doppelt kohlensauen Alkalien nicht ausgeschieden, während sie das Cinchonin präcipitiren.

In den mit Weinsäure versetzten Lösungen der Veratrinsalze, erzeugt nur das doppelt kohlensaure Natron, nicht aber das Kali einen Niederschlag.

Man ersieht hieraus, daß man nach der Eigenschaft der Weinsäure, gewisse Basen vor der Fällung durch die doppelt-kohlensauen Alkalien zu schützen, die Alkaloide in zwei Gruppen bringen kann. Die in die erste Gruppe gehörenden sind durch kohlensaures Natron fällbar : das Cinchonin, Narcotin, Strychnin und Veratrin ; diejenigen der zweiten Gruppe werden nicht gefällt : das Chinin, Morphin und Brucin.

Ebenso verhindert die Weinsäure die Reaction des Gall-äpfelaufgusses auf alle diese Basen, mit Ausnahme des Cinchonins und Strychnins, sie werden aber reichlich gefällt, wenn die freie Säure durch Ammoniak abgestumpft wird, wobei jedoch zu bemerken ist, daß sich das gerbsaure Brucin in einem Ueberschuß von Ammoniak auflöst. Es erhellt um so mehr, daß diese Thatsache der Aufmerksamkeit würdig ist, als eine von zwei Basen, welche in derselben Pflanze vorkommen, stets durch die Weinsäure verdeckt wird, während dies bei der andern nicht der Fall ist. Die Anwendung dieses Mittels ist daher werthvoll, indem es eine sehr einfache Trennung solcher Basen zuläßt.

Untersuchungen über die Säuren des Phosphors; von *Adolph Wurtz*.

Als allgemeinstes Resultat einer Reihe von Versuchen über die Constitution der Säuren des Phosphors, fand ich, daß die unterphosphorige und phosphorige Säure eine gewisse Menge

Wasserstoff enthalten, welche durch Metalle nicht vertreten werden kann. Von dualistischem Standpunkte aus könnte man die Säuren des Phosphors, im wasserfreien Zustande, alle als Abkömmlinge desselben Typen sich vorstellen, der in seiner einfachsten Form durch wasserfreie Phosphorsäure oder durch Phosphorchlorid ausgedrückt wird. Danach würde die phosphorige Säure eine Phosphorsäure sein, worin 1 Aeq. Sauerstoff durch Wasserstoff vertreten ist; in der phosphorigen Säure sind an die Stelle von 2 Aeq. Sauerstoff 2 Aeq. Wasserstoff getreten.

Dieses Resultat ist nicht bloß eine theoretische Speculation, sondern es ist aus zahlreichen, von mir angestellten Versuchen hervorgegangen, welche die Analyse der unterphosphorigsauren und phosphorigsauren Salze, sowie das Studium einiger organischen Verbindungen mit phosphoriger Säure zum Gegenstand hatten.

Diese Abhandlung zerfällt demnach in drei Abtheilungen. In der ersten werde ich meine Untersuchungen über die unterphosphorigsauren Verbindungen besprechen. Die zweite wird das Studium der phosphorigen Säure und deren Verbindungen zum Gegenstand haben. Endlich werde ich in der dritten die Producte der Einwirkung des Phosphorchlorürs auf die verschiedenen Alkohole beschreiben, nämlich die ätherphosphorige Säure, die amyolphosphorige Säure und den amyolphosphorigsauren Aether.

Diese Arbeit hat mich ein ganzes Jahr in dem Privatlaboratorium des Herrn Dumas beschäftigt. Der wohlwollende Rath und die Unterstützung dieses ausgezeichneten Gelehrten ließen mich meine Untersuchungen unternehmen und beendigen, weshalb ich gerne diese Gelegenheit ergreife, demselben einen öffentlichen Beweis meines lebhaften Dankes zu geben.

Erster Theil.

Unterphosphorige Säure.

In einer früheren Arbeit *) habe ich die Analysen einiger

*) Diese Annal. Bd. XLIII, S. 318.

unterphosphorigsauren Salze niedergelegt. Ich erkannte, daß diese Salze mit den Elementen von 2 Aeq. Wasser sehr innig verbunden waren und wurde dadurch auf die Annahme geführt, daß dieses Wasser mit der unterphosphorigen Säure selbst verbunden sey. Da diese Ansicht von Berzelius und H. Rose verworfen wurde, so mußte ich meine Versuche wiederholen und ich vervollständige meine Arbeit heute mit neuen Analysen einer größern Anzahl von unterphosphorigsauren Salzen.

Ich stellte alle diese Salze durch Zersetzung von löslichen schwefelsauren Salzen mit unterphosphorigsaurem Baryt dar. Das ökonomischste Verfahren dieses letzte Salz darzustellen, habe ich in meiner ersten Arbeit beschrieben. Man kocht eine Lösung von Schwefelbarium mit Phosphor, bis die Gasentwicklung aufhört. Wenn das Kochen lange genug fortgesetzt wurde, so ist fast alles Schwefelbarium zersetzt, ein kleiner Ueberschuß kann leicht mit kohlensaurem Bleioxyd entfernt werden. Ist der Ueberschuß des Schwefelbariums beträchtlicher, so versetzt man das heiße Filtrat mit kleinen Mengen Schwefelsäure, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Ist die Flüssigkeit sauer geworden, so neutralisirt man sie, vor dem Verdampfen, durch kohlensauren Baryt.

Unterphosphorigsaures Kali. — Die wässerige Lösung des durch Zersetzung von unterphosphorigsaurem Baryt mit schwefelsaurem Kali erhaltenen Salzes wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heißem Alkohol aufgenommen und das unterphosphorigsaure Kali durch Erkalten absetzen lassen. Die Krystalle dieses Salzes sind sechsseitige Tafeln durch doppelte Abstumpfung des Rhomboëders entstanden. Sie sind sehr zerfließlich, leicht löslich in schwachem Alkohol, weniger löslich in absolutem und unlöslich im Aether. Bei 100° verlieren sie kein Wasser.

Nach den gemachten Analysen ist das unterphosphorigsaure Kali zusammengesetzt :

	I.	II.	III.	Nach der Rechnung.
Kali	45,59	45,12	—	44,86
Wasser	—	—	17,33	17,21.

Dies stimmt überein mit der Formel :

Ich muß hier bemerken, daß ich in allen meinen Berechnungen die von Pelouze neuerdings bestimmte Zahl 400 als Atomgewicht des Phosphors angenommen habe.

Unterphosphorigsaures Ammoniak. — Dieses Salz wurde wie das vorhergehende dargestellt. Es krystallisirt in großen, unregelmäßig sechseckigen Blättern, ist weniger zerfließlich als das Kalisalz und bei 100° unveränderlich. Bei 200° schmilzt es zu einer durchsichtigen Flüssigkeit ohne Wasser zu verlieren, und erkaltet zu einer krystallinischen Masse. Fast bei 240° zer setzt es sich, indem wie bei den andern unterphosphorigsauren Salzen, wenig Wasser und selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas entweicht. Die Analyse ergab folgenden Procentgehalt :

	I.	II.	III.	IV.	Berechnung.
Ammoniak	20,48	20,01	—	—	20,29
Wasser	—	—	65,11	65,19	64,16.

Da das Salz zerfließlich ist, so ist es nicht überraschend, daß die Analyse einen kleinen Ueberschuß von Wasser gegeben hat.

Die angeführten Zahlen entsprechen der Formel :

Unterphosphorigsaurer Strontian. Dieses Salz wurde wie das Barytsalz dargestellt, indem man eine Lösung von Schwefelstrontium mit Phosphor kochte. Den Ueberschuß von Schwefelstrontium zersetzt man durch kohlensaures Bleioxyd oder durch Zusatz von Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction. Durch Verdampfen erhält man warzenförmige Krystalle von unterphosphorigsaurem Strontian. Dieselben sind an der Luft unveränder-

lich und verlieren bei 100° kein Wasser. Wasser löst sie sehr leicht, während sie in Alkohol unlöslich sind.

Die Analyse gab folgende Resultate :

	I.	II.	III.	IV.	Berechnung
Strontian	47,04	46,95	—	—	47,16
Wasser	—	—	16,58	16,41	16,38.

Diese Zahlen führen zur Formel :

Unterphosphorigsaure Magnesia. — Sie wurde durch Zersetzen der schwefelsauren Magnesia mit unterphosphorigsaurem Baryt dargestellt. Wie H. Rose schon beobachtet hat, krystallisirt sie in glänzenden, regelmäßigen Octaëdern, welche bei trockener Luft effloresciren. Meine Analyse dieses Salzes stimmt ganz mit der von H. Rose publicirten überein und entspricht der Formel :

Ich füge noch hinzu, dafs es bei 100° 34,08 pC. oder 5 Aeq. Wasser verliert (der Rechnung nach 33,92) das bei 100° getrocknete Salz hat durch die Analyse ergeben 31,44 Wasser = 3 Aeq. (nach der Rechnung 30,79) und bei 180° 10,9 pC. Wasser = 1 Aeq. (nach der Rechnung 10,28) verloren.

Die Formeln des Salzes wären demnach :

Krystallisirtes Salz $\text{PH}_2 \text{O}_3, \text{MgO} + \text{HO} + 5 \text{Aq.}$,

bei 100° getrocknet $\text{PH}_2 \text{O}_3, \text{MgO} + \text{HO}$,

bei 180° getrocknet $\text{PH}_2 \text{O}_3, \text{MgO}$.

Unterphosphorigsaures Zinkoxyd. — Dieses Salz erhielt ich in zwei verschiedenen Formen. Es krystallisirt sowohl in sehr efflorescirenden, regelmäßigen Octaëdern, als auch in kleinen, rhomboëdrischen, an der Luft unveränderlichen Krystallen. Ueberläßt man eine mäfsig concentrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung, so scheiden sich vorzugsweise die ersteren Krystalle aus. Sie sind so efflorescirend, dafs sie ihr Wasser während

des Pressens zwischen Papier, um sie der Analyse zu unterwerfen, verlieren.

Die Analysen ergaben folgenden Procentgehalt :

		Berechnung.
Zinkoxyd	27,01	26,79
Wasser	46,45	47,05.

Wegen des leichten Efflorescirens dieses Salzes ergab die Analyse weniger Wasser und mehr Zinkoxyd als die Berechnung.

Das rhomboëdrische Salz enthält 37,86 Procent Oxyd, was der Formel entspricht : $\text{PH}_2 \text{O}_3, \text{Zn O} + \text{HO}$.

Die Berechnung ergiebt 37,96 pC. Oxyd. Bei 100° verliert das Salz 10,7 pC. = 1 Aeq. Wasser.

Unterphosphorigsaures Eisenoxydul. — Es krystallisirt in großen, grünen Octäedern, welche im luftleeren Raume zu einem weißen Pulver zerfallen. Das feuchte Salz, der Luft ausgesetzt, absorbirt mit Begierde Sauerstoff. Es gab durch die Analyse 48,2 pC. d. i. 8 Aeq. Wasser (der Berechnung nach 48,9). Das im luftleeren Raume zerfallene oder bei 100° getrocknete Salz gab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 20 pC. Wasser, was 2 Aeq. entspricht. Die Formel des krystallisirten Salzes ist :

Unterphosphorigsaures Chromoxyd. — Ich erhielt dieses Salz durch Zersetzung des schwefelsauren Chromoxyds mit unterphosphorigsaurem Baryt. Durch Abdunsten der grünen Lösung erhielt ich eine sehr dunkelgrüne, rissige, amorphe Masse. Durch Austrocknen verliert das Salz Wasser. Bis 200° erhitzt wird es in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich.

Die Analyse gab in Procenten :

	I.	II.	III.	Berechnung.
Wasser	30,8	31,1	—	31,00
Chromoxyd	—	—	32,1	34,54.

Dies entpricht der Formel :

Unterphosphorigsaures Manganoxydul stellt rosenfarbene, glänzende an der Luft unveränderliche Krystalle dar; die Form ist das Scalenoëder. Sie verlieren bei 100° kein Wasser.

Seine Zusammensetzung ist :

	I.	II.	Berechnung.
Manganoxydul	34,65	—	34,74
Wasser	—	26,07	26,29

was der Formel entspricht : $\text{PH}_2 \text{ O}_3, \text{ MnO} + \text{HO.}$

Gegen 150° wird 1 Aeq. Wasser frei.

Unterphosphorigsaures Kobaltoxydul kristallisirt in dunkelrothen grofsen Octaëdern, welche an trockner Luft zerfallen. Bei 100° verliert es 6 Aeq. Krystallwasser und zerfällt zu einem blafsrothen Pulver.

Die Analyse ergab in Procenten :

	I.	II.	Berechnung.
Kobaltoxydul	25,19	—	25,13
Wasser	—	48,35	48,12.

Diese Resultate, welche mit denjenigen von H. Rose übereinstimmen, entsprechen der Formel : $\text{PH}_2 \text{ O}_3, \text{ CoO} + 6 \text{ HO.}$

Unterphosphorigsaures Nickeloxydul. — Die Krystalle dieses Salzes sind regelmäfsige Octaëder, aber weniger grofs als die des Kobaltsalzes. Wenn man die wässerige Lösung bei 100° verdampft, so reducirt sich zum Theil metallisches Nickel unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Diese Reduction geschieht vollständig, wenn man die zerriebenen und etwas feuchten Krystalle rasch auf 120° erhitzt.

Aus der Analyse ergab sich für 100 :

	I.	II.	III.	Berechnung.
Nickeloxydul	24,86	24,97	—	25,12
Wasser	—	—	48,76	48,13,

was der Formel $\text{PH}_2 \text{ O}_3, \text{ NiO} + 6 \text{ HO}$ entspricht.

Unterphosphorigsaures Kupferoxyd. — Die Lösung dieses

Salzes wird leicht durch Zersetzen des schwefelsauren Kupferoxyds mit unterphosphorigsaurem Baryt bereitet. Sie ist sehr unbeständig. Gegen 60° trübt sie sich und setzt Kupferwasserstoff ab. Durch Abdunsten dieser Lösung im luftleeren Raume erhielt ich einmal kleine blaue Krystalle von unterphosphorigsaurem Kupferoxyd. Diese Krystalle zersetzen sich heftig unter Sprützen der ganzen Masse, wenn man sie auf 65° erhitzt, wobei sich Phosphorkupfer bildet.

100 Theile des Salzes enthalten :

	I.	II.	Berechnung.
Kupferoxyd	40,5	—	40,59
Wasser	—	19,59	18,43

was der Formel : $\text{PH}_2 \text{O}_3 \text{CuO}$ entspricht.

Obige Analysen bestätigen meine früheren Untersuchungen über die unterphosphorigsauren Salze; sie beweisen, daß diese Salze stets die Elemente von 2 Aeq. Wasser enthalten.

Ich habe einige Versuche zur Bereitung des unterphosphorigsauren Aethyloxyds angestellt, dieselben sind aber bis jetzt ohne Resultate geblieben. Wenn man unterphosphorigsaures Natron mit einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure destillirt, so tritt, wenn die Flüssigkeit concentrirt ist, eine stürmische Reaction ein. Die Schwefelsäure wird durch die unterphosphorige Säure zerlegt, wobei schweflige Säure entweicht und Schwefel abgeschieden wird, das Ende der Operation ist gewöhnlich eine Explosion. Die anderen Methoden der Aetherification gelangen ebenfalls nicht.

Durch Destillation von unterphosphorigsaurem Natron mit schwefelweinsaurem Kalk erhielt ich ein ölartiges Product von penetrantem Knoblauchgeruch. Mit Quecksilberoxyd bildete dieser Körper eine orangefarbene Verbindung.

Ich habe mich überzeugt, daß er keinen Phosphor enthält. Es ist ein schwefelhaltiges Product, welches seine Entstehung

der reducirenden Wirkung der unterphosphorigen Säure auf die Schwefelweinsäure verdankt. Nach diesen Eigenschaften zu urtheilen, wäre es das Thialöl des Hrn. Zeise.

Die Resultate meiner Analysen finden sich in folgender Tabelle zusammengestellt.

Namen der analysirten Salze.		Formel des trocknen Salzes.	Krystallwasser.	Bemerkungen.
Unterphosphorigsaures	Kali	$\text{PH}_2 \text{ O}_3, \text{RO}$		Diese beid. Salze sind wasserfrei. Bei 100° verliert er HO.
	Ammoniak . .	$\text{PH}_2 \text{ O}_3, \text{H}_4 \text{ NO}$		
	Baryt in Nadeln, krystallisirt in Tafeln kryst.	$\text{PH}_2 \text{ O}_3, \text{BaO}$	+ HO	
	Strontian . . .	$\text{PH}_2 \text{ O}_3, \text{SrO}$		Diese beid. Salze sind wasserfrei.
	Kalk	$\text{PH}_2 \text{ O}_3, \text{CaO}$		
	Magnesia, krystallisirt (H. Rose.)	$\text{PH}_2 \text{ O}_3, \text{MgO}$	HO+5aq.	
	bei 100° getrocknet	$\text{PH}_2 \text{ O}_3, \text{MgO}$	+ HO	Bei 100° verlieren diese 4 Salze 6 Atome Wasser.
	bei 180° " "	$\text{PH}_2 \text{ O}_3, \text{MgO}$	+ HO	
	Manganoxydul .	$\text{PH}_2 \text{ O}_3, \text{MnO}$	+ HO	
	bei 150° getrocknet	$\text{PH}_2 \text{ O}_3, \text{MnO}$	+ HO	
	Zinkox., rhomboëd.	$\text{PH}_2 \text{ O}_3, \text{ZnO}$	+ HO	
	" octaëdrisch	$\text{PH}_2 \text{ O}_3, \text{ZnO}$	+ 6 HO	
	Eisenoxydul . .	$\text{PH}_2 \text{ O}_3, \text{FeO}$	+ 6 HO	
	Kobaltoxydul .	$\text{PH}_2 \text{ O}_3, \text{CoO}$	+ 6 HO	
	Nickeloxydul .	$\text{PH}_2 \text{ O}_3, \text{NiO}$	+ 6 HO	
	Chromoxyd . .	$2\text{PH}_2 \text{ O}_3, \text{Cr}_2 \text{ O}_3$	+ 4 HO	
	bei 100° getrocknet	$2\text{PH}_2 \text{ O}_3, \text{Cr}_2 \text{ O}_3$		Diese beid. Salze sind wasserfrei.
	Kupferoxyd . .	$\text{PH}_2 \text{ O}_3, \text{CuO}$		
	Bleioxyd . . .	$\text{PH}_2 \text{ O}_3, \text{PbO}$		

Ich werde diesen Theil meiner Abhandlung durch einige theoretische Betrachtungen endigen.

Ich habe zu beweisen gesucht, daß die unterphosphorige Säure eine Verbindung von Phosphor mit Wasserstoff und Sauerstoff und ihre Constitution durch die Formel :

ausdrückbar sey.

Diese Hypothese war Gegenstand einiger kritischen Bemerkungen von Seiten der Hrn. Berzelius und H. Rose.

Wenn ich nun, nach Ausführung zahlreicher Versuche zur Feststellung der früher aufgestellten Ansicht, mir einige Bemerkungen über die mir gemachten Einwürfe erlaube, wenn ich zu entgegengesetzten Schlüssen komme, als die in der Wissenschaft so hochgestellten Chemiker, so folge ich blofs einer festen Ueberzeugung und dem ernstesten Wunsche zur Wahrheit zu gelangen.

Berzelius betrachtet meine Ansicht über die Constitution der unterphosphorigen Säure als unrichtig, weil sie den Analogien nicht entspricht, welche nach seinen eigenen Versuchen zwischen den Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Phosphors obwaltet.

Die Verbindung PO ist nach ihm ein natürliches und nothwendiges Glied in der Weise der Oxyde des Phosphors und findet ihr Analogon in dem unterphosphorigen Sulfid PS.

Es scheint mir, als wenn dieses Argument die Thatsachen überschreite. Niemand hat den Körper PO isolirt und Niemand kann beweisen, dafs er in den unterphosphorigsauren Verbindungen existirt. Es ist bis jetzt eine rein hypothetische Verbindung.

Ich gehe noch weiter: Wenn man die Verbindung PO isolirt haben wird, so wird man zwar das Analogon des unterphosphorigen Sulfids gefunden haben, aber es steht zu beweisen, ob dieser Körper wirklich in die unterphosphorigsauren Verbindungen mit eingeht, denn nur in Verbindung mit Wasser kann der Körper PO sogenannte unterphosphorige Säure und mit Basen die unterphosphorigsauren Salze, so wie wir sie kennen, bilden. Die Aufnahme einer gewissen Menge Wasser zu den Bestandtheilen dieser wasserfreien Säure kann ihre Constitution bedeutend modificiren. Die Zeit ist vorüber, in welcher man die Untersuchung des Wassergehalts in chemischen Verbindungen für unwesentlich hielt und die Untersuchungen der heutigen Chemie haben die ganze Wichtigkeit der Rolle dargethan, welche es spielen kann.

Berzelius sagt, daß es hinreiche, um sich von der Energie zu überzeugen, mit welcher 2 Aeq. Wasser von den unterphosphorigsauren Salzen zurückgehalten werden, sich daran zu erinnern, daß das gewöhnliche phosphorsaure Natron erst in sehr hoher Temperatur sein letztes Aeq. Wasser abgibt und daß im Allgemeinen der Phosphor und seine Verbindungen eine große Neigung zeigen, sich mit 3 Aeq. eines electro-positiven Körpers zu vereinigen.

Ich erlaube mir die Bemerkung, daß, wenn im gewöhnlichen, phosphorsauren Natron 1 Aeq. Wasser mit Energie zurückgehalten wird, dasselbe in der That die Rolle einer Base spielt. Es ist aber unmöglich, eine gleiche Ansicht für die unterphosphorigsauren Salze unterzuschieben. Ich glaube in meiner ersten Arbeit bewiesen zu haben, daß die unterphosphorige Säure eine einbasische Säure ist und die 2 Aeq. Wasser in ihren Salzen durch *keine* Basis vertreten, also nicht als basisches Wasser betrachtet werden können.

H. Rose hat vor einiger Zeit in einer Abhandlung über die unterphosphorigsauren Salze die Genauigkeit einiger Resultate, wozu ich gekommen bin, in Zweifel gezogen.

Ich hatte die Leichtigkeit hervorgehoben, mit welcher sich die unterphosphorigsauren Salze in phosphorigsaure unter gewissen Umständen, besonders unter dem Einfluß von Basen umwandeln. Die schwächsten Oxyde, das basisch essigsaure Bleioxyd sogar, bewirken diesen Uebergang unter Entwicklung von Wasserstoffgas. H. Rose hatte angenommen, daß unter diesen Umständen die unterphosphorigsauren Salze in phosphorsaure übergehen und er knüpfte an diese Ansicht seine Schlüsse.

Bei Wiederholung seiner früheren Versuche fand er indessen, daß bei der Reaction zwei Perioden unterschieden werden müssen. In der ersten bildet sich phosphorigsaures Kali, welches sich in der zweiten in phosphorsaures umwandelt: er fügt hinzu, daß diese Umwandlung von phosphorigsaurem Salz in phosphorsaures

nur dann stattfindet, wenn man eine sehr concentrirte, alkalische Lösung anwende und zur Trockne verdampfe. Mit unterphosphorigsaurem Kalk erhielt er zwar phosphorigsauren Kalk, aber er erwähnt selbst, daß es ihm unmöglich gewesen, alles phosphorigsaure Salz in phosphorsaures überzuführen.

Es scheint mir unmöglich, aus diesen Thatsachen zu schließen, daß die unterphosphorigsauren Salze bei Gegenwart von Basen in phosphorsaure übergehen, ich halte es im Gegentheil für richtiger zu sagen, daß sie in phosphorigsaure sich umwandeln, und wenn unter gewissen Umständen das gebildete phosphorigsaure Salz sich selbst zersetzt, so beruht dies auf einer secundären Reaction, welche nicht von dem unterphosphorigsauren Salz ausgeht.

Ich erwähnte in meiner ersten Arbeit, daß die Kupfersalze durch unterphosphorige Säure unter Entwicklung von Wasserstoffgas reducirt würden; diese Thatsache schien meine Ansicht über die Constitution dieser Säure festzustellen, und ich verwendete viel Sorgfalt, sie genau zu ermitteln; um so mehr war ich überrascht, sie von H. Rose völlig geläugnet zu sehen.

Indem ich meine früheren Versuche etwas abänderte, entdeckte ich den Kupferwasserstoff und wies nach, daß beim Erhitzen gleicher Äquivalente von unterphosphoriger Säure und schwefelsaurem Kupferoxyd über den Punkt, wo sich der Kupferwasserstoff zersetzt, in der Flüssigkeit eine reichliche Entwicklung von Wasserstoffgas eintrat. Die unterphosphorige Säure von der Zersetzung von 1,551 Grm. unterphosphorigsaurem Baryt wurde mit einer Lösung von 1,351 Grm. krystallisirtem schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt und rasch auf 100° erhitzt. In wenigen Augenblicken konnte ich 77,5 CC. Wasserstoffgas bei einer Temperatur von 11° und 0,745^m Druck sammeln. Diese Quantität entspricht nicht ganz 1 Äeq., aber weil sich bei dieser Reaction etwas Kupferoxydul bildet, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt und nicht auf die unterphosphorige Säure einwirkt,

so muß in der Lösung ein Ueberschuß dieser Säure zurückbleiben; ich konnte mich davon überzeugen, indem ich der entfärbten Flüssigkeit noch ein wenig schwefelsaures Kupferoxyd zufügte; sie trübte sich von neuem und ich konnte noch 8 C.C. Wasserstoffgas aufsammeln.

Wie man sieht, ist die Reaction entschieden genug, wenn man mit den angegebenen Mengeverhältnissen operirt. Sie wird natürlich geändert, wenn man einen Ueberschuß von schwefelsaurem Kupferoxyd anwandte, wie dieß H. Rose that. Unter diesen Bedingungen überträgt sich der freiwerdende Wasserstoff, anstatt sich zu entwickeln, auf einen Ueberschuß des Kupferoxyds, und man erhält noch einmal so viel Kupfer als beim obigen Versuch.

Das unterphosphorigsaure Kupferoxyd wird nicht allein unter Entwicklung von Wasserstoff reducirt, sondern eben so das unterphosphorigsaure Nickeloxydul. Nach der Annahme, daß die unterphosphorige Säure ein Oxyd des Phosphors PO sey, könnte man die Entwicklung von Wasserstoffgas nur durch eine wenig wahrscheinliche Voraussetzung erklären. Man müßte annehmen, daß diese Säure das Wasser bei einer Temperatur von 70° in einer sehr sauren Flüssigkeit und bei Gegenwart eines Oxyds zersetzen könne, das bei seiner Reduction schon Sauerstoff liefert.

In der unterphosphorigen Säure hatte ich ein Radical PH_2 , verbunden mit 3 At. Sauerstoff angenommen. Dieses Radical ist seitdem von Paul Thénard entdeckt worden. Es ist die dem Amid correspondirende Verbindung in der Reihe des Phosphors. Es hat, wie das Kakodyl, eine so mächtige Verwandtschaft zum Sauerstoff, daß es sich an der Luft entzündet. Bei langsamer Zuführung von Sauerstoff gelingt es, die Reaction zu mäßigen und unterphosphorige Säure darzustellen.

Um uns streng an die Thatsachen zu halten sagen wir, daß diese Säure eine ternäre Verbindung ist : $PH_2 O_3 HO = PH_3 O_4$.

Diese Betrachtungsweise führt zu keiner Hypothese, sie ist der natürliche Ausdruck von Thatsachen. Hypothetisch aber ist die Existenz eines Körpers PO , welchen man weder jemals isolirt, noch in einer solchen Verbindung gefunden hat.

Dulong, von den merkwürdigen Eigenschaften der unterphosphorigen Säure und ihrer Salze überrascht, hatte schon früher diese Theorie, welche ich so eben dargelegt, aufgestellt. Ich freue mich, meine Meinung auf eine so competente Autorität stützen zu können, und ich kann diesen Theil meiner Arbeit nicht besser endigen, als dafs ich die eigenen Worte dieses berühmten Gelehrten citire: »Durch das Vorhergehende bin ich zu der Hypothese geführt worden, dafs die unterphosphorige Säure eine binäre Verbindung ist; aber es sind hinreichende Gründe vorhanden zu glauben, dafs sie eine Tripelverbindung von Wasserstoff, Sauerstoff und Phosphor ist, die eine neue Art von Wasserstoffsäure bildet. Wenn diese Betrachtungsweise die Oberhand gewinnt, so würde man sie hydroxyphosphorige Säure nennen müssen.

Zweiter Theil.

Phosphorige Säure.

Die grofse Analogie zwischen der unterphosphorigen und der phosphorigen Säure, hat mich veranlafst, Versuche über letztere Säure anzustellen. Ich habe mich gefragt, ob diese Analogie nicht auf eine Aehnlichkeit in der Constitution schliefsen liefse.

Diese Ansicht konnte nicht anders entschieden werden, als durch zahlreiche Analysen der krystallisirten phosphorigen Säure und ihrer Salze. Es war nicht allein erforderlich zu untersuchen, wie viel Basis die phosphorige Säure zu sättigen fähig sey, sondern auch wie viel Wasser ihre Salze enthalten.

So leicht dieses Studium auch bei den unterphosphorigsauren Salzen war, so beschwerlich war es bei den phosphorigsauren; denn erstere zeigten bestimmte Zusammensetzungen und

regelmäßige Krystallformen, während die letzteren meist in Wasser unlöslich sind, oder doch nur sehr schwer krystallisiren. Wenn wir hinzufügen, daß sich die phosphorige Säure mit ein und derselben Base in mehreren Proportionen verbindet und die Verbindungen selbst ein großes Bestreben haben, sich zu verändern und mit einander zu mischen, so werden wir hinreichend gezeigt haben, daß ihr Studium ein schwieriges ist.

Die phosphorige Säure selbst kann leicht, wie Dulong angegeben hat, krystallisirt erhalten werden. Es reicht dazu hin, das Product der Einwirkung von Wasser auf Phosphorchlorür schnell abzdampfen, bis der Rückstand, wenn die Entwicklung von Wasserdampf und Chlorwasserstoffgas aufgehört hat, ruhig fließt und ein schwacher Geruch von Phosphorwasserstoffgas auftritt. Die Flüssigkeit erstarrt gewöhnlich nach ein bis zwei Tagen im luftleeren Raume zu einer krystallinischen Masse. Diese sehr leicht zerfließlichen Krystalle absorbiren Sauerstoff aus der Luft, aber langsamer, als man gewöhnlich angiebt.

Die Analyse der krystallisirten Säure gab folgenden Wassergehalt in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.
Wasser	32,03	32,53	32,18	32,53.

Diese Resultate entsprechen der Formel :

welche der Rechnung nach erfordert :

Wasser 32,53.

Neutrales phosphorigsaures Kali. — Wenn man die phosphorige Säure mit Kali neutralisirt und die Lösung im luftleeren Raume verdunstet, so erhält man nach und nach einen dicken Syrup, in welchem sich einige zusammengebackene Krystalle zeigen. Dieses Salz ist sehr zerfließlich und in Alkohol unlöslich. Ich habe mich durch die Analyse überzeugt, daß dasselbe bei 280° getrocknet noch 1 Aeq. Wasser zurückhält.

Saures phosphorigsaures Kali. — Um dieses Salz zu er-

halten, theilt man eine Lösung von phosphoriger Säure in zwei Theile, den einen sättigt man mit kohlensaurem Kali, setzt den andern hinzu und verdampft im luftleeren Raum. Nach einiger Zeit bildet sich eine krystallinische Kruste, von welcher unregelmäßige längliche Blätter niederfallen. Bis 200° erhitzt, schmelzen diese Krystalle und erleiden nun einen unbedeutenden Verlust, welcher wahrscheinlich von der Wirkung des Säureüberschusses auf das Natron des Glases herrührt, welches etwas Wasser darin verdrängt. Gegen 250° zersetzen sie sich unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff. Ihre Zusammensetzung ist durch die Formel ausgedrückt :

Es ist eine Art Doppelsalz, bestehend aus doppelt phosphorigsaurem Kali mit einem Ueberschuß von Säure. Wie man sieht, enthält es kein Krystallwasser.

Dulong hatte schon beobachtet, daß die Mutterlauge, woraus sich die Krystalle abgesetzt hatten, nicht mehr krystallisirt. Man kann sich diesen Umstand leicht erklären. Wenn man mit den angeführten Mengeverhältnissen operirt, so sieht man leicht ein, daß nach der obigen Formel die Mutterlauge neutrales phosphorigsaures Kali enthält, welches nur sehr schwierig krystallisirt.

Wenn man phosphorige Säure und Kali nach den in obiger Formel angegebenen Verhältnissen mischt, die Flüssigkeit hinreichend concentrirt, so krystallisirt sie vollständig. Man erhält so eine Masse von blättrigen Krystallen, von sehr saurem Geschmack, fettig anzufühlen und weniger hart und weniger schön als die früheren, aber von ganz gleicher Zusammensetzung.

Das saure phosphorigsaure Kali ist ein sehr bestimmtes Salz, was bei der Analyse folgende Resultate ergab :

	I.	II.	III.	Berechnung
Kali	—	29,32	28,85	29,00
Wasser	19,87	—	—	19,35.

Neutrales phosphorigsaures Natron. — Wenn man phosphorige Säure mit kohlensaurem Natron sättigt und im luftleeren Raume verdunstet, so erhält man einen dicken Syrup, welcher am Ende zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Dieses an der Luft zerfließliche Salz efflorescirt bei längerem Stehen im luftleeren Raum.

Ich habe mich durch die Analyse überzeugt, dafs dieses Salz 11 Aeq. Wasser enthält und bei 300° noch 1 Aeq. zurückhält. Seine Formel ist daher folgende :

Saures phosphorigsaures Natron. — Eine Lösung des vorigen Salzes mit der gleichen Quantität Säure, welche es schon enthält gemischt, bildet beim Verdunsten im Vacuum eine zusammengebackene krystallinische Masse, welche eine dicke Mutterlauge einschließt. Um ganz bestimmte Krystalle von diesem Salz zu erhalten, muß man eine Lösung der Säure in drei Theile theilen, das eine Drittel mit kohlensaurem Natron neutralisiren und die beiden andern Drittel hinzufügen. Die Flüssigkeit erzeugt beim Verdunsten im luftleeren Raume sehr schöne und glänzende Prismen. Diese Krystalle sind sehr zerfließlich an der Luft, aber sie verändern sich nicht in trockner Luft. Bei 200° verlieren sie 3,7 pC. = 1 Aeq. Wasser (nach der Berechnung 2,9 pC.). Sie enthalten :

Dies ist eine Verbindung von saurem phosphorigsaurem Natron und phosphoriger Säure mit 1 Aeq. Krystallwasser. Die sieben anderen Aequivalente Wasser müssen als basisches und als zur Constitution gehöriges Wasser angesehen werden. In der That entweichen sie nicht bei einer höheren Temperatur; erhitzt man das Salz auf 240° — 250°, so entweicht Phosphorwasserstoff und phosphorsaures Salz bleibt zurück.

Die Analyse gab in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	Berechnung
Phosphor	—	—	31,38	31,73
Wasser	24,41	24,15	—	23,78.

Unterphosphorigsaures Ammoniak. — Dieses Salz erhält man leicht durch Abdampfen einer mit Ammoniak übersättigten concentrirten Lösung von phosphoriger Säure über Schwefelsäure. Es krystallisirt in ziemlich großen Prismen, welche zerfließen und leicht einen Theil ihres Ammoniaks verlieren. Es ist unmöglich, diese Verbindung im luftleeren Raum zu trocknen oder eine Lösung durch Wärme zu verdampfen, ohne dafs sie sauer wird. Wenn man es einige Augenblicke auf 100° erhitzt, so verliert es, aufser etwas Ammoniak, 13 pC. = 2 Aeq. Wasser. Setzt man die Erhitzung fort, so nimmt es beständig an Gewicht ab, indem es Ammoniak verliert.

Die Analyse des neutralen Salzes gab folgende Zahlen in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Wasser	72,88	73,53	73,42	—	—
Ammoniak	—	—	—	25,91	25,66.

Die Formel : $\text{PHO}_4, 2 \text{H}_4 \text{NO} + 2 \text{HO}$ erfordert :

Wasser	73,16
Ammoniak	25,36.

Neutraler phosphorigsaurer Baryt ist ein körniger Niederschlag, den man durch doppelte Zersetzung erhält. Die von mir erhaltenen Resultate stimmen mit denjenigen von H. Rose überein und entsprechen der Formel : $\text{PHO}_4, 2 \text{BaO}, \text{HO}$.

Ich füge nur hinzu, dafs dieses Salz zwischen 150 und 200° 2,6 pC. = 1 Aeq. Wasser verliert.

Saurer phosphorigsaurer Baryt. — Man kann dieses Salz darstellen, wenn man den neutralen phosphorigsauren Baryt mit einer zur vollkommenen Zersetzung unzureichenden Quantität Schwefelsäure behandelt. Es ist übrigens vorzuziehen, es auf directem Wege zu bereiten, indem man eine Lösung reiner,

phosphoriger Säure mit ätzendem oder kohlensaurem Baryt versetzt, bis sich ein bleibender Niederschlag erzeugt, dann filtrirt und die Flüssigkeit im luftleeren Raume verdunstet. Es bilden sich matte warzenförmige Krystalle, welche löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol sind. Kochendes Wasser zersetzt sie in ein neutrales, unlösliches und ein saures lösliches Salz. In diesem Salz finden wir das Streben der sauren phosphorigen Salze wieder, sich mit einem Ueberschuß der Säure zu verbinden. Es reicht hin, die undurchsichtigen und undeutlichen Krystalle dieses Salzes mit phosphoriger Säure zusammenzubringen, um kleine harte und durchsichtige Krystalle zu erhalten, welche einen Ueberschuß von Säure enthalten. Der saure phosphorigsaure Baryt verliert durch Trocknen 1 Aeq. Wasser und seine Formel ist :

Bei der Analyse ergab sich folgende procentische Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	IV.	Berechnung
Baryt	47,94	—	—	—	47,97
Wasser	—	17,33	17,21	17,02	16,92.

Sauren phosphorigsauren Kalk kann man durch Behandeln des weißen Marmors mit phosphoriger Säure erhalten; es kommt ein Augenblick, wo die Entwicklung der Kohlensäure aufhört. Wenn man dann die Flüssigkeit im luftleeren Raume verdunstet, so erhält man eine krystallinische Kruste von lauter verwirrten Nadeln. Wenn man zu einer wässerigen Lösung dieses Salzes Alkohol fügt, so erhält man einen weißen Niederschlag, von neutralem Salz, während saures Salz in Lösung bleibt.

Die Zusammensetzung des sauren phosphorigsauren Kalks wird ausgedrückt durch die Formel :

Durch Trocknen verliert er 1 Aeq. Wasser. Die Resultate der Analyse in Procenten sind :

	I.	II.	III.	Berechnung
Kalk	25,09	—	—	25,22
Wasser	—	24,73	24,36	24,32.

Phosphorigsaures Kupferoxyd. — Durch Präcipitation einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit phosphorigsaurem Ammoniak erhält man einen bläulichweißen flockigen Niederschlag. Um das Salz in einem zur Analyse geeigneten Zustand zu erhalten, muß man eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd mit phosphoriger Säure behandeln. Nach einigen Augenblicken erzeugt sich ein körnig krystallinischer Niederschlag, dessen Zusammensetzung ausdrückbar ist durch die Formel :

Dieses Salz verliert bei 130° 15 pC. Wasser, indem es zum großen Theil reducirt wird. Die gebildete phosphorige Säure hält etwas Wasser zurück, was leicht erklärt, warum das Salz beim Glühen nicht die der Rechnung entsprechende Menge Wasser (20 pC.) verliert. Die Analyse gab :

	I.	II.	III.	Berechnung
Kupferoxyd	44,42	—	—	43,99
Wasser	—	25,09	25,12	24,95.

Phosphorigsaures Bleioxyd erhält man als einen sehr lockeren weißen Niederschlag durch Vermischen einer Lösung von neutralem essigsurem Bleioxyd mit phosphoriger Säure oder phosphorigsaurem Ammoniak. Beim Trocknen verliert es kein Wasser. Bei sehr hoher Temperatur entwickelt es Phosphorwasserstoff und schwärzt sich in Folge der Bildung von etwas Phosphorblei.

Meine Analysen führen, wie die von H. Rose, zu der Formel : $\text{PHO}_4 \ 2 \text{ PbO}$.

Basisch phosphorigsaures Bleioxyd stellt man mit basisch essigsurem Bleioxyd und phosphorigsaurem Ammoniak dar.

Es scheint keine constante Zusammensetzung zu haben. Bei der Analyse gab es mir 2,7 — 3,0 pC. Wasser und 82 pC. Bleioxyd, was der Formel: $\text{PHO}_4, 2 \text{ PbO} + \text{PbO}$ entspricht.

In folgender Tabelle habe ich meine Analysen der phosphorigsauren Salze zusammengefaßt :

Namen der analysirten phosphorigsauren Salze.	Formeln der trocknen Salze.	Krystallwasser.	Bemerkungen.
Krystallisirte phosphorige Säure . . .	$\text{PHO}_4, 2 \text{ HO}$		
Bei 280° getrocknetes neutrales Kalisalz	$\text{PHO}_4, 2 \text{ KO}$		
Saures Kalisalz	$2 \left\{ \text{PHO}_4, \text{HO} \right\} + \text{PHO}_4, 2 \text{ HO}$		
Krystallisirtes neutrales Natronsalz . .	$\text{PHO}_4, 2 \text{ NaO}$	+ 10 HO	Bei 100° verliert dieses Salz sein Krystallwasser.
Bei 300° getrocknetes neutrales Natronsalz	$\text{PHO}_4, 2 \text{ NaO}$		
Saures Natronsalz	$2 \left\{ \text{PHO}_4, \text{NaO} \right\} + \text{PHO}_4, 2 \text{ HO}$	+ HO	Dieses Salz verliert durch Trocknen 1 Aeq. Wasser.
Ammoniaksalz	$\text{PHO}_4, 2 \text{ H}_2 \text{ NO}$	+ 2 HO	Bei 100° verliert dieses Salz 2 Aeq. Wasser und Ammoniak.
Neutrales Barytsalz (H. Rose) . . .	$\text{PHO}_4, 2 \text{ BaO}$	+ HO	Diese drei Salze verlieren durch Trocknen 1 Aeq. Wasser.
Saures Barytsalz	$\text{PHO}_4 \left\{ \text{BaO} \right\}$	+ HO	
Saures Kalksalz	$\text{PHO}_4 \left\{ \text{CaO} \right\}$	+ HO	
Manganoxydulsalz (H. Rose)	$\text{PHO}_4, 2 \text{ MnO}$		

Name der analysirten phosphorigsauren Salze.	Formeln der trocknen Salze.	Krystall- wasser.	Bemerkungen.
Zinnoxydulsalz (H. Rose)	$\text{PHO}_4, 2 \text{ SnO}$	+ 4 HO	Bei 130° verliert dieses Salz sein Krystallwasser und zersetzt sich.
Kupferoxydsalz ,	$\text{PHO}_4, 2 \text{ CuO}$		
Bleioxydsalz	$\text{PHO}_4, 2 \text{ PbO}$		
Basisches Bleioxydsalz	$\text{PHO}_4, 2 \text{ PbO} + \text{PbO} ?$		

Aus diesen Analysen, sowie aus denen, welche H. Rose vor längerer Zeit publicirt hat, geht hervor, daß die phosphorigsauren Salze nicht im wasserfreien Zustand existiren.

Ich habe gezeigt, daß diese Salze, hinreichend getrocknet, wenigstens 1 Aeq. Wasser enthalten; bei den sauren Salzen variiert die Menge des Wassers je nach dem Verhältniß der in der Verbindung enthaltenen Säure.

Dieser Sauerstoff und Wasserstoff, welchen die Salze enthalten, entwickelte sich niemals als Wasser, wenn dieselben der Wärme ausgesetzt werden. Ich nehme an, daß diese Elemente, innig mit dem Phosphor vereinigt, wesentlich sind zur Constitution der phosphorigen Säure. Danach ist die Formel dieser Säure im wasserfreien Zustande PHO_4 , anstatt PO_3 .

Die Beweise, welche ich zu Gunsten dieser Meinung anführen kann, sind analog denen, welche ich bei der unterphosphorigsauren Säure angegeben habe, es scheint mir daher unnütz, sie zu wiederholen. Man

erlaube mir nur einige Einwürfe zu beleuchten, die man meiner Theorie machen könnte.

Man könnte mir entgegen, daß die phosphorige Säure, in krystallisirtem Zustande 3 Aeq. Wasser enthaltend, eine dreibasische Säure sey und das Aeq. Wasser, welches in den Salzen enthalten ist, die Rolle einer Base spiele. Nach dieser Annahme hätte das phosphorigsaure Natron die Constitution des gewöhnlich phosphorsauren Natrons :

Aber diese Analogie der Formeln existirt in der That nicht für die Salze, was die folgenden Versuche beweisen werden.

Wenn man das neutrale phosphorigsaure Natron durch essigsaures Bleioxyd zersetzt, so wird dreibasisches phosphorsaures Bleioxyd niedergeschlagen und die Flüssigkeit wird sauer. Man sieht in diesem Fall, daß das Aequivalent Wasser des Natronsalzes durch 1 Aeq. Bleioxyd ersetzt wurde.

Bei dem phosphorigsauren Natron findet nichts ähnliches Statt. Zersetzt man dieses Salz mit essigsaurem Bleioxyd, so erhält man zweibasisches phosphorigsaures Bleioxyd und die Flüssigkeit bleibt neutral.

Das Aequivalent Wasser des phosphorigsauren Natrons kann also nicht durch Bleioxyd ersetzt werden. Wenn man mittelst basisch essigsauren Bleioxyds überbasisch phosphorigsaures Bleioxyd darstellt, so findet man darin ebenfalls das Aequivalent Wasser des neutralen Salzes. Dieses Wasser besitzt also nicht den Charakter von basischem Wasser, was durch einen Ueberschuß von Basis ersetzt werden könnte.

Den angeführten Beweisen kann ich noch andere hinzufügen, welche, wie ich hoffe, entscheidend seyn werden. Es ist mir gelungen, die phosphorige Säure in organische Verbindungen überzuführen und das Verhalten dieser Verbindungen wird

wird keinen Zweifel lassen, über das der phosphorigen Säure, welche als zweibasische Säure zu betrachten ist.

Es bleibt nur noch ein anderer Einwurf, welcher bedeutender scheint als der erstere. Man hat die phosphorige Säure in wasserfreiem Zustand erhalten; ihre Eigenschaften sind von Berzelius und Steinacker ermittelt worden. Sie stellt weisse leichte Flocken dar, welche man mit Hülfe der Wärme sublimiren kann und die trocknes Lackmuspapier nicht röthen.

Verwirft die Existenz dieses Körpers meine eben aufgestellte Theorie? ich glaube es nicht. Die Natur und chemischen Eigenschaften der Körper, welche man wasserfreie Säuren genannt hat, sind beinahe unbekannt. Ihre Eigenschaften weichen ab von denen der eigentlichen Säuren, und Hr. Gerhardt hat mit Recht den Namen *Anhydride* für dieselben vorgeschlagen. Nach meiner Ansicht wirft die Zusammensetzung dieser Körper kein Licht auf die Constitution der eigentlichen Säuren. Würde man die Constitution der Weinsäure und deren Salze durch die Analyse der wasserfreien Säure entdeckt haben? Nein, nur durch aufmerksames Studium der Salze, welche eine Säure bildet, kann man hoffen, ihre wahre Natur und die innere Anordnung ihrer Moleküle zu erforschen. Diese Ansichten haben mich bei dem Studium der unterphosphorigen und phosphorigen Säure geleitet.

Dritter Theil.

Aetherverbindungen der phosphorigen Säure.

Aetherphosphorige Säure (PHO_4 , $\text{C}_4 \text{H}_5 \text{O}$, HO). Diese Verbindung entspricht der Phosphorweinsäure, sie bildet sich bei der Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Alkohol. Wie alle Aethersäuren wenig beständig sind, so ist es auch die ätherphosphorige Säure; ihre wässrige Lösung zersetzt sich leicht in phosphorige Säure und Alkohol.

Die ätherphosphorigsauren Salze sind beständiger, aber sie

haben im Allgemeinen keine sehr bestimmten Formen; nur das Bleisalz krystallisirt leicht.

Aetherphosphorigsaurer Baryt. — Um dieses Salz darzustellen, bringt man nach und nach Phosphorchlorür in einen Ueberschuß von Alkohol von 36°. Man darf nur tropfenweise zusetzen und muß den Alkohol abkühlen, denn die Einwirkung ist sehr heftig. Die Producte, welche sich unter diesen Umständen erzeugen, sind ätherphosphorige Säure, Chlorwasserstoffsäure und Aethylchlorür; außerdem bildet sich immer als zufälliges Product eine gewisse Menge phosphorige Säure.

Man begreift leicht, daß es nicht rathsam ist, zu dieser Operation absoluten Alkohol anzuwenden, denn wenn man annimmt, daß zwei Moleküle Alkohol in die Reaction eingehen und das eine vollständig in Aethylchlorür zersetzt wird, so würden noch 2 Aeq. Wasser nöthig seyn, um die Reaction zu Stande zu bringen.

Man hat in der That :

Man entfernt die Chlorwasserstoffsäure, indem man die Flüssigkeit bei gelinder Wärme concentrirt. Es ist gut, sie im luftleeren Raum zu erwärmen, indem man zwischen der Flasche, welche sie enthält und der Luftpumpe eine lange mit Stücken von Kali angefüllte Röhre anbringt. Die saure syrupartige Flüssigkeit, welche zurückbleibt, wird sofort mit kohlensaurem Baryt gesättigt, wobei sich ein beträchtlicher Niederschlag von phosphorigsaurem Baryt bildet, während das ätherphosphorigsaure Salz in Lösung bleibt. Die Flüssigkeit wird im luftleeren Raume zur Trockene verdampft und der Rückstand in absolutem Alkohol wieder gelöst, um die etwa vorhandenen Spuren von Chlorür zu entfernen. Die Lösung liefert, nochmals im luftleeren Raum verdampft, reinen ätherphosphorigsauren Baryt.

Dieses Salz krystallisirt nicht, es bildet eine weißse brüchige,

zerfließliche Masse. In Wasser und Alkohol ist es sehr löslich, die alkoholische Lösung wird durch Aether gefällt. Im trocknen Zustande verändert es sich nicht an der Luft, aber seine wässrige Lösung wird bald sauer. Bei gehöriger Concentration setzen sich daraus nach und nach Krystalle von saurem phosphorigsaurem Baryt ab, während sich Alkohol bildet.

Bei erhöhter Temperatur zersetzt sich das Salz vollständig unter Aufblähen, anfangs entwickeln sich brennbare Producte in Folge der Zersetzung des Aethers, nachher tritt Phosphorwasserstoff auf. Es bleibt ein rother Rückstand, welcher aus einer kleinen Menge einer rothen phosphorartigen Materie und aus phosphorsaurem Baryt besteht.

Da dieses Salz nicht krystallisirt und wie es scheint, eine große Neigung hat, etwas Alkohol zurückzuhalten, so sind die Resultate der Analyse nicht zur Zufriedenheit ausgefallen; sie scheinen übrigens der Formel : $\text{PHO}_4 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_4 \text{H}_5 \text{O} \\ \text{BaO} \end{smallmatrix} \right\}$ zu entsprechen.

Aetherphosphorigsaures Kali habe ich durch Zersetzung des vorigen Salzes mit schwefelsaurem Kali bereitet. Die Lösung desselben in dem luftleeren Raume concentrirt, bildet einen dicken Syrup, der nicht krystallisirte.

Aetherphosphorigsaures Bleioxyd erhält man durch Sättigen der aus dem Barytsalz dargestellten Säure mit frisch gefälltem kohlsaurem Bleioxyd und Abdampfen der Lösung im luftleeren Raume. Es besteht aus glänzenden, fettig anzufühlenden Flitterchen, welche an der Luft und im trocknen luftleeren Raume unveränderlich sind. Sie lösen sich in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether. Ihre Lösung zersetzt sich nach längerer Zeit unter Abscheidung von phosphorigsaurem Salz.

Dieses Salz ist sehr bestimmt und hat bei der Analyse sehr genaue Resultate gegeben, welche in Procenten ausgedrückt, folgende sind :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Berechnung
Kohlenstoff	11,04	11,45	—	—	—	11,23
Wasserstoff	2,82	2,86	—	—	—	2,81
Blei	—	—	48,23	48,41	—	48,49
Phosphor	—	—	—	—	14,85	14,98
Sauerstoff	—	—	—	—	—	22,49
						<hr/> 100,00.

Die Formel : $\text{PHO}_4 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_4 & \text{H}_5 & \text{O} \\ & \text{PbO} & \end{smallmatrix} \right\}$ welche vollkommen mit den angeführten Zahlen übereinstimmt, drückt die Zusammensetzung des Salzes aus. Es kann als ein phosphorigsaures Salz betrachtet werden, in welchem 1 Aeq. Bleioxyd durch 1 Aeq. Aethyloxyd ersetzt ist.

Wenn seine Formel : $\text{PO}_3 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_4 & \text{H}_5 & \text{O} \\ & \text{PbO} & \end{smallmatrix} \right\}$ wäre, so hätte man 50,6 pC. Blei und nur 2,5 pC. Wasserstoff erhalten müssen; die zweite Analyse hätte in diesem Fall einen Ueberschufs von 0,032 Grm. Wasser gegeben, was nicht angenommen werden kann, da zur Vermeidung aller hygroskopischen Feuchtigkeit die Mengung der fein gepulverten Substanz mit Kupferoxyd in der Verbrennungsröhre selbst mittelst eines spiralförmig gewundenen Eisendrahts vorgenommen wurde.

Aetherphosphorigsaures Kupferoxyd. — Dieses Salz stellte ich durch doppelte Zersetzung wie das Kalisalz dar. Es kry-
stallisirt nicht und trocknet im luftleeren Raume zu einer blauen weichen und zerfließlichen Masse ein, welche sich nach und nach unter Ausscheidung von metallischem Kupfer reducirt.

Amylphosphorigsaures Amyloxyd : $\text{PHO}_4 \ 2 \ \text{C}_{10} \ \text{H}_{11} \ \text{O}.$ — Wenn man zu Fuselöl Phosphorchlorür bringt, so tritt eine sehr lebhafte Reaction ein, die Flüssigkeit erwärmt sich bedeutend unter reichlicher Entwicklung von Chlorwasserstoff. Wenn man Sorge trägt, das Gefäß, worin man operirt, abzukühlen, so hört die Reaction bald auf. Das Phosphorchlorür findet im Amyl-

alkohol nur 1 Aeq. leicht zersetzbares Wasser vor. Um eine vollständige Zersetzung von 1 Aeq. Phosphorchlorür herbeizuführen, sind 3 Aeq. Fuselöl nöthig. Hierbei bildet sich amyolphosphorigsaures Amyloxyd, Amylchlorür und Chlorwasserstoff : $3(C_{10}H_{11}O, HO) + PCl_3 = PHO_4, 2C_{10}H_{11}O + C_{10}H_{11}Cl + 2HCl$.

Ich habe die Bildung von Amylchlorür bestätigt; ein Theil dieses Aethers geht mit den Chlorwasserstoffdämpfen weg, während ein anderer Theil mit dem Product gemischt bleibt und durch Erwärmen ausgetrieben werden kann.

Die angeführte Reaction ist niemals vollkommen. Der letzte Theil des Fuselöls bildet nur sehr schwierig Aether. Wenn man zur Darstellung des amyolphosphorigsauren Amyloxyds Fuselöl und Phosphorchlorür in dem Verhältniß anwenden wollte, wie es aus obiger Formel hervorgeht, so würde man ein mit einer bemerklichen Quantität Fuselöl verunreinigtes Product erhalten.

Um die letzten Theile dieses Körpers zu ätherificiren, ist es nöthig, einen Ueberschuß von Phosphorchlorür anzuwenden, welches sich löst, ohne eine Temperaturerhöhung zu veranlassen und dann die Mischung mit Wasser zu behandeln. Unter dem Einfluß des Chlorwasserstoffs und der entstehenden phosphorigen Säure, geht das Fuselöl vollständig in Aether über. Bei Gegenwart eines Ueberschusses von phosphoriger Säure, erzeugt sich ausser dem amyolphosphorigsauren Amyloxyd noch eine andere, an phosphoriger Säure reichere Verbindung, analog der Phosphorweinsäure, welche ich *amyolphosphorige Säure* genannt habe.

Im Folgenden will ich die Bereitungsweise des amyolphosphorigsauren Amyloxyds angeben. Man tröpfelt 1 Vol. Phosphorchlorür in 1 Vol. Fuselöl. Dieser Mischung setzt man vorsichtig Wasser zu, um den Ueberschuß des Phosphorchlorürs zu zersetzen. Man muß langsam operiren und das Gefäß, welches die Mischung enthält, sorgfältig abkühlen. Vernachlässigt man diese Vorsichtsmafsregeln, so erhält man ein unreines gefärbtes Product. Wenn die Reaction aufhört, setzt man der

Flüssigkeit ihr gleiches Volum Wasser zu, schüttelt um und überläßt sie sich selbst. Auf der Oberfläche sammelt sich eine ölige Schicht von amyolphosphorigsaurem Amyloxyd und amyolphosphoriger Säure. Man nimmt dieselbe ab, wäscht sie einmal mit reinem Wasser, um die Chlorwasserstoffsäure wegzubringen und endlich mit kohlensaurer Natronlösung, um die amyolphosphorige Säure zu trennen. Wenn die ölige Flüssigkeit sich gegen Lackmuspapier neutral zeigt, so besteht sie nur aus amyolphosphorigsaurem Amyloxyd. Dasselbe wird völlig rein, wenn man es noch ein- bis zweimal mit reinem Wasser wäscht und mehrmals auf 80° — 90° im luftleeren Raume erhitzt, um das Wasser und das Amylchlorür zu entfernen. Durch Destilliren bei Luftabschluß erhält man es vollkommen farblos, es ist indessen vorzuziehen, diese Operation nicht vorzunehmen, weil es dabei eine Veränderung erleidet. Der Rückstand der Destillation ist immer sauer und das Destillat Fuselölhaltig, wovon ich mich zu wiederholtenmalen durch die Analyse überzeugt habe.

Das amyolphosphorigsaure Amyloxyd ist eine farblose oder gelblich gefärbte Flüssigkeit. Sein Geruch ist ziemlich schwach und erinnert an das Fuselöl, es schmeckt sehr scharf und unangenehm; sein specifisches Gewicht ist bei $19,5^{\circ} = 0,967$. Bei einer hohen Temperatur kocht es und zersetzt sich theilweise, weshalb es mir unmöglich war, seine Dampfdichtigkeit zu nehmen.

Es entzündet sich nicht bei Annäherung eines brennenden Körpers, wenn es nicht stark erhitzt ist. Ein damit getränktes Papier brennt mit einer weißen Phosphorflamme und hinterläßt eine schwer einzuäschernde Kohle.

Wenn man seinen Dampf durch eine rothglühende Röhre leitet, so erzeugt es gasförmige Producte, unter welchen man Phosphorwasserstoff bemerkt. Längere Zeit an feuchter Luft oder in einem schlecht verschlossenen Gefäße aufbewahrt, wird es sauer, indem es sich theilweise zersetzt.

Diese Zersetzung wird sehr durch kochende Alkalilösungen beschleunigt. Hierbei destillirt Alkohol über und es bleibt Alkali an phosphorige Säure gebunden zurück. Salpetersäure wirkt sehr heftig auf diesen Amyläther ein. Bei der Destillation mit dieser Säure gehen Tropfen eines gelblichen Oeles über, während man einen deutlichen Geruch nach Baldriansäure bemerkt.

Kocht man den Aether mit salpetersaurem Silberoxyd, so wird dasselbe vollständig reducirt und man erhält eine schwarze, phosphorsaures Silberoxyd enthaltende Masse. Chlor absorbirt er in großer Menge. Beim Beginn der Reaction erhitzt sich die Flüssigkeit unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas. Läßt man gleichzeitig Wärme oder Licht einwirken, so erhält man sehr chlorhaltige, farblose und zähe Producte, welche sich nach einiger Zeit unter Chlorwasserstoffentwicklung zersetzen. Im Dunkeln und bei 0° operirend, erhielt ich eine einfache Chlorverbindung, welche Gegenstand einer späteren Mittheilung seyn wird.

Die Analyse des amylophosphorigsauren Amyloxyds war nicht ohne Schwierigkeit. Der Kohlen- und Wasserstoff verbrennen leicht und lassen sich auf gewöhnliche Weise gut bestimmen. Dasselbe gilt nicht für den Phosphor. Beim Behandeln der Materie mit concentrirter Salzsäure erleidet man Verluste, sey dieß in Folge einer unvollkommenen Oxydation oder dadurch, daß eine kleine Menge des Products verflüchtigt oder weggeschleudert wird. Dieses Verfahren hat mir niemals übereinstimmende Resultate gegeben. Ich versuchte zur Erreichung meines Zweckes den Aether mit kohlensaurem Natron und Salpeter zu zersetzen und die Phosphorsäure nach Berthier's Methode im Rückstand zu bestimmen. Ich gestehe, daß ich vor diesen Schwierigkeiten zurückgeschreckt wäre, wenn mir nicht mein Lehrer die Wage anvertraut hätte, deren er sich zur Analyse der Luft bediente, womit es mir möglich war, ein weit einfacheres und genaueres Verfahren einzuschlagen. Ich verbrannte den Aether

mit reinem Kupferoxyd in einem Strom von Sauerstoffgas und bestimmte durch genaues Wägen vor und nach dem Experimente das Verhältniß der von dem Oxyd gebundenen Phosphorsäure. Dieses Verfahren gab mir befriedigende Resultate. Da ich glaube, daß es unter ähnlichen Umständen zur Bestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen dienen könne, so kann ich nicht umhin, die nöthigen Vorsichtsmafsregeln hier anzugeben.

Es ist unumgänglich nöthig, für diese Analyse weifses böhmisches Glas oder solches aus Plaine-de-Walch zu wählen, welches bei Rothglühhitze in seiner Form nicht geändert wird. Es versteht sich von selbst, daß man reines Kupferoxyd anwendet, was man durch Glühen des salpetersauren Salzes erhält; ehe ich mich dessen bediente, trug ich immer Sorge, es in einem Strom von Sauerstoffgas zum Rothglühen zu erhitzen. Die Verbrennung muß in einem Strom von reinem und trockenem Gas vor sich gehen, dann wollte man die Materie mit Kupferoxyd verbrennen und am Ende der Operation das reducirte Kupfer oxydiren, wie dieß bei den gewöhnlichen Analysen geschieht, so würde man nicht sicher seyn vor der Bildung von Kupferoxydul. Dieses würde, geschmolzen und zusammengebacken, der Einwirkung des Sauerstoffs entgehen. Bewerkstelligt man einen langsamen und ununterbrochenen Strom von Gas während der ganzen Dauer der Operation, so vermindert man den angegebenen Uebelstand, ohne daß Verpuffungen entstehen.

Die gefundene procentische Zusammensetzung ist folgende :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	54,17	54,36	54,02	54,65	54,04
Wasserstoff	10,32	10,26	10,32	10,46	10,47.
	durch Salpetersäure			durch Sauerstoff	
	VI.			VII.	
Phosphor	11,75			13,06.	

Eine andere Probe ergab :

	VIII.	IX.
Kohlenstoff	54,39	—
Wasserstoff	10,43	—
Phosphor	—	12,85.

Die Berechnung erfordert :

	$\text{PHO}_4, 2 \text{C}_{10} \text{H}_{11} \text{O}$
Kohlenstoff	53,81
Wasserstoff	10,31
Phosphor	14,34
Sauerstoff	21,54
	<hr/> 100,00.

Man bemerkt, daß die Analysen einen kleinen Ueberschuß von Kohlenstoff gegeben haben, und daß der gefundene Phosphor zu gering ist.

Dieser Umstand erklärt sich leicht durch die Gegenwart von etwas Fuselöl oder Amylchlorür in dem analysirten Product. Beide Körper sind an Kohlenstoff viel reicher als der Aether. Trotz der Unvollkommenheit eines so complexen und schwer zu reinigenden Körpers führen die obigen Analysen nothwendig zu der Formel :

Wenn das amyolphosphorigsaure Amyloxyd wasserfreie phosphorige Säure und folglich 1 Aeq. Wasser weniger als die obige Formel angiebt, so hätte man 56,1 pC. Kohlenstoff erhalten müssen, Zahlen, welche merklich von denen der Analyse abweichen.

Der amyolphosphorigsaure Aether, im luftleeren Raume destillirt, gab zwischen 54,9 und 55,3 pC. Kohlenstoff, aber es ist evident, daß es Fuselöl oder Zersetzungsproducte enthält, da der Destillationsrückstand immer sehr sauer ist.

Amylphosphorige Säure, ($\text{PHO}_4 \text{C}_{10} \text{H}_{11} \text{O}, \text{HO}$). — Diese Verbindung entspricht der ätherphosphorigen Säure. Sie bildet

sich zugleich mit dem amyolphosphorigsauren Amyloxyd durch die Einwirkung des Phosphorchlorürs auf das Fuselöl. Kohlensaures Natron bewirkt in der mit reinem Wasser gewaschenen ölartigen Flüssigkeit, welche sich bei seiner Reaction erzeugt, ein lebhaftes Aufbrausen. Die Säure löst sich und der Aether bleibt zurück, vorausgesetzt, daß die Flüssigkeiten ein wenig verdünnt sind. Gegenfalls löst sich Alles auf. Verdünnt man aber mit Wasser, so ist es leicht, den Aether zu trennen, er scheidet sich in Tröpfchen ab und sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Man trennt ihn durch Abgießen und Schütteln der wässerigen Lösung des amyolphosphorigsauren Natrons mit gewöhnlichem Aether. Die wässrige Flüssigkeit wird sodann mit Salzsäure niedergeschlagen, wodurch eine bedeutende Trübung und Abscheidung einer öligen Schicht von amyolphosphoriger Säure entsteht. Diese Flüssigkeit schwimmt oben auf, weil sie ein wenig Schwefeläther enthält. Ist diese verflüchtigt, so sammelt sich die Säure auf dem Boden des Gefäßes. Um sie von etwas anhängendem Chlornatrium zu trennen, löst man sie wieder in reinem Wasser auf und schlägt sie mit Salzsäure nieder. Man trennt nun die ölige Schichte von dem aufschwimmenden Wasser. Um die Säure rein zu erhalten, reicht es hin, sie gelinde zu erhitzen und dem luftleeren Raume auszusetzen, um Wasser und Spuren von Chlorwasserstoff zu verjagen. Sie ist eine ölige Flüssigkeit von größerer Dichtigkeit als das Wasser. Frisch bereitet ist sie fast geruchlos, schmeckt aber sehr sauer.

In der Wärme zersetzt sie sich und erzeugt Producte, welche mit rufsender Flamme brennen, während phosphorige Säure als Rückstand bleibt, welche sich bei erhöhter Temperatur in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure zerlegt. Frisch bereitet löst sie sich vollkommen in reinem Wasser auf, Salzsäure schlägt sie aus dieser Lösung nieder. Wenn man sie aus längerer Zeit aufbewahrtem Natronsalz niederschlägt, so löst sie sich nicht in

Wasser. Die längere Zeit aufbewahrte Säure selbst löst sich nie vollkommen in Wasser. Diese Lösung zersetzt sich dann auch schnell in Fuselöl und phosphorige Säure.

Die amyolphosphorige Säure ist vollkommen löslich in Alkalien und löst kohlensaure Alkalien unter Aufbrausen. Die Lösungen reduciren die Silbersalze. — Drei verschiedene Proben ergaben bei der Analyse folgenden Procentgehalt :

	I.	II.	III.	IV.	V.	berechnet
Kohlenstoff	39,17	39,34	39,75	39,60	—	39,21
Wasserstoff	8,58	8,53	8,61	8,48	—	8,49
Phosphor	—	—	—	—	19,72	20,91
Sauerstoff	—	—	—	—	—	31,39
						<hr/> 100,00.

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

Die Verbindungen, welche diese Säure mit Basen bildet, sind unbestimmt und zersetzen sich sehr leicht. Ich konnte das Kali- und Natronsalz nur in gelatinösem Zustand erhalten. Das Barytsalz trocknet im luftleeren Raume zu einer weichen Masse ein, welche zerfließlich und in Wasser sehr löslich ist.

Das Bleisalz ist wenig löslich in Wasser und Alkohol. Es ist ein käsiger Niederschlag, welcher sich sogar im trocknen Zustande bald zersetzt und an feuchter Luft aufbewahrt, einen deutlichen Geruch nach Fuselöl verbreitet.

Schlussfolgerungen.

Ich habe in dieser Abhandlung folgende Thatsachen mitgetheilt :

1) Die unterphosphorige Säure ist eine einbasische Säure; die Salze, welche sie mit den Basen bildet, enthalten alle 2 Aeq. Wasser.

2) Die phosphorige Säure ist eine zweibasische Säure.

3) Die neutralen phosphorigsauren Salze behalten wenigstens

1 Aeq. Wasser zurück, dessen Elemente innig mit denen der phosphorigen Säure vereinigt sind.

4) Die phosphorige Säure hat eine grofse Neigung saure Salze zu bilden, welche wenigstens 2 Aeq. Wasser enthalten.

5) Diese Säure bildet mit gewöhnlichem Alkohol und mit Fuselöl der Phosphorweinsäure analoge Säuren.

6) Sie vereinigt sich mit 2 Aeq. Amyloxyd zu amyolphosphorigsaurem Amyloxyd.

7) Man findet auch in den Aetherverbindungen der phosphorigen Säure das zu ihrer Constitution nöthige Wasser wieder.

Aus diesen Thatsachen kann man folgende theoretische Schlüsse ziehen :

Nach Lavoisier's Theorie bilden alle Säuren des Phosphors eine Reihe, deren verschiedene Glieder durch Substitution von einander hergeleitet werden können. Die phosphorige Säure ist Phosphorsäure, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt ist. In der unterphosphorigen Säure haben 2 Aeq. Wasserstoff den Platz von 2 Aeq. Sauerstoff eingenommen.

Phosphorsäure $\text{PO}_5 + 3 \text{HO}$

Phosphorige Säure $\text{P}(\text{HO}_4) + 2 \text{HO}$

Unterphosphorige Säure $\text{P}(\text{H}_2 \text{O}_3) + \text{HO}$.

Diese Relationen ergeben sich auf eben so evidente Weise, wenn man diese Säuren nach Davy's Theorie betrachtet. Man hat alsdann :

Einbasische Säuren	Zweibasische Säuren	Dreibasische Säuren
PHO_6	$\text{PH}_2 \text{O}_7$	$\text{PH}_3 \text{O}_8$
Metaphosphorsäure.	Paraphosphorsäure.	Phosphorsäure.
$\text{PH}_2 \text{O}_5$	$\text{PH}_3 \text{O}_6$	
Unbekannt.	Phosphorige Säure.	
$\text{PH}_2 \text{O}_4$		
Unterphosphorige Säure.		

Man sieht, daß die Menge des Wasserstoffs constant bleibt für die unterphosphorige, phosphorige und Phosphorsäure, und daß das Sättigungsvermögen mit dem Verhältniß des Sauerstoffs zunimmt. Wenn man annimmt, daß die unterphosphorige Säure aus der Metaphosphorsäure entsteht, so ist es leicht erklärlich, warum sie nur 1 Aeq. durch Metall ersetzbaren Wasserstoff enthält; eben so kann die phosphorige Säure, aus einer zweibasischen Säure entstehend, nur 2 Aeq. basischen Wasserstoff enthalten.

Es scheint hiernach, als wenn sich die Theorie von Davy besser zur Erklärung der in dieser Abhandlung besprochenen Thatsachen eigene, als diejenige von Lavoisier.

Die Formeln :

welche die unterphosphorige, phosphorige und Phosphorsäure repräsentiren, sind übrigens unabhängig von jeder Hypothese über innere Anordnung der Moleküle. Heutzutage, wo die Fragen über die Moleküle noch so im Dunkeln sind, möchte wohl die einfachste Bezeichnung vorzuziehen seyn, welche doch sicherlich der directe Ausdruck der Analysen ist.

Ueber die medicinische Wirkung des Leberthrans und deren Ursachen; von Prof. Dr. *Knapp*.

Schwerlich hat sich das Urtheil der praktischen Aerzte je so einstimmig für die Wirksamkeit eines Arzneimittels ausgesprochen, als dieß bei dem Leberthran der Fall ist. Auch hat sich seine Anwendung, gestützt auf die zahlreichen Erfolge und den ungetheilten Beifall, in's Ungeheuere ausgedehnt, um so