Möchte durch diesen Aufsatz dieser oder jener Forscher veranlaßt werden, den Thatsachen, auf welche ich mich berufe, selbst nachzuforschen, und meine Ansichten über die Entstehung jener Verhältnisse, wo es nöthig ist, zu berichtigen!

**XII. Ueber einige Verbindungen der Phosphorsäure,
namentlich der Pyrophosphorsäure;
von W. Baer.**

Bei der Analyse einer Pflanzenasche wurde ich aufmerksam auf das Verhalten der phosphorsauren Kalkerde gegen Essigsäure. Zuweilen löste sie sich darin vollständig auf, zuweilen blieb eine geringe Menge ungelöst. Es schien mir interessant die Ursachen dieses verschiedenen Verhaltens näher zu erforschen und zu diesem Ende stellte ich darüber eine eigene Untersuchung an, deren Resultate ich mir im Folgenden mitzuthellen erlaube.

Zuerst hat Mitscherlich in seiner Arbeit über die Asche der Hefe ¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß die phosphorsaure Kalkerde zuweilen von der Essigsäure vollständig, zuweilen aber nur unvollständig aufgelöst werde. Er hat eine in Essigsäure unlösliche krystallisirte phosphorsaure Kalkerde dargestellt, so wie auch die Bereitungsart derselben angegeben, ohne aber die chemische Zusammensetzung derselben zu ermitteln. Die Constitution der in Essigsäure unlöslichen phosphorsauren Kalkerde kann aber verschieden seyn. Einmal ist die Verbindung der Kalkerde mit der gewöhnlichen Phosphorsäure unter Umständen in Essigsäure schwer löslich, dann aber auch die pyrophosphorsaure Kalkerde. Die Zusammensetzung der ersteren giebt Heintz, ohne auf das mit derselben verbundene Wasser

1) Aus den Ber. d. Berl. Akademie im Jahrb. f. pr. Chemie. Bd. 36. S. 233.

Rücksicht zu nehmen, als $\ddot{P} \text{Ca}^2 \text{an}^1$), wobei er auf meine hierauf näher eingehende Arbeit hinweist.

Thut man zu einer Auflösung von Chlorcalcium eine wässrige Auflösung von gewöhnlich phosphorsaurem Natron, so aber, daß letzteres nicht im Ueberschuß zugesetzt, sondern daß die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit neutral reagirt und nicht alkalisch, so löst dieser sich mit der größten Leichtigkeit beim Zusatz von Essigsäure wieder auf. Verfährt man umgekehrt; läßt man das phosphorsaure Natron vorwalten, so löst sich der hierdurch erhaltene Niederschlag zwar auch in Essigsäure auf, aber nach einiger Zeit schießt daraus die phosphorsaure Kalkerde in Krystallen an, während die erstere Lösung, selbst nach Wochen, noch vollkommen klar war. Es wurde daher eine größere Menge dieses krystallisirten Salzes dargestellt, um es der Analyse unterwerfen zu können. Die Auflösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons wurde stark mit Essigsäure versetzt und dann eine Auflösung von Chlorcalcium hinzugehan. Den hierdurch erhaltenen Niederschlag wusch ich gehörig mit Wasser aus, bis salpetersaures Silberoxyd in der ablaufenden Flüssigkeit kein Chlor mehr anzeigte.

Die auf diese Art dargestellte phosphorsaure Kalkerde ist ein weißes, krystallinisches Salz, welches in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure leicht auflöslich ist. In Essigsäure ist es nicht ganz unlöslich, sondern nur schwerlöslich; ebenso auch in Wasser. Die in demselben enthaltene Phosphorsäure ist die dreibasische, denn löset man dieses Salz in Salpetersäure auf, so giebt die Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, wenn sie allmähig mit Ammoniak neutralisirt wird. Vor dem Löthrohr schmilzt dieses Salz kaum oder nur äußerst schwierig zu einem farblosen Glase. Von Borax wird es aufgelöst zu einem klaren Glase.

Um die chemische Zusammensetzung dieses Salzes zu ermitteln, stellte ich damit folgende Versuche an. Bei $+120^\circ \text{C}$. getrocknet gab es sein Krystallwasser nur sehr allmähig ab,

1) Diese Annal. Bd. 72. S. 132.

daher wurde die Temperatur bis auf 150° C. gesteigert. 0,841 Grm., bei dieser Temperatur getrocknet, verloren beim Glühen noch 0,082 Grm. Wasser. Andere 1,936 Grm., die über Schwefelsäure getrocknet waren, ließen 1,431 Grm. feuerbeständigen Rückstand. Sie verloren also beim Glühen 0,505 Grm. Wasser, was 26,08 pCt. entspricht.

Diese 1,431 Grm. des wasserfreien Salzes wurden, in zwei Theile getheilt, der Analyse unterworfen. Die Auflösung der phosphorsauren Kalkerde in Chlorwasserstoffsäure wurde mit wenig Wasser versetzt und dann die Kalkerde durch Schwefelsäure und Alkohol gefällt. Die Phosphorsäure wurde aus dem Verlust berechnet. Diese beiden Versuche gaben folgende Zahlen:

I. Aus 0,8025 Grm., die gleich 1,0855 Grm. des wasserhaltigen Salzes sind, erhielt ich 0,8565 Grm. schwefelsaure Kalkerde, in denen 0,3527 Grm. Kalkerde enthalten sind, so daß für Phosphorsäure 0,4498 Grm. bleiben.

II. 0,6165 Grm., die 0,834 Grm. des wasserhaltigen Salzes entsprechen, gaben 0,6595 Grm. schwefelsaure Kalkerde, die gleich sind 0,2715 Grm. Kalkerde, so daß für Phosphorsäure 0,345 Grm. übrig bleiben.

Die Rechnung ergibt hieraus:

	Gefunden:		Berechnet:	
	I.	II.		
Kalkerde	32,50	32,55	32,50	2Ca.
Phosphorsäure	41,44	41,37	41,39	⋈P.
Wasser	26,08	26,08	26,11	5H.
	100,00	100,00	100,00	

Dies giebt uns die Formel:

Heintz ¹⁾ war es gelungen eine Verbindung vom Chlorblei mit phosphorsaurem Bleioxyd auf nassem Wege künstlich darzustellen, die dem in der Natur vorkommenden Buntbleierz $\text{Pb Cl} + 3 (\text{Pb}^3 \ddot{\text{P}})$ analog zusammengesetzt ist.

1) Diese Annalen Bd. 72. S. 137.

Dies gab mir die Hoffnung vielleicht eine ähnliche dem Apatit $\text{Ca Cl} + 3 (\text{Ca}^{\text{III}}\text{P})$ analog zusammengesetzte Verbindung erhalten zu können. Zu dem Ende wurde die phosphorsaure Kalkerde so niedergeschlagen, daß einmal Chlorcalcium im Ueberschuß vorhanden war, das andere Mal aber phosphorsaures Natron. Beide Niederschläge wurden so lange mit Wasser ausgewaschen, bis in der abgelaufenen Flüssigkeit sich keine Spur von Chlor mehr zeigte; dann wurden sie in Salpetersäure aufgelöst und auf Chlor geprüft. Durch salpetersaures Silberoxyd entstand jedoch in beiden Fällen keine Trübung.

Meine Versuche hatten also ein ungünstiges Resultat ergeben, aber dessen ungeachtet glaube ich die Hoffnung, eine dem Apatit analoge Verbindung künstlich darstellen zu können, nicht aufgeben zu dürfen, vielmehr in der Natur des Apatits selbst einen Fingerzeig zur Darstellung desselben zu finden. Der Apatit kommt häufig als ein Gemengtheil der vulkanischen Gesteine vor, die durch Einwirkung der Hitze entstanden sind. So wäre es also nicht unwahrscheinlich, daß es mir gelingen möchte, auf trockenem Wege bei Anwendung der Wärme eine dem Apatit analog zusammengesetzte Verbindung künstlich herzustellen, zumal da es bereits geglückt ist andere Gesteine der Art auf diesem Wege zu erhalten. Ob diese Voraussetzung richtig ist, darüber sollen spätere Versuche entscheiden.

Fällt man eine wässrige Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron durch Chlorcalcium, so verschwindet der voluminöse Niederschlag zwar auch auf den Zusatz von Essigsäure, wenn auch bedeutend schwieriger, als bei dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron, aber nach einiger Zeit scheidet sich die pyrophosphorsaure Kalkerde wieder in Krystallen aus der Auflösung ab, wie man denn auch gleich einen krystallinischen Niederschlag aus der essigsaurer Auflösung des pyrophosphorsauren Natrons erhält, wenn man eine Auflösung von Chlorcalcium hinzusetzt. Dieser Niederschlag löst sich noch schwieriger, als der vorige in mehr zugesetzter Essigsäure auf. Ich versuchte, ob die Auf-

löslichkeit der pyrophosphorsauren Kalkerde durch Wärme vermehrt werde, aber es stellte sich vielmehr das Gegentheil heraus. Während in der Kälte die in Essigsäure aufgelöste phosphorsaure Kalkerde sich nur allmählig in Krystallen und nur nach längerer Zeit ausschied, erfolgte es bei Anwendung von Wärme schneller, und in einem größeren Maasse. Diefß führt auch schon Mitscherlich in der oben citirten Abhandlung an ¹⁾).

Es schien mir wünschenswerth, auch die Zusammensetzung der aus der Auflösung in Essigsäure sich in Krystallen abscheidenden pyrophosphorsauren Kalkerde näher zu untersuchen, weshalb ich sie mir auf folgende Art darstellte. Zu einer Auflösung von Chlorcalcium, die stark mit Essigsäure versetzt war, wurde eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron gethan. Der erhaltene Niederschlag wurde hinreichend ausgewaschen.

0,368 Grm. dieses Salzes verloren beim Glühen 0,079 Grm. Wasser = 21,47 pCt. Das wasserfreie Salz wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die Auflösung längere Zeit hindurch erhitzt, damit die Pyrophosphorsäure in die gewöhnliche Modification der Phosphorsäure umgewandelt werde ²⁾. Dann wurde die Kalkerde durch Schwefelsäure und Alkohol gefällt. Aus dem Filtrat wurde der Alkohol

1) Hiernach wäre die Angabe Liebigs, — Geigers Handbuch der Pharmazie Bd. I. S. 815 — daß die Eigenschaft, frisch gefällte phosphorsaure Kalkerde in Menge aufzulösen, nur der Milchsäure, nicht aber der Essigsäure zukäme, zu berichtigen. Wir haben aber oben gesehen, daß frisch gefällte dreibasisch phosphorsaure Kalkerde mit der größten Leichtigkeit von der Essigsäure aufgelöst wird, ohne aus der Auflösung unter den angegebenen Umständen wieder heraus zu krystallisiren. Ist sie bereits getrocknet, so wird sie nur sehr schwierig von der Essigsäure aufgenommen. Aber auch zweibasisch phosphorsaure Kalkerde löst sich in nicht unbeträchtlicher Menge in Essigsäure; krystallisirt sie zum Theil auch wieder heraus, so bleibt doch eine nicht kleine Menge aufgelöst. Filtrirt man die Auflösung von den Krystallen ab, so erhält man durch Oxalsäure einen bedeutenden Niederschlag.

2) Als ich dieses niederschrieb, war die Arbeit von Weber, — diese Ann. Bd. 73. S. 137. — wonach auf diese Weise der Zweck nicht vollständig erreicht wird, noch nicht erschienen.

durch Erwärmen entfernt und hierauf die Phosphorsäure durch Ammoniak und schwefelsaure Magnesia gefällt.

0,269 Grm. des wasserfreien Salzes = 0,368 Grm. des wasserhaltigen gaben mir 0,308 Grm. schwefelsaure Kalkerde = 0,1268 Grm. Kalk = 34,46 pCt., und 0,254 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,161 Grm. Phosphorsäure = 43,75 pCt.

Aus der folgenden Zusammenstellung der Resultate dieser Analyse ergibt sich die Formel $\text{Ca}^2 \ddot{\text{P}} + 4\text{H}$.

	Gefunden:	Berechnet:	
Kalkerde	34,46	34,29	2Ca
Phosphorsäure	43,75	43,67	$\ddot{\text{P}}$
Wasser	21,47	22,04	4H
	<u>99,68.</u>	<u>100,00.</u>	

Eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron wurde mit Chlorcalcium versetzt, so aber, daß ersteres vorwaltete. Den äußeren Eigenschaften nach schien dieser Niederschlag von dem, welchen man erhält, wenn Chlorcalcium vorwaltet, verschieden zu seyn, weshalb die auf beide Arten erhaltenen Niederschläge näher untersucht wurden.

Der aus einer Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron bei Ueberschuß von Chlorcalcium erhaltene Niederschlag ist nicht krystallinisch. Er löst sich in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure auf, in Wasser aber und pyrophosphorsaurem Natron ist er unlöslich, nicht aber in Essigsäure, die selbst den getrockneten Niederschlag nicht unbedeutend auflöst.

Das Salz verlor über Schwefelsäure zu viel an Gewicht, als daß dieser Verlust nur hätte hygroskopisches Wasser seyn können, daher wurde es bei $+120^\circ \text{C}$. getrocknet, wobei 1,8125 Grm. des Salzes 0,2685 Grm. Wasser verloren, was 14,81 pCt. ausmacht. Andere 0,561 Grm., die nicht getrocknet waren, erlitten beim Glühen einen Gewichtsverlust von 0,128 Grm., dieß giebt als Resultat 22,82 pCt. Wasser.

Bei der Analyse dieses Salzes wurde auf folgende Art verfahren. Das Salz wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, die Auflösung mit etwas Wasser verdünnt, bei gelinder Wärme bis fast zur Trockne eingedampft, um die Pyrophosphorsäure in die gewöhnliche umzuwandeln. Nachdem von Neuem etwas Wasser zugesetzt war, wurde die phosphorsaure Kalkerde durch Ammoniak gefällt und der Niederschlag in Essigsäure aufgelöst. Aber nicht immer gelingt es, die Pyrophosphorsäure vollständig in die gewöhnliche Phosphorsäure umzuwandeln, wenn das Erwärmen nicht lange genug fortgesetzt wird; es löst sich dann nicht alle durch Ammoniak gefällte phosphorsaure Kalkerde in Essigsäure. Um dies zu vermeiden, muß man die salzsaure Auflösung, bevor man Ammoniak hinzusetzt, sehr lange erhitzen. Sollte sich aber dessen ungeachtet der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag nicht vollständig in Essigsäure auflösen, so ist das Ungelöste abzufiltriren, gehörig auszuwaschen und nach dem Trocknen zu glühen. Diese Verbindung hat sich als aus Ca^2P bestehend erwiesen und nach dieser Formel ist sie auch in Rechnung zu bringen. Bei den beiden folgenden Analysen war es mir vollkommen gelungen, diesen Uebelstand zu beseitigen.

Die Kalkerde wurde darauf durch Oxalsäure gefällt und die oxalsäure Kalkerde auf die bekannte Art in kohlensäure Kalkerde verwandelt. Die Phosphorsäure wurde dann, nach Zusatz von Ammoniak, durch schwefelsäure Talkerde gefällt, der Niederschlag hinreichend mit ammoniakhaltigem Wasser ausgesüßt, nach dem Trocknen geglüht und gewogen.

Zu der Analyse wurden die obigen 1,8125 Grm. verwendet, die bei $+120^\circ \text{C.}$ getrocknet nur noch 1,544 Grm. betrug. Diese Menge wurde in zwei Theile getheilt.

I. In 0,806 Grm., die 0,946 Grm. des nicht getrockneten Salzes entsprechen, fand ich 0,568 Grm. kohlensaurer Kalk, in denen 0,318 Grm. Kalkerde enthalten sind und 0,6505 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,412 Grm.

Phosphorsäure entsprechen; so daß für Wasser noch 0,076 Grm. bleiben.

II. Die andern 0,733 Grm., die gleich sind 0,8605 Grm. des nicht getrockneten Salzes, gaben mir 0,515 Grm. kohlen-sauren Kalk — hierin sind also 0,2884 Grm. Kalkerde — und 0,589 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, welche 0,373 Grm. Phosphorsäure liefern, so daß für Wasser noch 0,0716 Grm. bleiben.

Hieraus folgt für 100 Theile des Salzes folgende Zusammensetzung:

	Gefunden:			Berechnet:
	I.	II.	III.	
Kalkerde	33,62	33,52		34,29 2Ca
Phosphorsäure	43,56	43,35		43,67 $\ddot{P}$
Wasser	22,83	23,13	22,82	22,04 4H
	100,00	100,00		100,00.

Die Bestimmungen des Wassers sind nicht so genau ausgefallen, wie man es fordern kann. Diese Differenz läßt sich aber aus Folgendem erklären: einmal konnte das hygroskopische Wasser durch Trocknen über Schwefelsäure, wie wir gesehen haben, nicht entfernt werden, ohne daß zugleich chemisch gebundenes Wasser verloren ging, und das Salz mußte also lufttrocken zu den Analysen angewendet werden. Dann aber war in dem Salze eine Spur einer organischen Substanz enthalten, denn beim Glühen schwärzte sich dasselbe. Aus beiden Gründen mußte die Wasserbestimmung etwas zu hoch ausfallen und dieß übte natürlicher Weise wieder einen Einfluß auf die Bestimmung der Kalkerde und der Phosphorsäure aus.

Beim Filtriren einer größeren Menge des Niederschla- ges, der aus einer Lösung des pyrophosphorsauren Natrons bei Ueberschuß desselben durch Chlorcalcium erhalten war, war während der Nacht eine bedeutende Veränderung vor- gegangen. Während am Abend vorher das Filtrum ganz voll war von einem voluminösen Niederschlag, fand ich

am folgenden Morgen nur eine geringe Menge eines krystallinischen Niederschlages auf demselben. Die durchgelaufene Flüssigkeit, aus der sich auch wenige Krystalle niedergeschlagen hatten, reagirte noch alkalisch, während die Flüssigkeit, welche noch über einem Theil des nicht filtrirten Niederschlages stand, mit dem eben dieselbe Veränderung vorgegangen war, die alkalische Reaction verloren hatte und statt dessen neutral reagirte. Hierzu that ich nun den Niederschlag vom Filtrum, so wie die bereits durchgelaufene Flüssigkeit und setzte von Neuem eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron hinzu, so daß die Reaction wieder alkalisch war. Nach einiger Zeit verschwand die alkalische Reaction nochmals, und es mußte der Zusatz des pyrophosphorsauren Natrons mehrmals wiederholt werden, bis dieselbe beständig blieb.

In diese Verbindung mußte nothwendiger Weise Natron mit eingegangen seyn. Um dieß experimentell darzuthun, wurde ein qualitativer Versuch angestellt. Nachdem die Kalkerde auf oben angegebene Weise durch Oxalsäure entfernt war, wurde die Phosphorsäure durch salpetersaures Bleioxyd mit der nach den Versuchen von Heintz¹⁾ nöthigen Vorsicht niedergeschlagen, und das überschüssig zugesetzte Bleioxyd durch Ammoniak und kohlenaures Ammoniak entfernt. Die nun filtrirte Flüssigkeit gab beim Abdampfen einen ziemlich bedeutenden Rückstand, der vor dem Löthrohr die Reaction des Natrons deutlich angab.

Diese Verbindung ist krystallinisch, löst sich leicht in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure. In Wasser und in einer Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron ist sie unlöslich, nicht aber in Essigsäure. Dieses Salz verlor über Schwefelsäure kein Wasser. Aus drei Versuchen ergab sich als Mittel ein Wassergehalt von 21,87 pCt., denn 2,7515 Grm. verloren beim Glühen 0,601 Grm. = 21,84 pCt., 0,543 Grm. verloren 0,1185 Grm. = 21,82 pCt. und 0,688 Grm. verloren 0,151 Grm. = 21,95 pCt.

Durch

1) Diese Annal. Bd. 72. S. 171.

Durch die Analyse wurden die Kalkerde und die Phosphorsäure auf die oben angegebene Weise bestimmt und dann das Natron aus dem Verlust berechnet.

In 0,543 Grm. des wasserhaltigen Salzes, das durch Glühen 0,1185 Grm. Wasser verloren hatte, wurden gefunden: 0,1775 Grm. kohlensaure Kalkerde, in denen 0,099 Grm. Kalkerde enthalten sind, und 0,3605 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,2285 Grm. Phosphorsäure entsprechen; so dafs für Natron 0,097 Grm. bleiben.

Daraus läfst sich durch Rechnung folgende Zusammensetzung in 100 ableiten:

	Gefunden:	Berechnet:	Sauerstoffgehalt:	
Kalkerde	18,23	16,84	Ca	5,21
Natron	17,87	18,63	Na	4,62
Phosphorsäure	42,08	42,89	P	24,08
Wasser	21,82	21,64	4H	19,04
	100,00	100,00		

Auch hier genügen die für Kalkerde und Natron erhaltenen Resultate den strengen Anforderungen nicht. Für diese Abweichung der Resultate der Versuche von denen der Rechnung läfst sich wohl folgender Grund anführen. Bei der Umwandlung des Niederschlages in einen krystallinischen legen sich Krystalle um einzelne Theile desselben an, und verhindern so den Zutritt des phosphorsauren Natrons zu diesen oder erschweren ihn wenigstens. Damit die phosphorsaure Kalkerde ganz in diese Verbindung übergehe, ist wohl längere Zeit der Einwirkung des überschüssigen pyrophosphorsauren Natrons erforderlich; das Bleiben der alkalischen Reaction genügt nicht als Kriterium für die vollständige Umwandlung des phosphorsauren Kalkes in das Doppelsalz. Aus dem oben Gesagten ist es leicht erklärlich, dafs die Menge des Kalkes ein wenig zu hoch und die des Natrons dafür geringer ausgefallen ist. Auch suchte ich die Menge des Natrons direkt zu bestimmen. Hierbei verfuhr ich, wie es beim qualitativen Versuche angegeben ist. Da ich durch ein Versehen nicht

erst die das Natron und kohlensaure Ammoniak enthaltende Flüssigkeit zur Trockne eindampfte, und das Ammoniak fortschaffte, sondern diese sogleich mit Schwefelsäure versetzte, und nun erst eindampfte, so war bei der Austreibung des schwefelsauren Ammoniaks ein Verlust nicht zu vermeiden. Ich erhielt hier nur 16,37 pCt. Natron.

Obgleich sich nach dem oben Gesagten die Differenzen in dieser Analyse leicht erklären lassen, so glaubte ich doch mich damit nicht begnügen zu können, sondern es auch durch einen Versuch zeigen zu müssen, daß dem so sey. Daher wurde diese Verbindung von Neuem dargestellt, aber auf eine etwas veränderte Weise. In eine kochende Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron wurde nach und nach unter stetem Umrühren eine Auflösung von Chlorcalcium geträpelt. Pyrophosphorsaures Natron war also stets in großem Ueberschuß vorhanden, so daß sich nur das Doppelsalz bilden konnte, ohne daß es einer langen Einwirkung bedurft hätte. Der krystallinische Niederschlag wurde heiß abfiltrirt und gehörig ausgewaschen.

1,212 Grm. verloren durch Glühen 0,2725 Grm. Wasser = 22,485 pCt.

I. 0,581 Grm. des wasserfreien Salzes = 0,7495 Grm. des wasserhaltigen gaben 0,226 Grm. kohlensauren Kalk = 0,1265 Grm. Kalk = 16,88 pCt.

II. In 0,320 Grm. des wasserfreien Salzes, die 0,4125 Grm. des wasserhaltigen Salzes gleich sind, fand ich 0,126 Grm. kohlensauren Kalk = 0,0705 Grm. Kalk = 17,09 pCt.; ferner erhielt ich 0,2755 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,1753 Grm. Phosphorsäure = 42,49 pCt., so daß für Natron 17,935 pCt. bleiben. Der besseren Uebersicht wegen stelle ich die Resultate dieser beiden Analysen noch einmal zusammen:

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
Kalkerde	16,88	17,09	16,84 Ca
Natron		17,935	18,63 Na
Phosphorsäure		42,49	42,89 $\ddot{\text{P}}$
Wasser		22,485	21,64 4H
		100,00	100,00

Jetzt, wo die Ergebnisse der Analyse vor uns liegen, läßt sich das Verschwinden der alkalischen Reaction der Flüssigkeit beim Darstellen dieses Salzes sehr leicht erklären. Zuerst wird ein Atom $\ddot{\text{P}} \text{Na}^2$ durch zwei Atome Ca Cl zersetzt; es bilden sich ein Atom $\text{Ca}^2 \ddot{\text{P}}$ und zwei Atome Na Cl , daher die neutrale Reaction. Wird nun von Neuem pyrophosphorsaures Natron hinzugesetzt, so verbindet sich einfach ein Atom des letzteren mit einem Atom des in der Flüssigkeit vorhandenen pyrophosphorsauren Kalkes, und so lange nicht pyrophosphorsaures Natron in hinreichender Menge zugesetzt ist, wird, weil diese Verbindung von pyrophosphorsaurem Natron in Wasser nicht löslich ist, die alkalische Reaction immer wieder verschwinden.

Bis hierher war diese Arbeit nicht allein vollendet, sondern auch schon niedergeschrieben, als mir die Abhandlung von J. Persoz über pyrophosphorsaure Doppelsalze ¹⁾ zu Gesicht kam. Durch diese wurde ich veranlaßt, weitere Versuche zur Vervollständigung der vorstehenden Arbeit anzustellen.

Persoz hatte sich die Aufgabe gestellt, in pyrophosphorsaurem Natron auflösliche Doppelsalze darzustellen und die Niederschläge von Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia und Silber ganz unbeachtet gelassen, indem er wohl glaubte, daß diese Niederschläge keine Doppelsalze seyen. Da ich nun aber im Laufe meiner früheren Untersuchungen ein unlösliches Doppelsalz von pyrophosphorsaurem Kalk und pyrophosphorsaurem Natron erhalten hatte, so war wohl nichts gerechtfertigter, als anzunehmen, daß die Niederschläge, welche durch Baryt, Strontian, Silber und eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron hervorgebracht werden, und die Persoz nicht untersucht hat, ähnliche Verbindungen seyen.

Um dieß darzuthun, stellte ich mir diese Niederschläge auf folgende Art her. In eine kochende Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron wurde unter stetem Umrühren

1) Annal. der Chemie und Pharmazie Bd. 65. S. 163.

eine Auflösung von Chlorbaryum oder salpetersaurem Strontian oder schwefelsaurer Magnesia gebracht, so aber, daß die darüber stehende Flüssigkeit noch stark alkalisch reagirte. Die erhaltenen Niederschläge waren nicht krystallinisch. Sie wurden abfiltrirt und hinreichend ausgewaschen. Hierbei zeigte sich aber der Uebelstand, daß, nachdem die Auflösung des phosphorsauren Natrons abfiltrirt war und der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen wurde, das Wasser anfangs trübe durchlief, so lange bis das pyrophosphorsaure Natron ausgewaschen war. Diefes zeigt an, daß der Niederschlag wohl in einer Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron, aber nicht in Wasser unlöslich oder unzersetzbar ist. Wenngleich diese Trübung mit der Zeit aufhörte, wenn die durchgelaufene pyrophosphorsaures Natron enthaltende Flüssigkeit entfernt worden war, so enthielt das Waschwasser doch immer noch Phosphorsäure, und es war demnach vorauszusehen, daß keine bestimmte, nach einfachen Formeln zusammengesetzte, Verbindung hergestellt werden könne, wenn sie auch anfangs bestanden haben mag. Diese Voraussetzung wurde, wie wir später sehen werden, durch die Analysen vollkommen bestätigt.

Da ein ähnliches Verhalten bei der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia vorkommt, so lag es nahe, auch hier, wie beim Auswaschen dieses Salzes, ammoniakhaltiges Wasser zum Auswaschen anzuwenden, um zu versuchen, ob dadurch diesem Uebelstande abgeholfen werden könnte. Dieser Versuch gelang nicht; die Trübung war viel bedeutender, als wenn bloßes Wasser angewendet wurde. Alkohol konnte auch nicht zum Auswaschen benutzt werden, denn dadurch würde das zu entfernende pyrophosphorsaure Natron niedergeschlagen und das Salz verunreinigt worden seyn.

Sämmtliche Niederschläge zeigten vor dem Löthrohre die Reaction des Natrons an.

Das Barytsalz.

Der Niederschlag ist weiß, nicht krystallinisch. In pyrophosphorsaurem Natron ist er völlig unlöslich, nicht aber

in Wasser. Er löst sich leicht in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure.

Es ist bekannt, daß die Pyrophosphorsäure als solche in den Verbindungen nicht bestimmt werden kann, sondern, daß sie erst in die gewöhnliche Modification der Phosphorsäure übergeführt werden muß. Weber hat in seiner oben bereits citirten Abhandlung gezeigt, daß das längere Erwärmen einer Auflösung eines pyrophosphorsauren Salzes mit einer Säure nicht hinreichend ist, um alle Pyrophosphorsäure in die gewöhnliche Modification der Phosphorsäure umzuwandeln. Am vollständigsten gelingt dies durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron. Hier erhält man die genauesten Resultate, leider aber nicht bei allen Verbindungen. So werden z. B. die pyrophosphorsauren Salze der alkalischen Erden nur theilweise dadurch zerlegt, nicht alle Phosphorsäure wird ihnen dadurch entzogen.

Die Salze, deren Analysen ich in dem Folgenden mittheilen will, durfte ich schon deswegen nicht auf diese Weise behandeln, weil sie Natron enthielten, dessen Menge auch bestimmt werden sollte. Ich verfuhr daher auf folgende Weise. Das Barytsalz wurde mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, welche bald darauf mit Wasser verdünnt wurde, die schwefelsaure Baryterde wurde abfiltrirt und hinlänglich ausgewaschen. Darauf wurde die Phosphorsäure durch salpetersaures Bleioxyd niedergeschlagen, nachdem vorher das Filtrat mit Ammoniak übersättigt, hierauf wieder mit Essigsäure angesäuert und dann mit einigen Tropfen einer Salmiakaullösung versetzt worden war. Das überschüssig zugesetzte Blei wurde durch mit Ammoniak versetztes kohlensaures Ammoniak entfernt. Nun erst wurde filtrirt, der Niederschlag in Salpetersäure aufgelöst, das aufgelöste Blei durch Schwefelsäure und Alkohol gefällt und dann filtrirt. Der in dem Filtrat enthaltene Alkohol und die Salpetersäure wurden durch vorsichtiges Abdampfen entfernt, dann die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron übersättigt, zur Trockne eingedampft und der Rückstand geschmolzen. Dieser wurde nun in Wasser aufgelöst und die Phosphorsäure durch Ammoniak und schwefelsaure Magnesia gefällt.

1,588 Grm. dieses Salzes verloren beim Glühen 0,113 Grm. Wasser = 7,12 pCt. Das geglühte Salz wurde zu zwei Analysen verwendet.

I. 0,866 Grm. desselben, die 0,932 Grm. des wasserhaltigen Salzes entsprechen, lieferten mir 0,816 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,5356 Grm. oder 57,47 pCt. Baryt; ferner 0,465 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,2947 Grm. oder 31,62 pCt. Phosphorsäure und 0,074 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0323 Grm. oder 3,47 pCt. Natron.

II. 0,595 Grm. des wasserfreien Salzes = 0,6405 Grm. des wasserhaltigen gaben mir 0,562 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,3688 Grm. oder 57,58 pCt. Baryt; ferner 0,316 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,2003 Grm. oder 31,27 pCt. Phosphorsäure und 0,053 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0231 Grm. oder 3,61 pCt. Natron.

Stellen wir die Resultate dieser beiden Analysen zusammen, so finden wir das Barytsalz zusammengesetzt in 100 aus:

	I.	II.	Mittlerer Sauerstoffgehalt.
Baryt	57,47	57,58	6,03
Natron	3,47	3,61	0,91
Phosphorsäure	31,62	31,27	17,63
Wasser	7,12	7,12	6,33
	99,68	99,58	

Der Sauerstoffgehalt der Basen verhält sich hier zu dem der Säure annähernd wie 2 : 5, der des Natrons zu dem des Baryts wie 1 : 6 und der des Wassers zu dem des Baryts wie 1 : 1. Hiernach würde sich folgende sehr complirte Formel dieses Salzes ergeben: $6(\text{Ba}^2 \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}}) + \text{Na}^2 \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}} + 6\text{H}$.

Das Strontiansalz

ist nicht krystallinisch, ein weißes Pulver, löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure. In Wasser ist es etwas löslich, aber nicht in pyrophosphorsaurem Natron.

Die Analyse wurde in derselben Weise ausgeführt, wie beim Barytsalz, nur dafs hier, da die schwefelsaure

Strontianerde etwas in Wasser löslich ist, beim Fällen derselben Alkohol angewendet wurde, der darauf durch Erwärmen aus dem Filtrat entfernt wurde.

I. 1,802 Grm. verloren beim Glühen 0,287 Grm. oder 15,93 pCt. Wasser.

II. 1,101 Grm. verloren dabei 0,177 Grm. oder 16,08 pCt. Wasser.

III. 1,2725 Grm. verloren 0,195 Grm. oder 15,32 pCt. Wasser, woraus sich ein Mittel von 15,78 pCt. ergibt.

I. 1,143 Grm. des geglühten Salzes = 1,3573 Grm. des wasserhaltigen, lieferten mir 1,093 Grm. schwefelsaure Strontianerde = 0,616 Grm. oder 45,38 pCt. Strontian.

II. 0,354 Grm. des wasserfreien Salzes, 0,4203 Grm. des wasserhaltigen entsprechend, gaben 0,336 Grm. schwefelsaure Strontianerde = 0,1893 Grm. oder 45,04 pCt. Strontian; ferner 0,242 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,1533 Grm. oder 36,47 pCt. Phosphorsäure entsprechen, und 0,029 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0126 Grm. oder 2,99 pCt. Natron.

III. 0,662 Grm. des geglühten Salzes = 0,786 Grm. des wasserhaltigen lieferten mir 0,630 Grm. schwefelsaure Strontianerde = 0,355 Grm. oder 45,17 pCt. Strontian; ferner 0,444 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,2813 Grm. oder 35,80 pCt. Phosphorsäure entsprechen und 0,043 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0188 Grm. oder 2,39 pCt. Natron.

IV. In 0,411 Grm. des geglühten Salzes, die 0,488 Grm. des wasserhaltigen entsprechen, fand ich 0,389 Grm. schwefelsaure Strontianerde = 0,2192 Grm. oder 44,92 pCt. Strontian; ferner 0,279 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,1767 Grm. oder 36,23 pCt. Phosphorsäure entsprechen, so daß für Natron 3,53 pCt. bleiben.

Stellen wir die Resultate dieser Analysen zusammen, so finden wir dieses Salz in 100 zusammengesetzt aus

	I.	II.	III.	IV.	Mittlerer Sauer- stoffgehalt.
Strontianerde	45,38	45,04	45,17	44,92	6,99
Natron		2,99	2,39	3,53	0,77
Phosphorsäure		36,47	35,80	36,23	20,29
Wasser		15,93	16,08	15,32	14,03
		100,43	99,44	100,00	

Die Formel dieses Salzes würde, wie die des vorigen, eine sehr complicirte Form annehmen, nämlich $9P Sr^2 + P Na^2 + 18H$. Es ist deshalb wohl kaum zu bezweifeln, daß es nicht eine reine Verbindung, sondern ein Gemenge ist.

Das Magnesiasalz.

Setzt man schwefelsaure Magnesia zu einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natron, so entsteht anfänglich kein Niederschlag. Führt man aber mit Zusatz desselben fort, so bildet sich endlich ein Niederschlag, obgleich die darüber stehende Flüssigkeit noch bedeutend alkalisch reagirt, mithin noch freies pyrophosphorsaures Natron vorhanden ist. Diesen Niederschlag zog ich mit in meine Untersuchungen hinein, so daß ich das Verhalten aller einzelnen Glieder der ganzen Gruppe der alkalischen Erden gegen pyrophosphorsaures Natron untersucht habe. Der Niederschlag ist amorph, hat ein dem Thonerdehydrat ähnliches Ansehen, verhält sich auch wie dieses beim Trocknen, ist in Wasser ein wenig löslich, leicht aber in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, ebenso in pyrophosphorsaurem Natron. Vor dem Löthrohr gab sich die Natronreaction sehr deutlich zu erkennen.

Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, welche pyrophosphorsaures Magnesianatron aufgelöst enthält, trübt sich nach kurzer Zeit. Nach mehreren Wochen gesteht die Auflösung, so daß sie das Ansehen von gelatinirter Kieselsäure hat. Aus dieser Auflösung kann man die Magnesia nicht unmittelbar durch Ammoniak fällen. Sie wird erst darin nachgewiesen, wenn die in derselben enthaltene Pyrophosphorsäure durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure theil-

weise in die gewöhnliche Modification der Phosphorsäure verwandelt worden ist. Auch Persoz hat gefunden ¹⁾, daß einer Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron die Eigenschaft, in ihr aufgelöste Oxyde zu maskiren, in einem bedeutenden Grade zukomme.

I. 0,845 Grm. verloren bei + 110° C. getrocknet 0,102 Grm. Wasser = 12,07 pCt.; beim Glühen noch 0,215 Grm. = 13,61 pCt.; im Ganzen also 25,68 pCt. Wasser.

II. 0,6345 Grm. verloren beim Glühen 0,161 Grm. oder 25,37 pCt. Wasser.

III. 1,522 Grm. verloren bei + 110° C. getrocknet 0,183 Grm. Wasser = 12,02 pCt. und beim Glühen noch 0,219 Grm. = 14,39 pCt., im Ganzen also 26,41 pCt. Wasser. Im Mittel ergibt sich demnach ein Wassergehalt von 25,82 pCt.

Heintz hat angeführt ²⁾, daß die pyrophosphorsaure Magnesia durch Schmelzen mit kohlsaurem Natron vollständig zerlegt werde. Um die Phosphorsäure und die Magnesia in dieser Verbindung zu bestimmen, wurden 0,845 Grm. des wasserhaltigen Salzes mit der sechsfachen Menge von kohlsaurem Natron über einem Spiritusgebläse geschmolzen. Darauf wurde die geschmolzene Masse mit Wasser übergossen und die ungelöst zurückbleibende kohlsäure Magnesia durch Filtration getrennt. In der Auflösung wurde die Phosphorsäure durch Ammoniak und schwefelsäure Magnesia niedergeschlagen. Ich erhielt hier 0,546 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,3159 Grm. oder 40,93 pCt. Phosphorsäure.

II. 0,6345 Grm. des wasserhaltigen Salzes wurden ebenfalls durch Schmelzen mit kohlsaurem Natron zersetzt. Hier erhielt ich 0,408 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,2585 Grm. oder 40,74 pCt. Phosphorsäure entsprechen. Die auf dem Filtrum zurückbleibende kohlsäure Magnesia, wurde, da es fraglich war, ob alles Natron aus derselben ausgewaschen werden könnte, wieder in Chlor-

1) Annal. der Chemie und Pharmacie. Bd. 65. S. 167.

2) Diese Annalen Bd. 71. S. 113.

wasserstoffsäure gelöst, wobei ein deutliches Aufbrausen das Vorhandenseyn der Kohlensäure und somit auch des Natrons anzeigte, und aus dieser Auflösung die Magnesia durch Ammoniak und phosphorsaures Natron niedergeschlagen. Hier erhielt ich 0,383 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,140 Grm. oder 22,06 pCt. Magnesia entsprechen, so dafs für Natron 11,83 pCt. bleiben, da diefs Salz 25,37 Wasser durch Glühen verloren hatte.

Um nun aber auch den Gehalt an Natron direkt zu bestimmen, wurde das Salz mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und eine Stunde hindurch digerirt, darauf wurde eine hinreichende Menge Wasser zugesetzt und nun durch Ammoniak die phosphorsaure Magnesia gefällt. Es liefs sich voraussetzen, dafs hier eine gröfsere Menge Phosphorsäure vorhanden seyn würde, als von der Magnesia aufgenommen werden konnte. Ein qualitativer Versuch bestätigte diese Voraussetzung. Die überschüssige Phosphorsäure wurde, wie schon oben angegeben ist, durch salpetersaures Blei niedergeschlagen und hier bei der Bestimmung der Phosphorsäure und des Natrons, wie oben weiter angegeben worden ist, verfahren.

III. 0,681 Grm. des geglühten Salzes oder 0,918 Grm. des wasserhaltigen lieferten 0,552 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde = 0,202 Grm. oder 22,00 pCt. Talkerde und 0,350 Grm. oder 38,13 pCt. Phosphorsäure; ferner 0,047 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,0297 Grm. oder 3,23 pCt. Phosphorsäure, im Ganzen also 41,36 pCt. Dann erhielt ich 0,216 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0942 Grm. oder 10,26 pCt. Natron.

IV. 0,5399 Grm. des wasserfreien Salzes, die 0,7278 Grm. des wasserhaltigen entsprechen, lieferten mir 0,439 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde = 0,1608 Grm. oder 22,09 pCt. Magnesia und 0,2782 Grm. oder 38,22 pCt. Phosphorsäure. Ferner erhielt ich 0,038 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,024 Grm. oder 3,30 pCt. Phosphorsäure, so dafs im Ganzen also 41,52 pCt. Phosphorsäure darin enthalten sind. Ferner erhielt ich 0,166 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0724 Grm. oder 9,90 pCt. Natron.

Die Zusammenstellung der Resultate der Analysen dieses Salzes ergibt folgende Tafel:

	I.	II.	III.	IV.	Mittlerer Sauerstoffgehalt.
Magnesia		22,06	22,00	22,09	8,60
Natron		11,83	10,26	9,90	2,76
Phosphorsäure	40,93	40,74	41,36	41,52	23,07
Wasser	25,68	25,37	26,41	26,49	23,10
		100	100,03	100	

Die Summe des Sauerstoffgehalts der Basen in diesem Salze beträgt mehr als zwei Fünftel des Sauerstoffgehalts der Säure. Es muß daher in demselben entweder die Pyrophosphorsäure zum Theil in gewöhnliche Phosphorsäure umgewandelt worden oder ein basischeres pyrophosphorsaures Salz darin enthalten seyn. Ersteres scheint nicht der Fall zu seyn, wenigstens ist es mir nicht gelungen, aus seiner Auflösung ein gelbes Silbersalz zu fällen.

Das Silbersalz

ist weiß, nicht krystallinisch, theilt die Eigenschaft der meisten übrigen Silberoxydsalze durch das Licht geschwärzt zu werden, ist in einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natron nicht ganz unlöslich. In dieser Lösung ist das Silberoxyd nicht zu entdecken, sondern nur dann erst, wenn diese Auflösung einige Zeit mit Salzsäure gekocht wird; dann entsteht jedoch nur eine Trübung. Das Auflösungsvermögen des pyrophosphorsauren Natrons für dieses Salz ist daher nur sehr gering. In Salpetersäure löst es sich leicht. Es schmilzt leicht und krystallisirt beim Erkalten in Blättchen. Wird es geglüht, ohne dafs es schmilzt, so verändert es die Farbe in eine graubraune.

Da die Silbersalze leicht in der Hitze Sauerstoff abgeben, so trocknete ich dieses Salz bei 100° C. und analysirte es ohne zu glühen, indem ich den Rest des Wassergehalts durch den Verlust bestimmen wollte. Es stellte sich jedoch heraus, dafs kein Wasser mehr in demselben zurückbleibt.

I. 1,617 Grm. verloren 0,036 Grm. oder 2,23 pCt. Wasser.

II. Andere 1,570 Grm. verloren 0,026 Grm. = 1,66 pCt. Wasser.

Zur fernerer Analyse wurde das Salz in Salpetersäure gelöst und aus dieser Auflösung das Silber durch Chlorsilberoxyd kochend gefällt. Aus dem Filtrat wurde die Phosphorsäure, wie oben angegeben ist, mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt und bei ihrer Bestimmung so wie bei der des Natrons so verfahren, wie ich es weiter oben genau beschrieben habe.

I. 0,896 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes = 0,9164 Grm. des wasserhaltigen lieferten 0,7765 Grm. Chlorsilber entsprechend 0,6278 Grm. oder 68,51 pCt. Silberoxyd. Ferner bekam ich 0,390 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,247 Grm. oder 26,95 pCt. Phosphorsäure, so dafs für Natron 2,68 pCt. bleiben.

II. In 0,673 Grm. bei 100° C. getrockneten Salzes, die gleich 0,6884 Grm. des wasserhaltigen sind, fand ich 0,581 Grm. Chlorsilber = 0,4697 Grm. oder 68,23 pCt. Silberoxyd.

III. 0,802 desselben (= 0,8155 Grm. des wasserhaltigen Salzes) lieferten 0,685 Grm. Chlorsilber = 0,5538 Grm. oder 67,91 pCt. Silberoxyd.

IV. 0,747 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes (= 0,7595 Grm. des wasserhaltigen) gaben 0,639 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,5166 Grm. oder 68,02 pCt. Silberoxyd, 0,317 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,2008 Grm. oder 26,45 pCt. Phosphorsäure und 0,0565 Grm. schwefelsaures Natron, entsprechend 0,0245 Grm. oder 3,25 pCt. Natron.

Stellen wir die Resultate dieser Analysen zusammen, so finden wir dieses Salz in 100 Theilen zusammengesetzt aus:

	I.	II.	III.	IV.	Mittlerer Sauerstoffgehalt.
Silberoxyd	68,51	68,23	67,91	68,02	4,70
Natron	2,31			3,25	0,72
Phosphorsäure	26,95			26,45	14,97
Wasser	2,23			1,66	1,72
	<u>100,00</u>			<u>99,38</u>	

Für diese Verbindung läßt sich folgende Formel aufstellen: $6\ddot{\text{P}}\text{Ag}^? + \ddot{\text{P}}\text{Na}^? + 4\text{H}.$

Ueberblickt man sämtliche Analysen der Doppelsalze, so findet man bei allen, mit alleiniger Ausnahme des Magnesiumsalzes, daß die Summe des Sauerstoffgehalts der Basen zum Sauerstoffgehalt der Säure sich verhält wie 2 : 5, daß aber die Menge des Natrons, das Magnesia und das Kalksalz ausgenommen, in denselben zu gering ist, als daß man annehmen könnte, die Niederschläge seyen einfache Verbindungen. Es geht vielmehr daraus hervor, daß sie Mengen von Doppelsalzen mit einfachen Salzen der Pyrophosphorsäure sind, wofür auch die Erscheinungen, welche man beim Auswaschen derselben beobachtet, hinlänglich sprechen. Ueber die Constitution des Magnesiumsalzes müssen fernere Untersuchungen entscheiden.

Es thut mir leid, durch die jetzigen politischen Verhältnisse vielleicht auf längere Zeit aufser Stand gesetzt zu seyn, die Lücken, welche ich bereitwillig in dieser Arbeit anerkenne, auszufüllen.

Schließlich fühle ich mich verpflichtet, dem Hrn. Dr. Heintz, in dessen Laboratorium und unter dessen Leitung diese Untersuchungen angestellt worden sind, meinen Dank zu sagen für die mir bei Ausführung derselben geleistete Hülfe.