zusammensetzung handelt, so besteht der erste Theil der Aufgabe des Chemikers darin, wo möglich den Beweis zu liefern, dass die betreffenden Substanzen das gleiche Moleculargewicht haben.

Daran schliesst sich der zweite Theil der Aufgabe: zu ermitteln, wie die isomeren Substanzen constituirt sind. Die Lösung dieses Theiles der Gesamtaufgabe wird bei den organischen Substanzen, um mich im Vorübergehen eines Victor Meyer'schen Ausdrucks

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3510.