

Ueber
die Metamerie der Metaphosphate.

Eine zur Erlangung des Grades

eines

Doctors der Chemie

der physiko-mathematischen Facultät der Kaiserlichen
Universität Dorpat

vorgelegte

Abhandlung

von

Gustav Tammann.



N: 1626.

Ordentliche Opponenten:

Prof. Dr. J. Lemberg. — Prof. Dr. Arth. v. Oettingen. — Prof. Dr. C. Schmidt.

Dorpat.

Druck von H. Laakmann's Buch- und Steindruckerei.
1890.

Gedruckt mit Bewilligung der physiko-mathematischen Facultät.
Dorpat, den 23. Mai 1890.

Nr. 94.

Decan: Prof. Dr. K. Weihrauch.

Nachdem Liebig, Wöhler und Faraday die ersten metameren Kohlenstoffverbindungen entdeckt und Berzelius die Metamerie in Polymerie und Isomerie unterscheiden gelehrt, ist die Metamerie speciell der Kohlenstoffverbindungen ein Lieblings-thema der Chemiker geworden. Unter den Kohlenstoffverbindungen hat man beide Arten der Metamerie häufig gefunden; unter den Verbindungen anderer Elemente sind zwar viele Metamerien bekannt, aber nie hat man entscheiden können, welcher Fall der Metamerie vorliegt. Der Umstand, dass diese metameren Stoffe nicht vergasbar sind, hat bis jetzt die Erforschung der metameren Nichtkohlenstoffverbindungen gehindert.

Die in jüngster Zeit von van t'Hoff, M. Planck und besonders von Svante Arrhenius entwickelten Anschauungen über den Zustand der Stoffe in Lösungen ergaben unverhofft rasch den Methoden der Molekulargewichtsbestimmung eine sehr erweiterte Anwendung. Während früher die Bedingung für die Molekulargewichtsbestimmung in der Vergasbarkeit ohne Zersetzung bestand, ist dieselbe heute nur noch auf die Löslichkeit der Stoffe beschränkt. Die letzte

Erweiterung der Methoden auf den festen Zustand steht noch aus. Nach ihrer Auffindung kann eigentlich erst die Lehre von der Metamerie in der anorganischen Chemie in Angriff genommen werden. Doch giebt es einige Fälle der Metamerie anorganischer Verbindungen, deren Bearbeitung jetzt schon auf Grundlage der Gasgesetze für Lösungen möglich ist. Unter diesen sind es besonders die Metaphosphate. Schon zweimal ist für diese Verbindungen die Entscheidung über die ihnen eigenthümliche Metamerie versucht worden. Das eine Mal versuchte ich auf Grundlage der empirischen Gesetze über Dampfspannungen von Lösungen¹⁾ einen Beitrag zur Entscheidung der Frage zu liefern. Da zur Zeit jenes Versuches die heutige Theorie der Lösungen noch nicht existirte, so sind die damals gezogenen Schlüsse nicht bindend. Das andre Mal haben Jawein und Thillot²⁾ die Frage durch Gefrierpunktbestimmungen zu erledigen gesucht. Doch haben die Autoren die Metaphosphate als Nicht-electrolyte behandelt und sind dadurch zu offenbar nicht einwurfsfreien Resultaten gelangt.

Die Gründe, welche man bis jetzt für die von Fleitmann und Henneberg³⁾ gegebenen Formeln der Metaphosphate hat gelten lassen, haben in letzter Zeit noch bedeutend an Beweiskraft verloren. Fleit-

1) Tammann, Memoires de l'Acad. de St. Petersb. VII, 35, Nr. 9, 1887.

2) Jawein und Thillot, Berl. Berich. p. 654, 1889.

3) Fleitmann und Henneberg, Liebigs Ann. 65, p. 304, 1848; Fleitmann, Pogg. Ann. 78, 233 u. 338, 1849.

mann suchte aus der Zusammensetzung der Doppelsalze die Formeln der Componenten zu ergründen. Besonders die Formel $(MPO_3)_2$ der Dimetaphosphate ist auf Grund der Existenz von 5 verschiedenen Doppelsalzen aufgestellt. Allerdings werden die Formeln, dieser Doppelsalze besonders einfach, wenn man dieselben als solche im Sinne Fleitmanns auffasst und z. B. die Formel der Kaliumnatriumdimetaphosphats $KNa(PO_3)_2$ schreibt. Aber schon Fleitmann fand unter den Doppelsalzen auch Abweichungen von seinem Typus. An Stelle eines Salzes der Formel $KO, AmO, 2PO_5$ fand er zwei von den Formeln $3KO, AmO, 4PO_5, 4HO$ und $2KO, 5AmO, 7PO_5$. Für die Formel der Trimetaphosphate führten Fleitmann und Henneberg ähnliche Gründe an: Es giebt ein Natriumbaryumtrimetaphosphat, dessen Zusammensetzung sich am einfachsten durch die Formel $2BaO, NaO, 3PO_5, 8HO$ beschreiben lässt. Ausserdem ergeben sich für einige Hydrate der Trimetaphosphate Formeln, die eine ganze Zahl von Wassermolekulan enthalten, wenn man die fragliche Säure als Trimetaphosphorsäure betrachtet. So hat das Silbersalz die Zusammensetzung $AgO, PO_3 + \frac{2}{3}HO$, die bei 100° getrockneten Baryum- und Natriumsalze die Zusammensetzung $BaO, PO_5 + \frac{4}{3}HO$ und $NaO, PO_5 + \frac{1}{6}HO$.

Aus der Zusammensetzung der Doppelsalze könnte nur dann auf die Formel der Salze geschlossen werden, wenn beide den Wasserstoff vertretenden Metallatome bei der Electrolyse nach verschiedenen Polen wanderten, wenn z. B. im Kaliumnatriumdimetaphosphat

die Ionen Na und $\text{K}(\text{PO}_3)_2$ oder K und $\text{Na}(\text{PO}_3)_2$ wären. Dieser Abweichung müsste auch in chemischer Beziehung eine Abweichung von den normalen Reactionen der Ionen entsprechen. Solche kommen aber bei den Di- und Trimetaphosphaten nicht vor. Stellt man das Kaliumnatriumdimetaphosphat auf zwei verschiedenen Wegen dar, durch Reaction der Lösung von Chlorkalium auf die des Natriumdimetaphosphats, oder durch Fällung der Lösung des Kaliumdimetaphosphats durch Chlornatrium, so erhält man zwei gleich zusammengesetzte Salze. Das erste Präparat enthielt 17.8 % Kalium, das zweite 17.9 % Kalium, der Formel entsprechen 17.7 % Kalium. Die Lösungen beider Präparate sind identisch, ihre molekularen Leitvermögen sind, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich, gleich, und fast gleich der Summe der Leitvermögen von $\text{Na}_2(\text{PO}_3)_2$ und $\text{K}_2(\text{PO}_3)_2$.

	$\text{KNa}(\text{PO}_3)_2$ aus $\text{Na}_2(\text{PO}_3)_2 + \text{KCl}$ $\lambda \cdot 10^8$	$\text{NaK}(\text{PO}_3)_2$ aus $\text{K}_2(\text{PO}_3)_2 + \text{NaCl}$ $\lambda \cdot 10^8$
10	1161	1156
20	1321	1327
40	1489	1494
80	1648	1653
160	1835	1848
320	2003	2015

Es wird später an den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen der Di- und Trimetaphosphate der quantitative Nachweis geführt werden, dass die in Frage kommenden Ionen wirklich die Metallatome einerseits und andererseits die Ionen $(\text{PO}_3)_2$ und $(\text{PO}_3)_3$

sind. Die Doppelsalze Fleitmanns sind daher als Molekülverbindungen zu betrachten und die Formel des Natriumkaliumdimetaphosphats wäre $\text{Na}_2(\text{PO}_3)_2 + \text{K}_2(\text{PO}_3)_2$ zu schreiben. In Lösungen existirt keines der Fleitmann'schen Doppelsalze. Dieselben sind zur Gruppe der Molekülverbindungen zu rechnen. Daher sind die von Fleitmann gegebenen Formeln der Di- und Trimetaphosphate in keiner Weise begründet.

I. Untersuchung der Di- und Trimetaphosphate.

1. Darstellung der Salze.

Die Dimetaphosphate des Natriums, Kaliums und Ammoniums werden durch doppelte Umsetzung der gelösten Alkalisulfide mit dem Kupferdimetaphosphat gewonnen. Zur Reinigung der Salze, besonders um dieselben von geringen Mengen der Pyrophosphate zu trennen, wurden sie zweimal mit Alkohol fractionirt gefällt und nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Die so gereinigten Salze reagirten völlig neutral und enthielten keine Spur von Pyrophosphaten. Davon, dass die untersuchten Di- und Trimetaphosphate wirklich rein waren, habe ich mich noch auf anderem Wege überzeugt. Es ergab die mit Alkohol gefällte Fraction und das in der Lösung verbleibende Salz dieselbe Leitfähigkeit. Zur Identificirung meiner Präparate mit denen von Fleitmann dienen folgende Analysen:

Kaliumdimetaphosphat berechnet 7.07% Wasser, gefunden 7.94%, Fleitmann 7.53%. Natriumdimetaphosphat berechnet 14.99% Wasser, gefunden 15.78%, Fleitmann 15.40%. Das Ammoniumdimetaphosphat krystallisirt wasserfrei. Mit wasserfreiem Natriumpyrophosphat geschmolzen verlor es 26.98% an Gewicht, während der Abgabe von Wasser und Ammoniak ein Verlust von 26.85% entspricht. Das Silberdimetaphosphat wurde durch Fällen einer Silbernitratlösung mit Natriumdimetaphosphat gewonnen. Trotzdem die Lösung des Natriumdimetaphosphat in viel überschüssige Silberlösung gegossen wurde, so enthielt das Silberdimetaphosphat etwa 0,5% Natriumdimetaphosphat. Das lufttrockene, nitratfreie Salz enthält 1.43% Wasser, und das geschmolzene 56.82% Silber, berechnet 57.70% Silber.

Das Natriumtrimetaphosphat wurde aus dem Natriumammoniummetaphosphat durch Erhitzen dieses, bis der Rückstand fast neutral reagirte, hergestellt. Lässt man den wässrigen Auszug der Schmelze krystallisiren, so erhält man nicht, wie Henneberg und Fleitmann angeben, das reine Natriumtrimetaphosphat, sondern sogar die bestausgebildeten Krystalle enthalten noch etwa 1% des Natronsalzes einer anderen Metaphosphorsäure. Von diesem Salz ist das Trimetaphosphat durch fractionirte Fällung mit Alkohol leicht zu trennen.

Zur Darstellung des Kaliumtrimetaphosphats wurde Baryumtrimetaphosphat mit Kaliumsulfat zersetzt und das Filtrat krystallisirt. Das Baryumsalz war frei von Natrium, Chloriden und enthielt 10.94%

Wasser, berechnet 10.80% Wasser; Fleitmann und Henneberg fanden 10.88% Wasser. Das Kaliumtrimetaphosphat krystallisirte wasserfrei und enthielt 33.05% Kalium, berechnet 33.11% Kalium.

Das Silbertrimetaphosphat wurde in derselben Weise wie das Dimetaphosphat gewonnen. Es enthielt ein wenig Natriumsalz. Das lufttrockene Salz ergab 3.31% Wasser, berechnet 3.90% Wasser; Fleitmann und Henneberg fanden 3.17% Wasser, und das geschmolzene Salz ergab 57.24% Silber, berechnet 57.70% Silber.

Das neue Natriummetaphosphat, welches das Trimetaphosphat verunreinigt, konnte isolirt werden, wurde aber nicht näher untersucht. Folgende Angaben zeigen, dass das Salz kein Hexametaphosphat, sondern als Salz einer unbekanntten Säure zu betrachten ist. Fügt man zu 50 gr. Natriumtrimetaphosphat wenig Chlorbarium, so erhält man einen weissen voluminösen Niederschlag des Barytsalzes, welcher leicht vollständig auszuwaschen ist. Das reine Barytsalz giebt nach einer Zersetzung mit Natriumsulfat eine Lösung, die zu einem dicken Syrup eingedampft, nicht krystallisirt. Vom Natriumhexametaphosphat unterscheidet sich dieses Salz durch seine Fällungen mit Metalllösungen in charakteristischer Weise. Mit Silbernitrat geben die Lösungen unseres Salzes einen flockigen weissen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Natronsalzes nicht löst. Mit Chlorcalcium und Mangansulfat giebt das neue Salz flockige Niederschläge, die flockig bleiben und nicht wie die durchs Hexametaphosphat erzeugten zu terpeninartigen Mas-

sen zusammenfließen. Mit Nickel, Kobalt und Zinksulfat giebt es flockige Niederschläge, während diese Salze in den Lösungen des Hexametaphosphats keine Fällungen bewirken.

2. Das Leitvermögen der Di- und Trimetaphosphate.

Dasselbe wurde nach der Methode von Kohlrausch mittelst Telephon und Messbrücke bestimmt. Die durch das Leitvermögen des Wassers (dieses schwankte um 2.7×10^{-10} Ohm) bedingte Correction wurde in der von Arrhenius¹⁾ angegebenen Weise angebracht. In folgenden Tabellen sind die molekularen Leitvermögen, $\lambda \times 10^8$, in Ohm, nicht auf das Molekular-, sondern auf das Aequivalentgewicht der Salze bezogen. Um richtigere Werthe für das Maximum von λ (λ_∞) zu erhalten, wurde aus den letzten λ -Werthen das Mittel genommen. Die Werthe λ_∞ sind mit Hülfe der Temperaturcoefficienten auf 18° C. reducirt und mit den Werthen von Kohlrausch²⁾ für die analogen Chloride und Nitrate verglichen.

Bei vollständiger Dissociation gilt das Gesetz von F. Kohlrausch, nach welchem die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten beider Ionen gleich ist dem Maximum von λ (λ_∞). Da es gleichgültig ist, aus welcher Verbindung die Ionen stammen, so muss die Differenz von λ_∞ für KPO_3 minus λ_∞ für NaPO_3 gleich sein der Differenz von λ_∞ für KCl minus λ_∞ für NaCl .

1) Arrhenius, Bihang Svenska Vet.-Akad. Hadl. 8, Nr. 13, 1884.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26, p. 160, 1885.

Dimetaphosphate.		Chloride.		Trimetaphosphate.	
λ_∞		λ_∞		λ_∞	
NaPO_3	1011	NaCl	1027	KPO_3	1181
KPO_3	1212	KCl	1213	NaPO_3	964
NH_4PO_3	1212	NH_4Cl	1210	KPO_3	1181
KPO_3	1212	KNO_3	1213	AgPO_3	1075
AgPO_3	1074	AgNO_3	1077		
	201		186		217
	0		3		
	138		136		106

	K	Na	Ag
Dimetaphosphate λ_∞	1212	1011	1074
Trimetaphosphate λ_∞	1181	964	1075
	31	47	—1

Es erweist sich, dass die Werthe λ_∞ dem Gesetze von Kohlrausch folgen, dadurch sind die Ionen unserer Salze bestimmt. Alle Metallatome in den Di- und Trimetaphosphaten sind Ionen.

Dimetaphosphate.				
v	NaPO_3 $\lambda \cdot 10^8 t = 20.0$	KPO_3 $\lambda \cdot 10^8 t = 19.6$	NH_4PO_3 $\lambda \cdot 10^8 t = 18.0$	AgPO_3 $\lambda \cdot 10^8 t = 18.6$
5	486	626	573	
10	559	705	651	
20	638	786	734	
40	724	815	817	
80	806	957	872	
160	888	1039	994	
320	956	1123	1064	887
640	1025	1188	1151	998
1280	1050	1228	1251	1062
2560	1071	1286	1204	1098
5120	1061	1256	1194	1106
10240	1037	1259	1200	1060
20480		1218		
	1056	1255	1212	1088

Trimetaphosphate.

ν	NaPO ₃ $\lambda 10^8 t = 19.4$	KPO ₃ $\lambda 10^8 t = 19.4$	ν	AgPO ₃ $\lambda 10^8 t = 19.6$
3.33	538	702		
6.66	612	769	80	860
13.33	674	838	160	942
26.66	737	901	320	1000
53.33	800	969	640	1043
106.66	850	1019	1280	1079
213.33	897	1087	2560	1097
426.66	945	1135	5120	1096
853.33	971	1149	10240	1074
1706.66	992	1194		
3413.33	1002	1223		
6826.66	1000	1234		

} 1089
} 1217
} 1001

3. Temperaturcoefficienten.

Um zu erfahren, ob der Dissociationszustand der Metaphosphate bei 0° C. ein wesentlich anderer ist, als bei 19° C., sind für einige Salze die Temperaturcoefficienten des Leitvermögens bestimmt worden. In folgender Tabelle sind die Leitvermögen, bezogen auf Aequivalente, für die Temperaturen 0° und 19.4° C. angegeben, und aus diesen ist der Temperaturcoefficient $a_{0.7}$ aus der Gleichung $a_{0.7} = \frac{1}{19.4} \left(1 - \frac{\lambda_0}{\lambda_{19.4}}\right)$ berechnet. Aus der geringen Aenderung der Temperaturcoefficienten bei Variation der Concentration ersieht man, dass der Dissociationszustand sich wenig mit der Temperatur ändert.

Dimetaphosphate.

ν	NaPO ₃ $\lambda_{10.4} 10^8$	$\lambda_0 10^8$	$a_{0.7} 10^4$	ν	KPO ₃ $\lambda_{10.4} 10^8$	$\lambda_0 10^8$	$a_{0.7} 10^4$
1.66	374	217	217	1.25	505	310	199
3.33	445	259	216	2.5	561	343	200
6.66	515	300	215	5	626	381	201
13.33	584	341	214	10	697	419	205
26.66	659	385	215	20	769	468	201
53.33		431		40	855	519	202

ν	$\lambda_{10.4} 10^8$	NH ₄ PO ₃ $\lambda_0 10^8$	$a_{0.7} 10^4$
1.25	479	297	181
2.5	539	327	202
5	602	363	205
10	671	402	207
20	750	451	205
40		499	

Trimetaphosphate.

ν	KPO ₃ $\lambda_{10.4} 10^8$	$\lambda_0 10^8$	$a_{0.7} 10^4$	ν	NaPO ₃ $\lambda_{10.4} 10^8$	$\lambda_0 10^8$	$a_{0.7} 10^4$
6.66	759	463	201	3.33	532	316	209
13.33	820	498	202	6.66	599	355	210
26.66	887	535	204	13.33	663	401	203
				26.66	727	431	210
				53.33	791	466	212
				106.66	853		

4. Gefrierpunktserniedrigungen.

Bei geeignetem Verfahren beträgt der Fehler der Gefrierpunktserniedrigungen, wie Arrhenius¹⁾ gezeigt hat, höchstens 0.005° C. Die folgenden Tabellen geben die Concentrationen n_v , bezogen auf Aequivalente im Liter, die Gefrierpunktserniedrigungen $t_0 - t_1$, und die Quotienten $\frac{t_0 - t_1}{m_v}$, wo m_v die in 100 cbc Lösung enthaltene Grammzahl bedeutet.

Dimetaphosphate.

NaPO ₃			KPO ₃			NH ₄ PO ₃		
n _v	t ₀ -t ₁	$\frac{t_0-t_1}{m_v}$	n _v	t ₀ -t ₁	$\frac{t_0-t_1}{m_v}$	n _v	t ₀ -t ₁	$\frac{t_0-t_1}{m_v}$
0.6	0.861	0.141	0.8	1.117	0.118	0.8	1.124	0.145
0.3	0.479	0.156	0.4	0.610	0.129	0.4	0.577	0.149
0.2	0.333	0.164	0.2	0.331	0.142	0.2	0.321	0.165
0.10	0.174	0.171	0.1	0.178	0.150	0.1	0.180	0.186
0.05	0.093	0.182	0.05	0.097	0.164	0.05	0.096	0.198
0.025	0.048	0.188	0.025	0.049	0.166			

Trimetaphosphate.

NaPO ₃			KPO ₃		
n _v	t ₀ -t ₁	$\frac{t_0-t_1}{m_v}$	n _v	t ₀ -t ₁	$\frac{t_0-t_1}{m_v}$
0.3	0.577	0.188	0.6	1.081	0.152
0.15	0.303	0.198	0.3	0.586	0.165
0.075	0.154	0.201	0.15	0.309	0.174
0.0375	0.080	0.209	0.075	0.161	0.182
0.0187	0.044	0.230	0.0375	0.083	0.187
			0.0187	0.049	0.221

Nach Arrhenius²⁾ herrscht zwischen den Activitätscoefficienten (α) und den Gefrierpunktserniedrigungen t_0-t_1 die Beziehung $\frac{t_0-t_1 \times M}{18.9} = 1 + (K-1)\alpha$, wo M das Molekulargewicht und K die Anzahl der Ionen bedeuten. Da oben gefunden wurde, dass alle Metallatome unserer Salze Ionen sind, so ist die Relation $K = r$ gegeben, M ist gleich r mal dem Aequivalentgewicht. Die Gleichung von Arrhenius wird für die Di- und Trimetaphosphate nur dann erfüllt, wenn man die bisher den Salzen ertheilten Formeln vertauscht. Die Formeln der Dimetaphos-

1) Arrhenius, Zeitsch. f. phys. Chem. 2, p. 492, 1888.

2) Arrhenius, Zeitsch. f. phys. Chem. 1, p. 631, 1887.

phate 3 M (PO₃)₃ und die der Trimetaphosphate 2 M (PO₃)₂ schreibt. Die Uebereinstimmung der aus den Gleichungen $i_r = \frac{t_0-t_1 \times M}{18.9}$ und $i_\alpha = 1 + (K-1)\alpha$ (α der Activitätscoefficient) berechneten Werthe i_r und i_λ , die man in folgender Tabelle aus der mit $\frac{i_\lambda}{i_r}$ überschriebenen Colonne ersieht, ist befriedigend.

Dimetaphosphate.

NaPO ₃		3 Na (PO ₃) ₃		
n _v	α	i_r	i_λ	$\frac{i_r}{i_\lambda}$
0.6	0.361	2.29	2.08	1.10
0.3	0.431	2.53	2.29	1.10
0.2	0.466	2.66	2.39	1.11
0.1	0.532	2.77	2.60	1.06
0.05	0.604	2.95	2.81	1.05
0.025	0.679	3.05	3.04	1.00

KPO ₃		3 K (PO ₃) ₃		
n _v	α	i_r	i_λ	$\frac{i_r}{i_\lambda}$
0.8	0.406	2.21	2.22	1.00
0.4	0.456	2.42	2.35	1.03
0.2	0.499	2.66	2.50	1.06
0.1	0.549	2.81	2.65	1.06
0.05	0.613	3.07	2.84	1.08
0.025	0.680	3.11	3.04	1.02

(NH ₄)PO ₃		3 (NH ₄) (PO ₃) ₃		
n _v	α	i_r	i_λ	$\frac{i_r}{i_\lambda}$
0.8	0.406	2.23	2.22	1.00
0.4	0.447	2.30	2.34	0.98
0.2	0.497	2.54	2.49	1.04
0.1	0.550	2.86	2.65	1.08
0.05	0.617	3.05	2.86	1.06

Trimetaphosphate.

NaPO_3	$2\text{Na}(\text{PO}_3)_2$			
	α	$i\tau$	$i\lambda$	$\frac{i\tau}{i\lambda}$
n_D				
0.3	0.536	2.03	2.07	0.98
0.15	0.603	2.14	2.21	0.97
0.075	0.681	2.17	2.36	0.92
0.037	0.732	2.26	2.46	0.92
0.0187	0.791	2.48	2.58	0.96

Trimetaphosphate.

KPO_3	$2\text{K}(\text{PO}_3)_2$			
	α	$i\tau$	$i\lambda$	$\frac{i\tau}{i\lambda}$
n_D				
0.3	0.575	2.06	2.15	0.96
0.15	0.630	2.17	2.26	0.96
0.075	0.687	2.27	2.37	0.96
0.037	0.738	2.33	2.47	0.95
0.0187	0.794	2.76	2.59	1.09

II. Hexametaphosphate.

1. Dem bekannten leichtlöslichen Natriummetaphosphat, dem Salze Graham's, ertheilte Fleitmann¹⁾ die Formel $(\text{NaPO}_3)_6$, weil dasselbe mit Chlorammonium ein Salz von der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_5\text{Na}(\text{PO}_3)_6$ bildet. Das Natriumatom dieses Salzes ist durch Ammonium nicht vertretbar. Ein Befund der in der That beweist, dass im Graham'schen Salze ein Salz der Formel $\text{Na}_5(\text{Na}(\text{PO}_3)_6)$ oder ein diesem polymeres existirt. Die Ionen dieses Salzes wären Na_5 und $(\text{Na}(\text{PO}_3)_6)$.

1) Fleitmann Pogg. Ann. 78 p. 362 1849.

Folgende Versuche werden zeigen, dass das Salz Graham's kein einheitlicher Stoff ist, sondern dass es ein Gemenge aus einem Hexametaphosphat $6\text{Na}(\text{PO}_3)_6$ und zwei anderen, wahrscheinlich ebenfalls Hexametaphosphaten, $5\text{Na}(\text{Na}(\text{PO}_3)_6)$ und $4\text{Na}(\text{Na}_2(\text{PO}_3)_6)$, darstellt. Die Ionen dieser Salze wären 6Na und $(\text{PO}_3)_6$, 5Na und $\text{Na}(\text{PO}_3)_6$ und 4Na und $(\text{Na}(\text{PO}_3)_6)$. Giesst man eine Lösung des Graham'schen Salzes in überschüssige Silbernitratlösung, so theilt sich die Fällung in zwei Stoffe: ein krystallinisches Silbersalz und eine terpeninartige schwere Flüssigkeit. Beide sind mechanisch leicht von einander zu trennen.

Das erste krystallinische Salz zersetzt sich beim Waschen mit Wasser merkbar, doch lässt es sich von den Nitraten vollständig befreien, ohne dass es seine Zusammensetzung wesentlich ändert. Die Analyse ergab 57.71% Silber; berechnet 57.75% Silber; ferner wurden 0.4% Natrium gefunden. Beim Waschen mit Alkohol wird das Salz nicht zersetzt, lässt sich aber nicht so rein darstellen. Nach langem Waschen enthielt es noch 1.0% Natrium, nicht unbedeutende Mengen von Nitraten und 56.5% Silber.

Das zweite terpeninartige Salz ist als ein Gemenge der Salze $\text{Ag}_4\text{Na}_2(\text{PO}_3)_6$ (berech. 45.2% Silber und 4.8% Natrium) und $\text{Ag}_5\text{Na}(\text{PO}_3)_6$ (berech. 51.8% Silber und 2.2% Natrium) zu betrachten. Die Analyse des terpeninartigen Salzes ergab 48.66% Silber und 3.81% Natrium. Behandelt man dieses Salzgemenge, das unter Wasser nicht klebt, zwischen den Fingern aber schlimmer als frisches Fichtenharz

ist, mit Silbernitratlösung, so wird die Flüssigkeit nach mehreren Tagen fest. Die Analyse des festen in Wasser vollkommen unlöslichen Salzes ergab 53.2 % Silber, also mehr als der Formel $\text{Ag}_5\text{Na}(\text{PO}_3)_6$ entspricht.

Das erste Silbersalz giebt, mit Chlornatrium zersetzt, ein sehr leicht lösliches Natriumsalz, welches nicht krystallisirt. Dasselbe ist, wie wir später sehen werden, wahrscheinlich das Salz $6 \text{Na}(\text{PO}_3)_6$. Dieses verhält sich in seinen Reactionen sehr ähnlich dem Salze Grahams. Woraus zu schliessen ist, dass das Salz $6 \text{Na}(\text{PO}_3)_6$ wirklich im Salze Grahams enthalten ist. Die Abweichungen in den Reactionen beider sind wohl der Anwesenheit der Salze $4 \text{Na}(\text{Na}_2(\text{PO}_3)_6)$ und $5 \text{Na}(\text{Na}(\text{PO}_3)_6)$ im Salze Grahams zuzuschreiben.

Das Salz $6 \text{Na}(\text{PO}_3)_6$ giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag, der sich ganz wie der, aus dem das Natronsalz dargestellt wurde, verhält. Beim Schütteln unter Wasser ballt er sich zusammen, beim Kochen fließt er zu einer zähen Masse zusammen. Das Salz $6 \text{Na}(\text{PO}_3)_6$ und das von Graham geben mit Eisen-, Nickel-, Kupfer- und Zinksulfat, mit Kobaltnitrat und Quecksilberchlorid und Lithiumchlorid keine Fällungen. Ganz ähnliche Fällungen, die im Ueberschuss der Natronsalze löslich sind und zu harzigen Flüssigkeiten zusammenfließen, erhält man mit Mangan- und Magnesiumsulfat, mit Urannitrat und Chlorcalcium. Flockige Niederschläge, die weder im Ueberschuss der Natronsalze noch der Fällungsmittel löslich sind, geben Baryumchlorid und Bleiacetat.

Es unterscheiden sich die beiden Salze durch ihr Verhalten zu Silbernitrat, zu Strontiumchlorid; die Fällung durchs Grahamsche Salz ballt sich beim Schütteln zum Klumpen, während die des $6 \text{Na}(\text{PO}_3)_6$ flockig bleibt. Schliesslich ist die Fällung durch Magnesiumsulfat beim Salze Grahams im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslich, während der Niederschlag des anderen Salzes sich leicht in überschüssiger Lösung von Magnesiumsulfat löst.

Die beschriebenen Reactionen des Grahamschen Salzes weichen von dem durch Heinrich Rose¹⁾ beobachteten ein wenig ab. Für die Mengenverhältnisse der verschiedenen das Metaphosphat Grahams bildenden Salze sind die Temperatur und die Geschwindigkeit, mit welcher die Schmelze abkühlt, von Einfluss. Das von mir untersuchte Präparat war auf dem Bunsenbrenner geschmolzen und in eine nicht abgekühlte Platinschale gegossen.

Um den Einfluss der Abkühlungsverhältnisse auf die Zusammensetzung des Grahamschen Salzes zu zeigen, wurde ein Theil (A) des geschmolzenen Salzes in eine mit Wasser gekühlte Platinschale gegossen. Der andere Theil (B) kühlte langsam über der Flamme ab. Lässt man den Abkühlungsprocess nur $\frac{1}{4}$ Stunde lang dauern, so bildet sich kein unlösliches Metaphosphat, die ganze Schmelze erstarrt als Glas. Die Lösungen beider Producte sind nicht identisch, ihre Leitvermögen, bezogen auf ein Aequivalent, differiren um 3 Procent.

1) H. Rose, Pogg. Ann. 76, p. 1, 1849.

A	NaPO ₃	B	NaPO ₃
<i>v</i>	$\lambda 10^8$	<i>v</i>	$\lambda 10^8$
10	188	10	194
20	204	20	210
40	222	40	230

Alle Natriummetaphosphate verwandeln sich beim Schmelzen in das Salz Grahams, die Lösungen dieser verschiedenen glasartigen Schmelzen besitzen bis 20 % verschiedene Leitfähigkeiten. Ob nur die Abkühlungsverhältnisse oder auch die Abstammung der Schmelzen auf ihre Zusammensetzung von Einfluss sind, ist nicht näher untersucht worden.

Die gewöhnliche Metaphosphorsäure, erhalten durch Entwässern und Glühen der Orthophosphorsäure, wird als die dem Salze Grahams entsprechende Säure betrachtet. Auch sie ist ein Gemisch mehrerer verschiedener Metaphosphorsäuren. Neutralisirt man die Metaphosphorsäure mit Natron und bestimmt das Leitvermögen des Salzes, so weicht dieses von dem des Graham'schen Salzes und dem des Natriumhexametaphosphats, $6\text{Na}(\text{PO}_3)_6$, sehr bedeutend ab. Die Unterschiede illustriert die folgende Zusammenstellung der Leitvermögen ($\lambda 10^8$) der Natriumhexametaphosphate für $t = 18,8$, bezogen auf das Aequivalentgewicht (NaPO_3).

Natronsalze

aus Metaphosphorsäure		Salz Grahams		$6\text{Na}(\text{PO}_3)_6$	
<i>v</i>	$\lambda 10^8$	<i>v</i>	$\lambda 10^8$	<i>v</i>	$\lambda 10^8$
1.66	210	1.66	180	1.66	190
3.33	240	3.33	198	3.33	210
6.66	269	6.66	212	6.66	231
13.33	301	13.33	230	13.33	253

Dieser Befund ist zur Kritik einer Arbeit über die Umwandlungsgeschwindigkeiten der Metaphosphorsäure wichtig. Sabatier¹⁾ hat die Umwandlungsgeschwindigkeiten der Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure einer eingehenden Untersuchung unterzogen; alle seine Messungen beziehen sich auf ein unbekanntes Gemenge von unbekanntem Säuren, welches man nur unter bestimmten Verhältnissen in immer derselben Mischung erhalten kann.

2. Für das aus dem Silbersalz dargestellte Natriumphosphat ist, wie folgende Bestimmungen zeigen, die Formel $6\text{Na}(\text{PO}_3)_6$ zu wählen. Das Salz kann in 7 Jonen zerfallen. In jenen Concentrationen aber, auf die sich die Gefrierpunktserniedrigungen beziehen, erreicht der Activitätscoefficient nicht den Werth 0,5; wahrscheinlich zerfällt das Salz in diesen Lösungen nur in 4 Jonen 3Na und $(\text{Na}_3(\text{PO}_3)_6)$. Wird $k=4$ und $M=612$ gesetzt, so ergibt sich zwischen den Werthen von i_r und i_λ eine genügende Uebereinstimmung.

NaPO ₃	i_r	Na ₃ (Na ₃ (PO ₃) ₆)	$\frac{i_r}{i_\lambda}$
<i>n_v</i>		<i>i_λ</i>	
0.6	1.92	2.02	0.95
0.3	2.11	2.23	0.95
0.15	2.18	2.36	0.92
0.075	2.24	2.46	0.91

1) P. Sabatier, Ann. de Chim. et de Phys. VI, 18, p. 409, 1889.

Gefrierpunktserniedrigungen und Activitätscoefficienten:

NaPO_3 n_v	$t_0 - t_1$	$\frac{t_0 - t_1}{m}$	α
0.6	0.355	0.058	0.340
0.3	0.196	0.064	0.413
0.15	0.102	0.066	0.452
0.075	0.052	0.068	0.486

Leitvermögen bezogen auf ein Aequivalent NaPO_3 , $t = 18.8$:

NaPO_3 v	$\lambda \cdot 10^8$
1.66	190
3.33	210
6.66	231
13.3	253
26.7	272
53.3	297
106.7	328
213.3	361
426.7	407
853.3	443
1707	483
3413	520
6827	559

3. Zu den Hexametaphosphaten müssen wohl noch zwei Salze gerechnet werden, denen wahrscheinlich die Formeln $2\text{K}(\text{Na}_4(\text{PO}_3)_6)$ und $2\text{Na}(\text{Na}_4(\text{PO}_3)_6)$ zukommen. Jedes dieser Salze kann, wie wir später sehen werden, nur in 3 Jonen zerfallen. In ihren Eigenschaften sind sich beide Salze sehr ähnlich, ihre Reactionen sind vollkommen gleich. Beide sind als Salze der Säure $2\text{H}(\text{Na}_4(\text{PO}_3)_6)$ zu betrachten. Nach einer Beschreibung der Darstellung dieser Salze werden die Formeln erörtert werden.

 $2\text{K}(\text{Na}_4(\text{PO}_3)_6)$

Fügt man zu schwerlöslichem Kaliummetaphosphat, welches man leicht durch Schmelzen des sauren Kaliumorthophosphats erhält, die aequivalente Menge einer Silbernitratlösung, so verwandelt sich in einigen Stunden das Kaliummetaphosphat in ein Krystallpulver. Dabei tritt Kalium in Lösung und Silber in das Metaphosphat. Nach dem Auswaschen enthielt das von Nitraten freie, lufttrockene Krystallpulver 1.6% Wasser und 38.8% Silber. Das Salz schmilzt bei 300° und erstarrt als klares Glas. Der Formel $\text{K}_2\text{Ag}_4(\text{PO}_3)_6\text{H}_2\text{O}$ entsprechen 1.8% Wasser und 42.2% Silber. Offenbar war der Ueberschuss an Silbernitrat nicht gross genug, um alles Kaliummetaphosphat in's Salz der gegebenen Formel überzuführen. Es bildet sich noch ausserdem ein Salz von der Formel $\text{Ag}_2\text{K}_4(\text{PO}_3)_6$. Mit Chlornatriumlösung setzt sich das Kalium-Silbersalz leicht um, indem sich Chlorsilber und eine sehr zähe Lösung des Kaliumnatriumsalzes bildet. Trotzdem das Kaliumsilbersalz mit einer nicht genügenden Menge von Chlornatrium versetzt war, konnte das Ende der Reaction nicht abgewartet werden, sondern es musste das Salz noch besonders gereinigt werden. Alkohol fällt aus der Lösung eine kautschukartige Masse, die ausgepresst elastisch und dehnbar wie erwärmter Kautschuk, beim Reissen ähnliche Fäden wie dieser gab. Durch zweimalige Lösung und Fällung der Substanz mit Alkohol wurde das Salz chloridfrei. Getrocknet bildet es eine hornartige Masse, die sich beim Uebergiessen mit Wasser unter vorhergehender Quellung

leicht löst. Die 3 % Lösung des Salzes ist dickflüssig wie Glycerin, und wird durch Chlornatrium und Chlorkalium wie ein Colloid gefällt. Mit Chlorkalium bildet sich nicht mehr das ursprüngliche unlösliche Kaliummetaphosphat zurück. Das getrocknete, hornartige Salz enthält etwa 14 % Wasser, schmilzt leicht unter Aufschäumen und giebt bei dunkler Rothgluth einen Fluss. Die klare, glasartige Schmelze enthält 12.23 % Kalium, die Formel $2K(Na_4(PO_3)_6)$ fordert 12.14 % Kalium.

Dasselbe Kaliumnatriumsalz kann man direct aus dem schwerlöslichen Kaliummetaphosphat durch Behandeln desselben mit Chlornatriumlösung erhalten.

Nimmt man auf 1 Aequivalent Kaliummetaphosphat 2 Aequivalente Chlornatrium, so tritt sofort eine Reaction ein; in die Lösung geht Kalium und das Pulver des Kaliummetaphosphats schwillt unter Aufnahme von Natrium. Giesst man die Lösung von dem gallertartigen Ungelösten, presst dieses aus, so löst sich das Salz leicht und vollständig zu einer zähen Flüssigkeit, die auf Zusatz von Salzen oder Alkohol dieselben Fällungen, die das aus dem $K_2Ag_4(PO_3)_6$ erhaltene Salz giebt. Zur Trennung des Salzes von den Chloriden wurde wie oben verfahren. Das bei 70° getrocknete Salz stellt eine hornartige Substanz dar, die 13.36 % Wasser und 13.8 % Kalium enthielt (berechnet $K_2Na_4(PO_3)_6$ 12.1 % Kalium). Das Salz reagirt wie das aus dem Kaliumsilbermetaphosphat dargestellte vollkommen neutral; bei höherer Temperatur wird die Lösung desselben bald sauer.

Lässt man in anderen Verhältnissen Chlornatrium auf Kaliummetaphosphat (3 Aequiv. KPO_3 auf 2 Aequiv. $NaCl$) wirken, so erhält man ein ähnliches Doppelsalz, welches die colloidalen Eigenschaften des vorigen nicht mehr so deutlich zeigt, auch in Alkohol und Salzlösungen viel leichter löslich ist als jenes. Nach wiederholtem Fällen mit Alkohol und Trocknen bei 70° ergab die chloridfreie Masse 9.64 % Wasser und 21.07 % Kalium; $K_4Na_2(PO_3)_6$ berechnet 23.08 % Kalium.

Ein Salz der Formel $NaK_5(PO_3)_6$ existirt nicht. Nachdem mehrere Wochen lang 1 Aequivalent Kaliummetaphosphat auf Chlornatriumlösung (enthaltend $\frac{1}{6}$ Aequiv. $NaCl$) eingewirkt hatte, wurde die elastische Masse von der Lösung getrennt und mit Wasser behandelt. Es löst sich aber nur ein Theil des Salzes, das Ungelöste war unverändertes Kaliummetaphosphat.

$2Na(Na_4(PO_3)_6)$

Trägt man in geschmolzene Metaphosphorsäure Bleioxyd ein, so löst sich dieses unter Lichtentwicklung, indem unter Aufschäumen Wasser entweicht. Lässt man langsam oder rasch die Schmelze erkalten, immer besteht das sich ausscheidende Bleisalz zum grössten Theil aus Bleipyrophosphat.

Die Reaction zwischen Bleioxyd und Metaphosphorsäure geht also unter jenen Verhältnissen anders vor sich als unter folgenden. (Das Bleisalz giebt mit den Lösungen der Sulfide von Kalium, Natrium und Ammonium die entsprechenden Pyrophosphate. Die

Analyse des Natriumsalzes ergab 40.6 % Wasser (berechnet 40.7 % Wasser) und das wasserfreie Salz enthielt 63.9 % P_2O_5 (berechnet 64.0 % P_2O_5).

Entwässert und schmilzt man eine Lösung von Bleioxyd in Orthophosphorsäure ($PbO + 3H_3PO_4$) und sorgt beim Abkühlen der Schmelze für Eintritt der Krystallisation, so erhält man durch Reaction von Natriumsulfid auf die von überschüssiger Metaphosphorsäure befreiten Krystalle den von Fleitmann beschriebenen elastischen Kuchen. Nimmt man einen Ueberschuss von Natriumsulfid, so kann man in der That in der Untersuchung nicht weiter fortfahren. Anderen Falls erhält man aber eine, wenn auch schwer filtrirbare, Lösung eines Natriummetaphosphats, die durch zweimalige Fällung mit Alkohol leicht zu reinigen ist. Die Lösungen dieses Natriummetaphosphats gleichen in allen Stücken den des Kaliumnatriummetaphosphats. Das gereinigte Salz enthält eine Spur Blei und das geschmolzene 69.8 % P_2O_5 (berechnet 69.6 % P_2O_5). Die Darstellung des entsprechenden Kalisalzes wurde unterlassen, weil es sich in Alkohol viel leichter löste als das Natronsalz.

In ihren Reactionen sind beide Salze $2K(Na_4PO_3)_6$ und $2Na(Na_4PO_3)_6$ identisch. Von allen anderen Metaphosphaten unterscheiden sie sich, wie aus folgender Uebersicht hervorgeht, in charakteristischer Weise. Sie geben Niederschläge, die im Ueberschuss der Metaphosphate löslich, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslich sind, Niederschläge, die viel leichter als die des Graham'schen Salzes zusammenfließen. Solche erhält man mit Lösungen von Nickel-,

Zink-, Mangan- und Magnesiumsulfat, Uran-, Kobalt-, und Silbernitrat, Calcium- und Strontiumchlorid. Die Fällung mit Ferrosulfat ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Die Niederschläge mit Bleiacetat, Baryum und Eisenchlorid fließen nicht zusammen und sind im Ueberschuss der Metaphosphate unlöslich. Keine Fällungen geben die Lösungen von Kupfersulfat, Lithium- und Quecksilberchlorid.

Die molekularen Leitvermögen und die Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen von $2K(Na_4PO_3)_6$ und $2Na(Na_4PO_3)_6$ folgen in üblicher Anordnung.

$(NaPO_3)_6$	$2Na(Na_4(PO_3)_6)$		
n_v	$t_0 - t_1$	$\frac{t_0 - t_1}{m}$	α
0.133	0.333	0.041	0.610
0.066	0.180	0.044	0.648
0.033	0.090	0.044	0.752
0.0167	0.041	0.040	0.800

$2K(Na_4(PO_3)_6)$	$2K(Na_4(PO_3)_6)$		
n_v	$t_0 - t_1$	$\frac{t_0 - t_1}{m}$	α
0.0776	0.171	0.034	0.598
0.0338	0.091	0.036	0.632
0.0169	0.045	0.036	0.655

$t = 18.8$		$t = 19.4$	
$2Na(Na_4(PO_3)_6)$	$\lambda 10^8$	$2K(Na_4(PO_3)_6)$	$\lambda 10^8$
v		v	
8	769	10	1020
16	840	20	1087
32	900	40	1130
64	951	80	1170
128	1001	160	1226
256	1060	320	1291

t = 18.8	
2 Na (Na ₄ (PO ₃) ₆)	
v	λ 10 ⁸
512	1118
1024	1164
2048	1206
4096	1252
8192	1281
16384	1258
32768	1247

t = 20.0

2 K (Na ₄ (PO ₃) ₆)	
v	λ 10 ⁸
61.5	1167
123	1224
246	1274
492	1327
984	1376
1948	1428
3936	1509
7872	1603
15744	1733
31488	1712

(NaPO ₃) ₆	2 Na (Na ₄ (PO ₃) ₆)		2 K (Na ₄ (PO ₃) ₆)		
	iτ	iλ	n _v	iτ	iλ
0.133	1.35	2.22	0.078	1.19	2.20
0.066	1.45	2.30	0.034	1.24	2.26
0.033	1.45	2.50	0.017	1.24	2.31
0.0165	1.32	2.60			

Die Werthe $i\tau$ und $i\lambda$ stimmen bei beiden Salzen nicht überein. Entweder ist das Molekulargewicht zu niedrig gewählt, (bei Verdoppelung, respective Verdreifachung erhält man eine gute Uebereinstimmung)

oder, was mindestens ebenso wahrscheinlich ist, es existiren ausser den einfachen Molekülen in den Lösungen noch Polymolekel. Wie dem auch sei, beide Salze zeichnen sich durch ein ganz besonderes electrolytisches Verhalten aus. Von den 6 Natrium-Atomen können nur zwei positive Electricität transportiren und von den 6 Metallatomen des Kalium-natriumsalzes vermögen es nur die beiden Kalium-Atome. Die Differenz zwischen den Maximalwerthen von λ ist bei 19.4° für

2 K (Na ₄ (PO ₃) ₆)	1705
2 Na (Na ₄ (PO ₃) ₆)	1276
	<hr/> 429

Als doppelte Differenz für die Geschwindigkeiten von Kalium und Natrium ergibt sich aus Kohlrausch's Angaben bei 19.4° die Zahl 384, ein um 12% kleinerer Werth als der oben gefundene. Nach Kohlrausch ist die Leitfähigkeit eines Salzes gleich der Summe der Geschwindigkeiten der Ionen. Die Geschwindigkeiten von Kalium und Natrium ergeben sich bei 19.4° zu K = 559 und Na = 365. Damit der Werth λ_{∞} des Salzes nicht kleiner wird als die Summe der Geschwindigkeiten seiner Ionen, darf man nur zwei Natrium- respective zwei Kalium-Ionen annehmen. Die Geschwindigkeit des Ions (Na₄(PO₃)₆) ergibt sich zu 587 aus dem Kalium-natriumsalz und zu 546 aus dem Natriumsalz.

Durch chemische Agentien sind alle Natrium-Atome unter Zerfall des Anions abspaltbar. Kaliummetantimoniat fällt aus beiden Salzen das Natrium. Die Lösungen unserer Salze in überschüssige Silber-

nitratlösung gegossen, geben Silbersalze von besonderem Aussehen. Das aus dem Kaliumnatriumsalz dargestellte Silbersalz enthält lufttrocken, frei von Nitraten 27.7 % Wasser, geschmolzen 57.35 % Silber (berechnet 57.70 % Silber) und 0.5 % Kalium und Natrium. Das wasserreiche lufttrockene Silbersalz kann sich spontan unter Abgabe von grossen Mengen Wasser in eine andere Modification verwandeln.

III. Unlösliche Natriummetaphosphate.

Die unlöslichen Natriummetaphosphate, welche man aus dem Natriumammoniumorthophosphat oder aus dem Hexametaphosphat erhält, sind von Fleitmann mit dem schwerlöslichen Kaliummetaphosphat in Parallele gestellt und alle drei als Monometaphosphate bezeichnet worden. Aber das Verhalten dieser Salze zu den Lösungen von Silbernitrat, den Chloriden des Kaliums und Natriums schliesst die angenommene Identität der Säure in diesen Salzen aus, und zwingt uns allen dreien verschiedene Formeln zu erteilen.

Das unlösliche Metaphosphat aus dem Natriumammoniumorthophosphat, durch Erhitzen desselben erhalten, wandelt sich beim Behandeln mit einem Aequivalent Silbernitrat in ein Pulver rhombischer Säulen um, dabei tritt nur wenig Natrium in Lösung. Das nitratfreie, lufttrockene Salz enthielt 1.04% Wasser, das geschmolzene 8.47 % Silber. Der Formel $(\text{NaPO}_3)_{11}(\text{AgPO}_3)$ würden 8,17 % Silber entsprechen.

Dieses Salz giebt mit Chlorkalium- oder Chlornatriumlösung kein dem $2\text{K}(\text{Na}_4\text{PO}_3)_6$ analoges Salz, sondern das AgPO_3 wird leicht abgespalten, indem sich Chlorsilber bildet und wenig Metaphosphat in Lösung geht. Die Hauptmenge des Salzes bleibt ungelöst zurück.

Ein dem Silbernatriumsalz analoges Kaliumnatriumsalz gewinnt man beim Behandeln des unlöslichen Natriummetaphosphats mit einem Aequivalent Chlorkalium. Das Product, frei von Chloriden, enthielt lufttrocken 2.05 % Wasser und geschmolzen 3.32 % Kalium. Der Formel $(\text{NaPO}_3)_{11}(\text{KPO}_3)$ entsprechen 3.18 % Kalium.

Dem unlöslichen Natriummetaphosphat wäre die Formel $(\text{NaPO}_3)_{12}$ oder ein Multiplum dieser zuzuschreiben. Von 12 Natriumatomen des Salzes ist nur eins reactionsfähig.

Ganz anders verhält sich das Natriummetaphosphat, welches man bei langsamer Abkühlung des Grahamschen Salzes erhält. Das von der Metaphosphorsäure befreite Salz ist wie das vorige löslich in Salpetersäure und Salzsäure, fast gar nicht in Wasser. Mit einer Lösung von Silbersalpeter behandelt wurde ein Pulver von grösseren Krystallen erhalten. Beim Auswaschen wurden diese Krystalle trübe und zerfielen in eine grosse Menge sehr viel kleinerer Krystalle. Dieses Krystallpulver, frei von Nitraten, enthielt lufttrocken 0.3 % Wasser und 1.3 % Silber. Behandelte man die kleinen Krystalle nochmals längere Zeit mit einer Lösung von Silbernitrat, so bildeten sich die grösseren Krystalle zurück, beim

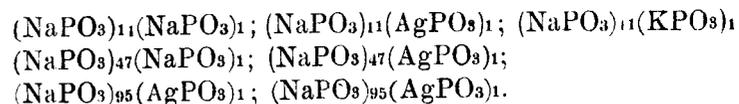
Waschen zerfielen diese wieder. Das lufttrockene, nitratfreie Pulver enthielt 0.2 % Wasser und 1.77 % Silber. Die Zersetzung dieser Salze mit Kalium- und Natriumchlorid ist analog der des eben beschriebenen Salzes. Es existiren offenbar zwei Silbersalze, von denen das beständigere 1 % und das andere 2 % Silber enthalten. Ihnen würden die Formeln $(\text{NaPO}_3)_{95}$ $(\text{AgPO}_3)_1$ und $(\text{NaPO}_3)_{47}$ $(\text{AgPO}_3)_1$ entsprechen.

Mit Chlorkalium ergibt das Natriummetaphosphat ebenfalls ein Krystallpulver, welches 11.9 % Wasser und geschmolzen 17.6 % Kalium enthält. Vom Doppelsalz Fleitmanns, dem Kaliumnatriumdimetaphosphat (Kaliumgehalt 17.7 %) unterscheidet es sich durch seine geringere Löslichkeit in Wasser.

Wir haben im Vorhergehenden eine Anzahl von Lösungen kennen gelernt, die alle gleich zusammengesetzt sind, aber alle von einander abweichende Eigenschaften besitzen. Es konnten Lösungen erhalten werden, in denen folgende Natriummetaphosphate existiren:

- 2 $\text{Na}(\text{PO}_3)_2$ Fleitmann und Henneberg's Trimetaphosphate
 3 $\text{Na}(\text{PO}_3)_3$ Fleitmann's Dimetaphosphate
 6 $\text{Na}(\text{PO}_3)_6$
 2 $\text{Na}(\text{Na}_4(\text{PO}_3)_6)$; 2 $\text{K}(\text{Na}_4(\text{PO}_3)_6)$; 2 $\text{K}(\text{Ag}_4(\text{PO}_3)_6)$
 4 $\text{Na}(\text{Na}_2(\text{PO}_3)_6)$; 4 $\text{Ag}(\text{Na}_2(\text{PO}_3)_6)$
 5 $\text{Na}(\text{Na}(\text{PO}_3)_6)$; 5 $\text{Ag}(\text{Na}(\text{PO}_3)_6)$; 5 $(\text{NH}_4)(\text{Na}(\text{PO}_3)_6)$

Ausserdem giebt es drei unlösliche Natriummetaphosphate:



Die Reihe der Metaphosphate ist nicht viel ärmer als die des Aethylens.

Wie in dieser sowohl Polymerie als auch Isomerie vorkommen, so findet man auch unter den Metaphosphaten beide Arten der Metamerie. Dort wurden zur Erklärung der Isomerie die Struktur- und Stereochemie erfunden. Hier genügen zum Verständniss der Metamerie die Gesetze der Electrolyse.

Thesen.

- I. Die Masse einer Verbindung braucht nicht gleich der Summe der Massen ihrer Componenten zu sein.
 - II. Die Temperatur der Sonne sinkt sprungweise.
 - III. Es giebt zwei Chlormethane.
 - IV. Nur die Valenzen der Jonen sind bestimmbar.
 - V. Die Avidität einer Säure ist verschiedenen Basen gegenüber immer verschieden.
-