

524. Anton Waegner: Ueber die Absorptionsspectren phosphorsäurehaltiger Didymsalzlösungen und über das Didymorthophosphat.

(Eingegangen am 15. August 1903.)

Fügt man zu einer Didymchloridlösung¹⁾ einen Ueberschuss von gewöhnlicher Phosphorsäurelösung ($D = 1.2$) hinzu, so erhält man eine ziemlich beständige, klare Lösung, deren Absorptionsspectrum auffallend von dem Absorptionsspectrum der wässrigen, neutralen Lösung des Chlorides abweicht. In der nachstehenden Tabelle sind die Messungsergebnisse einer vergleichenden, spectrokopischen Untersuchung zweier Didymchloridlösungen gleichen Didymgehaltes (ca. $\frac{n}{8}$), deren eine (Lösung B) ungefähr 80 Vol.-pCt. der erwähnten Phosphorsäurelösung enthielt, verzeichnet.

Lösung A.		Lösung B.	
Neutrale, wässrige $DiCl_3$ -Lösung		Wässrige $DiCl_3$ -Lösung, ca. 80 Vol.-pCt. Phosphorsäurelösung ($D = 1.2$) enthaltend	
Schichtdicke = 10 mm			
Lage der Absorptions-Maxima λ ($\mu\mu$)	Anmerkung	Lage der Absorptions-Maxima λ ($\mu\mu$)	Anmerkung
677.3	schwach	683.4	schwach, undeutlich
588.8	sehr schwach	590.6	sehr schwach
582.8	sehr schwach	586.8	kaum sichtbar
578.3	stark	582.8	stark, scharf
575.3—	sehr stark (ohne Max.)	580.5	stark, scharf
574.3 }		577.6	sehr stark, scharf (Hauptstrei- [fen])
571.5	stark	573.1	ziemlich stark, schmal
531.2	sehr schwach	569.8	schwächer als 573.1, deutlich
525.5	kaum sichtbar	531.5	sehr schwach, undeutlich
521.8	sehr stark	527.3	schwach, scharf
520.2	sehr stark	523.5—	ziemlich stark (ohne Max.)
512.4	schwach, unscharf	520.4 }	
508.7	sehr schwach	511.4	schwach, verwaschen
481.3	ziemlich stark	480.2	ziemlich stark
475.2	schwach	475.6	sehr schwach, undeutlich
468.6	stark	468.9	ziemlich stark
ca. 445.6 }	sehr stark, unscharf begrenzt	ca. 445.8 }	ziemlich stark, Grenzen sehr verschwommen
—442.6 }		—440.5 }	
427.7	sehr stark, schmal und scharf	428.7	stark, unscharf

¹⁾ Die Lösung des Nitrates oder Sulfates zeigt das gleiche Verhalten.

Zur spectrokopischen Untersuchung diente ein grosser Universalspectralapparat (Firma Krüss, Hamburg) mit einfachem Flintprisma. Für die Auswerthung der den Verschiebungen des Beobachtungsfernrohres entsprechenden Mikrometerablesungen in Wellenlängen verwendete ich ausschliesslich die an die Messungen einiger Fraunhofer'scher Linien angeschlossene Interpolationsformel von J. Hartmann¹⁾, welche dem graphischen Verfahren mittels der Wellenlängencurve gegenüber werthvolle Vortheile bietet.

Wie aus der obigen Zusammenstellung ersichtlich ist, erleiden durch den Phosphorsäurezusatz nicht nur die Positionen der Mehrzahl der Absorptionsmaxima merkliche Verschiebungen, sondern es findet auch eine weitgehende Auflösung der den D-Linien benachbarten Bandengruppe im gelben Theile des Spectrums in eine Anzahl schmaler Absorptionsstreifen statt.

Wie schon Marignac²⁾ beobachtete, scheidet eine phosphorsäurehaltige Didymsalzlösung beim Verdünnen mit Wasser oder Erwärmen einen Niederschlag von Didymorthosphat ab. In dichter, leicht filtrirbarer Form wurde diese Verbindung durch einstündiges Einleiten eines kräftigen Wasserdampfstromes in die erwähnte Lösung erhalten. Nach dem Absaugen und Trocknen auf der Thonplatte stellt dieses Phosphat ein zartes, rosastichiges, nach schwachem Glühen fast weisses Pulver dar, an welchem sich unter dem Mikroskop keine krystallinische Beschaffenheit erkennen lässt. In Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, wird es im geglühten Zustande auch von concentrirten Säuren erst nach längerer Einwirkung in der Wärme gelöst. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes bestätigt die Zusammensetzung $\text{DiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

0.1654 g Sbst.: 0.0126 g H_2O . — 0.9572 g Sbst.: 0.0737 g H_2O . —
0.1607 g Sbst.: 1.1533 g $(\text{NH}_3)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$.

$\text{DiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 7.1, P 12.2.
Gef. » 7.6, 7.7, » 11.8³⁾.

Wie fast alle Didymverbindungen zeigt auch dieses Phosphat im reflectirten Lichte ein charakteristisches, durch scharfe, dunkle Streifen ausgezeichnetes, detailreiches Absorptionsspectrum. Dieses Spectrum wird mit besonderer Deutlichkeit erhalten, wenn das Salz vorher

¹⁾ J. Hartmann, Publicationen des astrophysikalischen Observatoriums zu Potsdam No. 42 [1898], 12. Bd., Anhang.

²⁾ Marignac, Arch. sciences phys. nat. Genève 24, 278 [1853]; Ann. chim. phys. [3] 38, 148 [1853].

³⁾ Das verwendete Didymmaterial war cerfrei, enthielt aber merkliche Mengen ungefärbter Erden. Für die vorliegende Untersuchung kommen diese unwesentlichen Verunreinigungen nicht in Betracht, ebenso wenig wie das Verhältniss der Didymcomponenten (Pr und Nd) zu einander. Den Berechnungen wurde ein Atomgewicht von $\text{Di}^{\text{III}} = 142$ zu Grunde gelegt.

schwach geblüht wurde. Für die sichtbaren Absorptionsstreifen bestimmen sich folgende Orte im Spectrum:

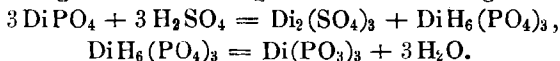
Lage der Absorptionsstreifen λ ($\mu\mu$)	Anmerkung
600.9	sehr schwach
596.5	kaum sichtbar
591.7	ziemlich schwach
584.3	ziemlich stark
580.5	stark, Hauptstreifen
577.7	schwach
575.0	ziemlich stark, etwas breit
571.9	schwach
537.8	sehr schwach, unscharf, breit
531.0	sehr schwach, unscharf, breit
526.9	schwach
524.8	sehr stark, scharf
522.5	sehr stark, scharf

Im blauen Theile lässt die geringe Intensität des Spectrums keine genauen Messungen zu.

Für die bequeme Beobachtung solcher »Reflexionsspectren«¹⁾ genügt eine einfache Versuchsanordnung. Eine geringe Menge (0.05—0.1 g) des als Pulver oder feines Krystallmehl vorliegenden Untersuchungsmateriales wird mit Hilfe zweier grösserer Schraubenquetschhähne zwischen zwei mikroskopische Objectträger gepresst und diese Vorrichtung mittels eines geeigneten Statives in aufrechter Stellung seitlich neben einer intensiven Lichtquelle (Auer-Lampe) aufgestellt. Durch eine grössere Sammellinse wirft man schliesslich ein Bild der beleuchteten Salzoberfläche auf den Spalt des Spectroskopes. In vielen Fällen kann man die Intensität schwacher derartiger Spectren durch leichtes Anfeuchten des Untersuchungsobjectes mit einer geeigneten Flüssigkeit (ich verwendete zumeist frisch destillirtes Anilin) wesentlich erhöhen, wobei allerdings oft feine Details der Spectren verloren gehen. Die kräftigsten und schönsten Reflexionsspectren liefern von allen Absorptionsspectren erzeugenden seltenen Erden die Verbindungen des Neodyms. Diesen schliessen sich dann die Erbium-, Praseodym- und Samarium-Verbindungen an.

¹⁾ In der reichhaltigen, die Chemie der seltenen Erdmetalle betreffenden Literatur finden sich zerstreut vielfache Hinweise auf diese interessante Gattung von Spectren. Diesbezüglich sei auf folgende Abhandlungen verwiesen: Bahr und Bunsen, Ann. d. Chem. 137, 1 [1866]; Crookes, Chem. News 53, 75 [1886]; Humpidge, ibid. 154; Hartley, ibid. 179 und früher schon Journ. Chem. Soc. 41, 210 [1882]; Becquerel, Compt. rend. 105, 1691 [1887]; Ann. chim. phys. [6] 14, 257 [1888]; Haitinger, Monatsh. für Chem. 12, 362 [1891]; Dennis und Chamot, Journ. Am. Chem. Soc. 19, 799 [1897]; Exner, Sitzungsber. Akad. Wien 108, IIa, 1252 [1899]; Urbain, Ann. chim. phys. [7] 19, 221 [1900].

Wird das wasserfreie Didymorthosphat mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, so findet unter bemerkbarer Erwärmung eine theilweise Auflösung statt. Das Absorptionsspectrum der erhaltenen Lösung weicht von jenem der Lösung B (s. o.) kaum ab. Entfernt man den Ueberschuss der Schwefelsäure durch Abrauchen und vorsichtiges, ganz gelindes Glühen des Rückstandes, so hinterbleibt ein Gemenge von Didymsulfat und Didymmetaphosphat. Dieses Endergebniss erklärt sich leicht durch die Annahme der beiden, auch durch den quantitativen Verfolg wahrscheinlich gemachten Reactionsgleichungen:



0.8804 g des Phosphates, mit Schwefelsäure in der geschilderten Weise behandelt, erfuhren eine Gewichtszunahme von 0.2640 g. — 0.5237 g, in gleicher Weise behandelt, eine solche von 0.1642 g.

In Procenten berechnet:

Gewichtszunahme, den beiden obigen Gleichungen zufolge. Ber. 33.7.
Gef. 30.0, 31.4.

Die Uebereinstimmung der experimentell ermittelten Gewichtszunahme bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Didymorthosphat mit der theoretisch geforderten Menge lässt, wie aus den vorstehenden Daten ersichtlich ist, ziemlich viel zu wünschen übrig. Eine ausreichende Erklärung dafür liefert aber die Thatsache, dass die durch die zweite der namhaft gemachten Umsetzungsgleichungen formulirte Reaction erst bei einer Temperatur vollständig verläuft, bei welcher die Zersetzungstemperatur des Didymsulfates¹⁾ schon um ein Beträchtliches überschritten ist²⁾.

Wird der das zurückbleibende Gemenge enthaltende Platintiegel seitlich zum Glühen erhitzt, so tritt mitunter eine theilweise Trennung der Componenten ein, indem das geschmolzene Metaphosphat sich in Form kleiner Tröpfchen, die beim Abkühlen zu einem spröden, rothen Glas erstarren, an den Innenwandungen des Tiegels emporzieht.

Wien, im August 1903.

¹⁾ Nach Bailey (Chem. News 55, 21 [1887]; Journ. Chem. Soc. 51, 676 [1887]) liegt der Zersetzungspunkt des Didymsulfates schon bei 360°.

²⁾ Die von H. Pellet (Ref. Chem. Centralblatt 1901, [II 233]) kürzlich zu analytischen Zwecken empfohlene Behandlung des Magnesiumpyrophosphates mit Schwefelsäure dürfte wohl ein ähnliches Ergebniss liefern. Nach dem vermuthlichen Reactionsschema: $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Mg}(\text{PO}_3)_2 + \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ würde der Glührückstand, das »Pyrosulfophosphat« Pellet's, lediglich ein Gemisch von Magnesiumsulfat und Magnesiummetaphosphat vorstellen. Gestützt wird diese Vermuthung durch den Umstand, dass der von Pellet für die Umrechnung des »Pyrosulfophosphates« auf MgO angegebene Reductionsfactor (0.256) sich vollkommen identisch aus der angeführten Gleichung für das erwähnte Gemenge berechnen lässt.