

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band V. Jahrgang 1875.



München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1875.

In Commission bei G. Franz.

Das Monochlorhydrin liefert bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure neben anderen Produkten eine Monochlorpropionsäure, welche sich in eine Hydroxysäure überführen liess, aus der mit Jodwasserstoff eine Jodpropionsäure von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der β Jodpropionsäure von Beilstein gebildet wird.

Es ist hiernach wohl kein Zweifel, dass die oben angeführte Hydroxysäure mit der Hydracrylsäure von Wislicenus identisch ist und als Aethylenmilchsäure angesehen werden muss.

Herr Erlenmeyer spricht ferner:

„Ueber verschiedene phosphorsaure Salze“.

Vor einem Jahr habe ich die ersten Resultate einer eingehenden Untersuchung der Verbindungen, welche in den sogenannten Superphosphaten vorkommen können, an dieser Stelle mitgetheilt. Seit jener Zeit habe ich diese Arbeit mit meinem Privatassistenten Herrn Otto Heinrich, der ausschliesslich damit beschäftigt ist, ununterbrochen fortgesetzt. Zunächst wurden die phosphorsauren Salze des Manganoxyduls, der Thonerde, des Eisenoxyds und des Eisenoxyduls der Untersuchung unterworfen. Dieselbe ist zwar noch nicht ganz abgeschlossen, aber ich bin genöthigt, die bisher gewonnenen zum Theil noch unvollständigen Resultate zu veröffentlichen, weil Herr Millot¹⁾ eine ähnliche Untersuchung begonnen und bereits eine Mittheilung über phosphorsaure Salze des Eisenoxyds und der Thonerde gemacht hat.

1) Compt. rend. 78. 1184 u. Bull. soc. chim. 22. 242.

Im Hinblick auf die Darstellungsweise der Superphosphate und auf die Eigenschaft derselben, bei längerem Aufbewahren im Gehalt an löslicher Phosphorsäure „zurückzugehen“, war es natürlich unsere erste Aufgabe, die sauren Salze der oben genannten Metalloxyde darzustellen und ihr Verhalten unter dem Einfluss der Luft, des Wassers etc. zu studiren.

1. Manganophosphate.

$Mn_2(PO_4H_2)_4 + 4H_2O$.²⁾ *Saures phosphorsaures Manganoxydul (Monomanganophosphat).*

Durch Auflösen von Schwefelmangan oder kohlen saurem Mangan in überschüssiger Phosphorsäure und Verdampfen der Lösung zur Krystallisation erhalten, stellt es concentrisch gruppirte vierseitige Prismen von rother Farbe dar die bei 100° $4H_2O$ verlieren. An trockner Luft unveränderlich, zerfliesst es in feuchter Luft unter Abscheidung von Krystallen des Dimanganophosphats $Mn_2(PO_4H)_2 + 6H_2O$. Das letztere scheidet sich auch aus, wenn man das saure Salz mit kaltem Wasser behandelt. Giesst man die über den ausgeschiedenen Krystallen stehende Flüssigkeit ab und erhält sie längere Zeit im Kochen so schlägt sich ein rosa farbenes Krystallpulver von der Zusammensetzung: $(Mn_2)_5(PO_4)_4(PO_4H)_4 + 8H_2O$ daraus nieder.

2. Aluminiumphosphate.

$Al_2(PO_4H_2)_6$. *Saure phosphorsaure Thonerde. (Monoaluminiumphosphat).*

Dieses bisher nicht bekannte Salz wird durch Abdampfen einer Lösung von Trialuminiumphosphat in überschüssiger Phosphorsäure auf dem Wasserbad als blendendweisses Krystallmehl erhalten. Die deutlich ausgebildeten

2) Vgl. auch Heintz Pogg. Ann. 74. 449.

mikroskopischen Prismen ziehen sehr begierig Wasser aus der Luft an und zerfliessen zu einem klaren Syrup, aus welchem sich nach längerer Zeit perlmutterglänzende sechsseitige Blättchen abscheiden, von folgender Zusammensetzung:



Das saure Salz löst sich in Wasser ohne Zersetzung, eine concentrirte Lösung kann sogar gekocht werden ohne sich zu trüben, eine verdünnte Lösung scheidet dagegen beim Kochen ein weisses Pulver aus von der Zusammensetzung $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, das sich beim Erkalten um so rascher wieder löst, je verdünnter die ursprüngliche Lösung war. Durch wiederholtes Kochen und Heissfiltriren lässt sich eine verdünnte Lösung des sauren Salzes in das Trialuminiumphosphat und freie Phosphorsäure spalten.

3. Eisenphosphate.

$\overset{\text{VI}}{\text{Fe}_2(\text{PO}_4\text{H}_2)_6}$ saures phosphorsaures Eisenoxyd (*Mono-ferriphosphat*).

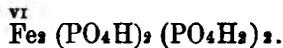
Durch Abdampfen einer Lösung von Eisenoxyd oder Triferriphosphat in überschüssiger Phosphorsäure auf dem Wasserbad erhält man dieses neue Salz als ein aus röthlichen rhombischen Tafeln bestehendes Krystallmehl das aus der Luft rasch Wasser anzieht und unter Abscheidung von rothen Krystallrinden zerfliesst. Auch beim Verdunsten einer Lösung von Triferriphosphat in Phosphorsäure unter der Glocke über Schwefelsäure erhält man solche Krystallrinden von der Zusammensetzung $\overset{\text{VI}}{\text{Fe}_2(\text{PO}_4\text{H})_2(\text{PO}_4\text{H}_2)_3 + 5\text{H}_2\text{O}^3)$. Dieselbe Verbindung bildet sich auch bei der Oxydation des sauren Ferrophosphats an der Luft. Beim Behandeln des sauren Ferriphosphats mit Wasser scheidet

3) Vergl. auch Winkler Repert. Pharm. 38, 197 und Millot. Bull. soc. chim. 22, 243.

sich ein amorphser Niederschlag von Triferriphosphat ans, der beim Kochen mit Wasser in ein sandiges kryptokrySTALLINISCHES Pulver von der Zusammensetzung $\overset{\text{VI}}{\text{Fe}}_2\text{PO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ übergeht.

$\overset{\text{IV}}{\text{Fe}}_2(\text{PO}_4\text{H}_2)_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. *Saures phosphorsaures Eisenoxydul (Monoferriphosphat)*, (entspricht dem Monomanganophosphat). Dieses Salz kann nur dann in vollkommen reinem Zustande erhalten werden, wenn man eine Lösung von Eisen in Phosphorsäure im Wasserstoffstrom bei 100° abdampft.

Vollständig weisses aus rhombischen Kryställchen bestehendes Pulver, das sich sehr rasch an der Luft oxydirt zu dem Ferriphosphat:



Beim Behandeln des sauren Ferrophosphats mit Wasser bildet sich nur eine geringe Ausscheidung von einem blaugrauen Niederschlag. Lässt man die Lösung im Exsiccator verdunsten, so entsteht auf deren Oberfläche eine fast schwarze Decke, die nach und nach in eine weisse krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $(\overset{\text{VI}}{\text{Fe}}_2)_2(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4\text{H})_6$ übergeht. Auch unter der Decke in der Flüssigkeit bildet sich dieselbe Verbindung.

Ich behalte mir das Recht vor, meine Untersuchung über die Superphosphate zu Ende zu führen und werde ausführlichere Mittheilung darüber in Liebigs Annalen folgen lassen.