ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXV. Bandes zweites Heft.

Untersuchung über die pyrophosphorsauren Salze; von Dr. Ad. Schwarzenberg *).

Da von den Salzen, welche die Pyrophosphorsäure bildet, bis jetzt nur sehr wenige untersucht worden sind, so war es nicht ohne Interesse, dieselben einer genauern Untersuchung zu unterwerfen. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. von Liebig übernahm ich diese Arbeit, die ich zum Theil im Laboratorium desselben, zum Theil im Laboratorium des Hrn. Hofrath Wöhler ausführte. Die Resultate dieser Arbeit sind folgende :

Pyrophosphorsäure. — Um diese Säure darzustellen, zersetzt man bekanntlich pyrophosphorsaures Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff. Um sich größere Quantitäten dieser Säure zu bereiten, ist dies eine mehrere Tage lang dauernde Operation und ich versuchte daher das Bleisalz mit verdünnter Schwefelsäure zu zerlegen; der Schwefelsäureüberschuß wurde mit Barytwasser ausgefällt. Kam Barytwasser im Ueberschuß hinzu, so blieb der pyrophosphorsaure Baryt in der Säure gelöst; blieb aber noch eine Spur Schwefelsäure bei der Pyrophosphorsäure,

*) Aus dessen Inauguraldissertation.

so war sie binnen 24 Stunden zum größten Theil in gewöhnliche Phosphorsäure umgewandelt. Dasselbe geschieht durch eine geringe Menge einer andern Mineralsäure. Unter diesen Umständen mußte ich zum gewöhnlichen Verfahren zurückkehren.

Peligot *) erhielt diese Säure in undeutlichen Krystallen, dem Krümelzucker ähnlich, die aus 2HO , PO_5 bestanden.

Pyrophosphorsaures Kali. — Graham giebt an, daß das Salz, welches man durch Glühen von $2 \text{KO} \left\{ \text{HO} \right\} \text{PO}_5$ erhält, pyrophosphorsaures Kali sey; löst man es in Wasser, so soll es alle Eigenschaften eines pyrophosphorsauren Salzes haben und beim Erstarren wieder das basische Wasseratom annehmen.

Man stellt es dar, indem man gewöhnliche Phosphorsäure mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat vermischt, aber so, daß noch etwas freie Phosphorsäure vorhanden ist, die Flüssigkeit also noch äußerst schwach sauer reagirt. Man setzt nun noch mehr Alkohol hinzu, so daß die Flüssigkeit milchig wird. Nach 24 Stunden hat sich ein dicker, saurer Syrup abgeschieden, welcher ein Gemenge von $2 \text{KO} \left\{ \text{HO} \right\} \text{PO}_5$ und $2 \text{KO} \left\{ \text{HO} \right\} \text{PO}_5$ ist. Dieser Syrup wird in eine Platinschale gebracht, zur Trockne verdampft und geglüht.

Es entsteht neutrales pyrophosphorsaures Kali und metaphosphorsaures Kali, die sich durch die Unlöslichkeit des letzteren in Wasser leicht trennen lassen.

Man hat bei der Darstellung dieses Salzes darauf zu sehen, daß kein Ueberschuß von Aetzkali hinzukommt, weil sonst $2 \text{KO} \left\{ \text{HO} \right\} \text{PO}_5$ durch Alkohol gefällt wird, dem nothwendigerweise Aetzkali anhängt. Beim Glühen entsteht dann 3KO , PO_5 und

*) Annales de chimie et physique, v. 73. p. 286.

2 KO, PO₅, die sich aber durch Wasser und Alkohol nicht trennen lassen.

Das pyrophosphorsaure Kali ist im geglühten Zustande eine geschmolzene, weisse Masse, die mit der grössten Schnelligkeit an der Luft zerfließt. Seine wässerige Lösung reagirt alkalisch und läßt sich kochen, ohne dafs es in gewöhnlich phosphorsaures Salz umgewandelt wird. Wird es hingegen mit Kalihydrat vermischt, im Wasserbade concentrirt oder gekocht, so geht es in gewöhnlich phosphorsaures Salz über.

Zur Analyse wurde das geschmolzene Salz in Wasser gelöst, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt und das pyrophosphorsaure Silberoxyd abfiltrirt, geglüht und gewogen. Der Silberüberschufs wurde mit Schwefelwasserstoffgas ausgefällt und das Kali als salpetersaures Salz bestimmt.

0,9428 Grm. geschmolzenes Salz gaben 1,7112 Grm. 2 AgO, PO₅ und 1,1465 Grm. salpetersaures Kali.

In 100 Theilen wurde also gefunden :

	Berechnet nach 2 KO PO ₅ .	
KO 56,71	94,4	56,93
PO ₅ 42,71	71,4	43,07
	<hr/>	
	99,42	100,00.

Stellt man die syrupdicke Lösung des pyrophosphorsauren Kali über Schwefelsäure zum Eindampfen, so erstarrt sie zu einer blendend weissen, strahligen Masse.

1,4556 Grm. verloren beim Glühen 0,2055 Grm. HO.

Es wurde gefunden :

	Berechnet nach 2 KO, PO ₅ + 3 aq.	
2 KO, PO ₅ 85,89	165,8	86
HO 14,11	27	14
	<hr/>	
	100,00	100.

1 Atom Wasser geht unter 100° C. weg.

0,8831 Grm. über Schwefelsäure erstarrtes Salz verlor bei 180° 0,0866 Grm. HO = 9,8 pC.

2 Atomen entspricht 9,79 pC.

Das bei 180° zurückbleibende Salz = 2 KO, PO₅ + aq. ist nicht in c phosphorsaures Salz umgewandelt; denn es fällt salpetersaures Silberoxyd weiß.

Das dritte Atom Wasser geht erst vollständig bei 300° C. weg.

0,8831 Grm. 2 KO, PO₅ + 3 aq. verloren bei 300° C. 0,1241 Grm. HO = 14,05 pC.

Saures pyrophosphorsaures Kali. — Man löst das neutrale Kalisalz in Essigsäure und setzt Alkohol hinzu; es entsteht saures pyrophosphorsaures Kali, das sich als ein Syrup ausscheidet, und essigsaures Kali, das in Alkohol gelöst bleibt.

2 KO, PO₅ und $\overline{\text{Ac}}$, HO geben $\begin{matrix} \text{KO} \\ \text{HO} \end{matrix} \left\{ \text{PO}_5 \text{ und } \overline{\text{Ac}} \right.$

Man gießt die über dem Syrup stehende Flüssigkeit ab und wäscht ihn noch einige Male mit Alkohol ab.

Das saure pyrophosphorsaure Kali wird dann in einer Schale über Schwefelsäure gestellt, worauf es nach einigen Tagen fest wird.

Es ist weiß, zerfließlich, seine Auflösung in Wasser reagirt sauer und läßt sich kochen, ohne in gewöhnlich phosphorsaures Salz überzugehen.

1,9664 Grm. gaben beim Glühen 0,1402 Grm. HO.

1,7810 Grm. geglühtes Salz in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia gefällt, gab 1,7295 Grm. 2 MgO, PO₅ = 1,0958 Grm. PO₅.

In 100 Theilen sind also enthalten :

Berechnet			
KO	37,14	47,2	36,99
HO	7,13	9	7,05
PO ₅	55,73	71,4	55,96
	100,00	127,6	100,00.

Pyrophosphorsaures Kaliammoniumoxyd. — Es wird erhalten, wenn man saures phosphorsaures Kali mit Ammoniak übersättigt und über einem Gemenge von gebranntem Kalk und Salmiak eindampft. Es ist weifs, zerfliefslich, seine Auflösung reagirt alkalisch, verliert beim Kochen Ammoniak und geht in saures phosphorsaures Kali über; wird es mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so reagirt die über dem weissen Niederschlag stehende Flüssigkeit sauer.

Zur Analyse wurde das Salz geglüht und das weggehende Ammoniak in Salzsäure aufgefangen. Eine andere Quantität wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Bleiüberschufs mit Schwefelwasserstoff fortgeschafft und das Kali als salpetersaures Salz gewogen.

0,7462 Grm. gaben beim Glühen 0,1189 Grm. Wasser und Ammoniak.

0,7462 Grm. gaben 0,2873 Grm. Platin.

1,1506 Grm. gaben 0,8313 Grm. salpetersaures Kali.

In 100 Theilen wurde mithin gefunden :

		berechnet	
KO	33,65	2 KO	94,4
NH ₃	6,61	NH ₃	17
HO	9,33	3 HO	27
PO ₅	50,41	2PO ₅	142,8
100,00		281,2	100,00

nach der Formel :

Auch versuchte ich ein dem Phosphorsalz entsprechendes Kalisalz hervorzubringen. Ich vermischte nämlich 2 KO, HO, PO₅ mit Salmiak und überliess das Ganze der freiwilligen Verdunstung. Es hatten sich fast nur Quadratoclaëder von saurem gewöhnlich phosphorsauren Kali gebildet, denen sehr wenige säulenförmige

Krystalle beigemengt waren. Ein ähnliches Resultat wurde erhalten, als ich saures phosphorsaures Kali mit Ammoniak übersättigte und der freiwilligen Verdunstung überliefs. Die octaëdrischen Krystalle wurden zwischen Papier geprefst und analysirt.

0,9119 Grm. gaben beim Glühen 0,1209 Grm. Wasser.

0,7720 Grm. geglühtes Salz in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia gefällt, gab 0,7231 Grm. 2 MgO, PO₅.

Es wurde also gefunden :

		berechnet	
KO	34,68	KO	47,2 34,55
HO	13,25	2HO	18 13,18
PO ₅	52,07	PO ₅	71,4 52,27
100,00		136,6	100,00

nach der Formel :

Pyrophosphorsaures Natron. — Es entsteht durch Glühen des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons. Es ist zu einem farblosen Glase schmelzbar, das beim Erkalten opak und eckig wird. In Wasser ist es schwerer löslich als das gewöhnliche phosphorsaure Natron; seine Auflösung reagirt alkalisch (Clarke).

Es krystallisirt in klinorhombischen Prismen (Haidinger). Die Krystalle bestehen aus :

und verlieren ihr Wasser unter der Glühhitze (Clarke).

Bei 120° getrocknet, verlor es beim Glühen noch 0,3 pC. Wasser; über Schwefelsäure getrocknet, verliert es sein Wasser, das es an der Luft wieder aufnimmt (Blücher).

Durch Kochen mit Phosphorsäure, Schwefel -, Salpeter-,

Salz- oder Essigsäure wird es in gewöhnlich phosphorsaures Natron verwandelt (Stromeyer a. a. O.).

Saures pyrophosphorsaures Natron. — Graham erhielt dieses Salz, indem er das saure phosphorsaure Salz einige Stunden lang gewöhnlich einer Temperatur von 190 bis 204° C. aussetzte; es gingen dabei die 2 Aeq. Krystallwasser und 1 Aeq. basisches Wasser fort; es blieb $\begin{matrix} \text{NaO} \\ \text{HO} \end{matrix} \left\{ \text{PO}_3 \right.$ zurück.

Ich erhielt dieses Salz, indem ich das neutrale Salz, krystallisiertes oder geschmolzenes, diefs ist ganz gleichgültig, in Essigsäure auflöste, wobei eine bedeutende Temperaturerniedrigung eintrat, und dann Alkohol hinzusetzte. Das saure Salz scheidet sich krystallinisch aus, während essigsaures Natron gelöst bleibt. Es wird abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen.

Es stellt ein weisses, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver dar; man kann es in meßbaren Krystallen erhalten, wenn man auf die wässrige Lösung eine Schicht Alkohol gießt, aber so, daß er sich nicht mit Salzlösung mischt. Seine Auflösung reagirt sauer und kann gekocht werden, ohne sich zu verändern. Mit Natron gesättigt, giebt sie Krystalle von neutralem pyrophosphorsaurem Natron. Salpetersaures Silberoxyd, Bleioxyd und Baryt werden unter Freimachung der Hälfte der Salpetersäure weifs gefällt.

Das Natron wurde bestimmt, indem das Salz mit essigsaurem Bleioxyd, der Bleiüberschufs durch Schwefelwasserstoff gefällt, und das Filtrat mit Salpetersäure eingetrocknet, geschmolzen und gewogen wurde.

0,8833 Grm. gaben nach dem Glühen 0,0760 Grm. = 8,6 pC. Verlust.

0,7548 Grm. gaben beim Glühen 0,0625-Grm. Wasser = 8,26 pC.

1,3760 Grm. gaben mit essigsaurem Bleioxyd 3,5951 Grm.
2 PbO, PO₅ und 1,0384 Grm. salpetersaures Natron.

In 100 Theilen sind hiernach enthalten :

		herechnet nach NaO HO, PO ₅	
NaO	27,50	31,2	27,95
HO	8,43	9	8,07
PO ₅	63,15	71,4	63,98
	99,08	111,6	100,00.

Löst man das gewöhnliche phosphorsaure Natron in Salpetersäure und setzt Alkohol hinzu, so entsteht saures phosphorsaures Natron $\frac{\text{NaO}}{2 \text{ HO}} \left\{ \text{PO}_5 \right.$, das sich krystallinisch ausscheidet, und salpetersaures Natron, das gelöst bleibt.

Pyrophosphorsaures Natronkali. — Sättigt man das saure Natronsalz mit kohlenaurem Kali und concentrirt die Lösung bis zu einem dünnen Syrup, so gesteht die ganze Masse beim Erkalten zu einem Magma von feinen Krystallnadeln, deren Form ein klinorhombisches Prisma zu seyn scheint.

Dieses Salz ist weiß und durchsichtig, seine wässerige Auflösung reagirt alkalisch. Die Krystalle wurden zwischen Papier geprefst und so der Analyse unterworfen.

Es wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Bleiüberschufs durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure eingedampft, erhitzt und gewogen.

Das erhaltene Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium wurde in Wasser gelöst und mit einem Ueberschufs von Platinchlorid abgedampft. Das Natriumplatinchlorid wurde vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirt und aus dem Gewicht des letzteren der Kaligehalt berechnet.

1,3451 Grm. Salz verloren beim Glühen 0,5663 Grm. Wasser und gaben 0,6918 Grm. K Cl + Na Cl; ferner 1,2668 Grm. Kaliumplatinchlorid.

Es wurde in 100 Theilen also erhalten :

		berechnet		
KO	18,18	KO	47,2	18,30
NaO	12,08	NaO	31,2	12,10
PO ₅	27,64	PO ₅	71,4	27,71
HO	42,10	12 HO	108	41,89
100,00		257,8	100,00	

nach der Formel :

Pyrophosphorsaures Ammoniumoxyd. — Pyrophosphorsäure wurde mit Ammoniak übersättigt und Alkohol hinzugesetzt. Die Flüssigkeit wurde trübe und nach 24 Stunden hatten sich die Wände des Glases mit Krystallblättchen überzogen.

Dieses Salz besteht aus kleinen Krystallnadeln, die sich zu Blättchen vereinigt haben; es ist in Wasser leicht löslich und seine Auflösung reagirt alkalisch. Es läßt sich mit Wasser kochen, ohne in phosphorsaures Salz überzugehen, aber es verliert Ammoniak und geht in saures pyrophosphorsaures Salz über. Mit Ammoniak erwärmt, entsteht phosphorsaures Salz; es verhält sich also in dieser Beziehung dem Kalisalz ähnlich. Salpetersaures Silberoxyd wird weiß gefällt und die darüber stehende Flüssigkeit ist neutral. Das Salz wurde über einem Gemenge von gebranntem Kalk und Chlorammonium getrocknet.

0,7254 Grm. gaben mit Bleioxyd geglüht 0,4190 Grm. PO₅.

0,8483 Grm. gaben mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid zur Trockne verdampft 3,0387 Grm. Platinsalmiak.

Es wurden also gefunden :

		berechnet		
NH ₃	27,27	2 NH ₃	34	27,55
HO	14,97	2 HO	18	14,58
PO ₅	57,76	PO ₅	71,4	57,87
100,00		123,4	100,00	

nach der Formel :

Saures pyrophosphorsaures Ammoniumoxyd. — Löst man das neutrale Salz in Essigsäure und setzt Alkohol hinzu, so scheidet sich das saure Salz als ein dicker Syrup aus, der sich nach einiger Zeit in kleine, perlmutterglänzende Krystallblättchen verwandelt. Das Salz wurde abfiltrirt und mit Alkohol vom essigsauren Ammoniak befreit.

Es ist in Wasser leicht löslich; die Lösung läßt sich kochen, ohne in phosphorsaures Salz überzugehen; sie reagirt sauer. Salpetersaures Silberoxyd wird unter Freimachung der Hälfte der Salpetersäure weiß gefällt.

Das Salz wurde über Schwefelsäure getrocknet.

0,6203 Grm. gaben mit Bleioxyd geglüht 0,4134 Grm. Phosphorsäure.

0,0966 Grm. wurden geglüht, das Ammoniak in Salzsäure aufgefangen und mit Platinchlorid zur Trockne verdampft; ich erhielt 0,0970 Grm. Platin.

Es wurde also gefunden :

		berechnet	
NH ₃	17,24	NH ₃	17 15,98
HO	16,12	2 HO	18 16,92
PO ₅	66,64	PO ₅	71,4 67,10
100,00		106,4	100,00

nach der Formel :

Pyrophosphorsaures Natronammoniumoxyd. — Wird das saure Natronsalz in Wasser gelöst und mit Ammoniak gesättigt, so erhält man, wenn die Lösung über einem Gemenge von gebranntem Kalk und Salmiak abgedampft wird, Krystallprismen, welche in das klinorhombische System zu gehören scheinen.

Dieser Körper ist weiß, leicht löslich in Wasser, verliert beim Kochen Ammoniak und geht in saures pyrophosphorsaures Natron über.

0,7026 Grm. gaben beim Glühen 0,4093 Grm. metaphosphorsaures Natron, denn 0,9013 Grm. geglühtes Salz, ähnlich wie das saure Natronsalz analysirt, gaben 0,7463 Grm. salpetersaures Natron = 30,31 pC. Natron; das metaphosphorsaure Natron enthält der Theorie nach 30,4 pC. Natron.

0,2601 Grm. in einer Röhre geglüht und das Ammoniak in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen, gab mit Platinchlorid zur Trockne verdampft, 0,3483 Grm. Platinsalmiak.

In 100 Theilen wurde hiernach gefunden :

		berechnet	
NaO	17,70	NaO	31,2
NH ₃	10,18	NH ₃	17
PO ₅	40,55	PO ₅	71,4
HO	31,57	6 HO	54
100,00		173,6	100,00

nach der Formel :

Pyrophosphorsaurer Baryt. — Man fällt Chlorbarium mit pyrophosphorsaurem Natron. Pyrophosphorsäure wird durch Barytwasser gefällt.

Er ist ein amorphes, weißes Pulver, das etwas in Wasser löslich ist. Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure lösen ihn auf; in Essigsäure und pyrophosphorsaurem Natron ist er unlöslich. Er ist in schwefelige Säure haltigem Wasser löslich; aber 24 Stunden der Luft ausgesetzt, hat sich schwefelsaurer Baryt niedergeschlagen, während Phosphorsäure frei geworden ist. Dieses Salz ist in viel Pyrophosphorsäure löslich.

1,2015 Grm. geglühtes Salz gab in Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure gefällt, 1,2453 Grm. schwefelsauren Baryt.

1,4513 Grm. bei 100° C. getrocknet, verlor beim Glühen 0,0583 Grm. Wasser = 4,02 pC.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz wurde also gefunden :

		berechnet nach 2 BaO, PO ₅ .	
BaO	68,08	153,2	68,21
PO ₅	31,92	71,4	31,79
<hr/>		<hr/>	
100,00		224,6	100,00

Der Formel :

entspricht ein Wassergehalt von 3,85 pC.

Pyrophosphorsaure Strontian. — Wird salpetersaurer Strontian mit pyrophosphorsaurem Natron gefällt, so erhält man in der Kälte ein amorphes, weißes Pulver. Erwärmt man aber die Flüssigkeiten, so verwandelt sich der amorphe Niederschlag in kleine Krystalle. Sie haben eine weiße Farbe, sind etwas in Wasser löslich, vollkommen in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure und unlöslich in Essigsäure, sowie in pyrophosphorsaurem Natron.

0,8146 Grm. im Wasserbade getrocknet, verlor beim Glühen 0,0388 Grm. Wasser = 4,76 pC.

0,5997 Grm. bei 110° C. getrocknet, verlor beim Glühen 0,0192 Grm. Wasser = 3,36 pC.; über 100° C. erhitzt, fängt also das Krystallwasser schon an fortzugehen.

1,4167 Grm. geglühtes Salz gaben in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Schwefelsäure und Alkohol gefällt, 1,4847 Grm. schwefelsauren Strontian.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz sind also gefunden worden :

		berechnet nach 2 SrO, PO ₅ .	
SrO	59,22	104	59,19
PO ₅	40,78	71,4	40,71
<hr/>		<hr/>	
100,00		175,4	100,00

Die Formel :

verlangt einen Wassergehalt von 4,88 pC.

Pyrophosphorsaurer Kalk. — Chlorcalcium wurde mit pyrophosphorsaurem Natron gefällt. So dargestellt ist er ein amorphes, weißes Pulver. Löst man dieses amorphe Salz in mit schwefeliger Säure gesättigtem Wasser auf und erwärmt die Lösung, so scheidet sich, je nachdem die schwefelige Säure entweicht, das Kalkpyrophosphat in krystallinischen Krusten auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, die sich, wenn sie schwerer werden, zu Boden setzen.

Uebergießt man das krystallinische Kalksalz mit salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht salpetersaurer Kalk und weißes pyrophosphorsaures Silberoxyd, ein Beweis, daß es unveränderte Pyrophosphorsäure enthält.

Beide Salze sind etwas in Wasser löslich, vollkommen in Salpetersäure und Salzsäure, aber unlöslich in Essigsäure und pyrophosphorsaurem Natron.

Kalkwasser wird durch Pyrophosphorsäure gefällt, und der Niederschlag ist in viel Pyrophosphorsäure löslich.

0,7180 Grm. amorphes Salz bei 100° getrocknet, gaben beim Glühen 0,0678 Grm. Wasser = 9,44 pO.

1,0839 Grm. krystallinisches Salz bei 100° getrocknet, gaben beim Glühen 0,1066 Grm. Wasser = 9,83 pC.

0,6970 Grm. bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0482 Grm. Wasser = 6,91 pC.

I. 0,6488 Grm. geglühtes, aus Chlorcalcium und pyrophosphorsaurem Natron dargestelltes Salz, gaben in Salzsäure gelöst, mit Schwefelsäure und Alkohol gefällt, 0,6899 Grm. schwefelsauren Kalk.

II. 0,9685 Grm. geglühtes Salz, aus Kalkwasser und Pyrophosphorsäure erhalten, gaben ebenso analysirt, 1,0512 Grm. schwefelsauren Kalk.

III. 0,4498 Grm. krystallinisches, geglühtes Salz gaben 0,4764 Grm. schwefelsauren Kalk.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz wurde also gefunden :

	I.	II.	III.
CaO	43,77	44,68	43,59
PO ₅	56,23	55,32	56,41
	100,00	100,00	100,00

entsprechend der Formel :

welche verlangt :

2 CaO	56	43,96
PO ₅	71,4	56,04
	127,4	100,00.

Die Formel :

fordert 9,58 pC. Wasser ; diefs ist das bei 100° getrocknete Salz.

Bei 110° getrocknet, entspricht ihm die Formel :

welche einen Wassergehalt von 6,61 pC. verlangt.

Pyrophosphorsaure Magnesia. — Wach*) giebt an, dafs schwefelsaure Magnesia nur bei Gegenwart von Ammoniaksalzen durch pyrophosphorsaures Natron gefällt werde. Ich habe diefs nicht so gefunden.

Schwefelsaure Magnesia mit pyrophosphorsaurem Natron vermischt, giebt einen amorphen, dem Thonerdehydrat ähnlichen Niederschlag, der beim Trocknen ebenso zusammenbackt.

Löst man dieses Salz in schwefeliger Säure auf und kocht, so erhält man es als ein krystallinisches Pulver ; es enthält die Phosphorsäure noch als Pyrophosphorsäure.

*) Schweigger, Journ. Bd. 59. S. 297.

Bringt man Magnesia in eine Lösung von saurem Natronsalz, so löst sich dieselbe auf; beim Erwärmen aber scheidet sich die pyrophosphorsaure Magnesia aus, so dafs gewöhnlich die ganze Masse wie gelatinirte Kieselsäure aussieht.

Dieses Salz ist etwas in Wasser löslich, vollkommen in Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und pyrophosphorsaurem Natron.

0,9456 Grm. amorphes Salz bei 100° getrocknet, verlor beim Glühen 0,1922 Grm. = 20,32 pC. Wasser.

1,0007 Grm. krystallinisches Salz bei 100° getrocknet, verlor beim Glühen 0,2087 Grm. = 20,64 pC. Wasser.

0,7387 Grm. geglühtes amorphes Salz gaben in Salzsäure gelöst, beinahe bis zum Kochen erhitzt und mit Ammoniak gefällt, 0,7327 Grm. 2 MgO, PO₅.

0,7445 Grm. geglühtes krystallinisches Salz, ebenso analysirt, gab 0,7425 Grm. 2 MgO, PO₅.

Im wasserfreien Zustande enthält dieses Salz also :

	Amorphes	Krystallinisches
MgO	35,61	35,8
PO ₅	63,57	63,9
	<hr/> 99,18	<hr/> 99,7

entsprechend der Formel :

welche verlangt :

2 MgO	40	35,9
PO ₅	71,4	64,1
	<hr/> 111,4	<hr/> 100,0.

Die Formel :

verlangt einen Wassergehalt von 19,52 pC.

Pyrophosphorsaure Thonerde. — Man fällt die wässrige Lösung von sublimirtem Chloraluminium mit pyrophos-

phorsaurem Natron; die Flüssigkeit ist nach dem Fällern neutral.

2 Al₂ Cl₃ und 3 (2 NaO, PO₅) geben (2 Al₂ O₃, 3 PO₅) und 6 NaCl. Sie ist amorph, weiß, dem Thonerdehydrat ähnlich; sie löst sich in Mineralsäuren und in pyrophosphorsaurem Natron; nicht in Essigsäure (Wittstein); sie ist in schwefeliger Säure löslich, wird aber beim Kochen unkrystallinisch gefällt. Die neutrale pyrophosphorsaure Thonerde ist in Ammoniak sowie in Kali löslich.

Löst man das Thonerdesalz aber in Chlorwasserstoffsäure und fällt nun mit Ammoniak, so löst sich keine Thonerde, wenn das Ammoniak auch in bedeutendem Ueberschuß zugesetzt wird; ein Theil der Phosphorsäure bleibt aber beim Ammoniak in Lösung. Diese auf den ersten Blick sonderbaren Verhältnisse haben darin ihren Grund, daß neutrale pyrophosphorsaure Thonerde im Ammoniak löslich ist, aber nicht basisch pyrophosphorsaure Thonerde. Löst man nämlich die pyrophosphorsaure Thonerde in Salzsäure, so entsteht, man kann es sich wenigstens so denken, Chloraluminium und Pyrophosphorsäure; setzt man Ammoniak hinzu, so bildet sich pyrophosphorsaures Ammoniumoxyd und basisch pyrophosphorsaure Thonerde.

Wird ein auflösliches Thonerdesalz mit phosphorsaurem Natron gefällt, so löst sich die entstandene phosphorsaure Thonerde ebenfalls in Ammoniak auf. Eine Lösung von phosphorsaurer Thonerde in Salzsäure verhält sich zu Ammoniak ebenso wie das pyrophosphorsaure Salz.

Das Salz wurde nach der Methode von Otto analysirt.

0,9619 Grm. bei 110° getrocknet, verloren durch Glühen
0,2192 Grm. Wasser = 22,78 pC.

0,7311 Grm. geglühtes Salz in Salzsäure gelöst, mit Weinsäure, Ammoniak und schwefelsaurer Kalkerde versetzt, gab
2 MgO, PO₅ + xMgO = 0,7794 Grm.*)

*) Die beigemengte Magnesia rührte von mitgefällter weinsaurer Magnesia her.

Diefs wurde in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak und gewöhnlichem phosphorsaurem Natron gefällt; es wurde erhalten :

$$2 \text{ MgO, PO}_5 = 0,7961 \text{ Grm.}$$

der erhaltene Ueberschufs = 0,0167 Grm. ist Phosphorsäure, welchem 0,0264 Grm. 2 MgO, PO₅ entspricht; dies muß von 0,7961 Grm. 2 MgO, PO₅ abgezogen werden. Es wurde also erhalten : 0,7697 Grm. 2 MgO, PO₅.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz wurde also gefunden :

		berechnet	
Al ₂ O ₃	32,52	2 Al ₂ O ₃	102,8
PO ₅	67,48	3 PO ₅	214,2
<hr/>		<hr/>	
100,00		317,0	100,00

Der Formel :

entspricht ein Wassergehalt von 22,11 pC.

Pyrophosphorsaures Chromoxyd. — Krystallisirter Chromalaun wurde mit pyrophosphorsaurem Natron gefällt. Geschieht dies bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man einen schmutzig rothen Niederschlag; wendet man hingegen kochende Chromalaunlösung an, so erhält man ein hellgrünes Präcipitat.

Dieses Salz ist in pyrophosphorsaurem Natron, sowie in starken Mineralsäuren löslich; auch schwefelige Säure haltiges Wasser löst es auf, in der Wärme wird es aber wieder amorph niedergeschlagen; Aetzkali löst es ebenfalls.

Bei 100° C. getrocknet, nimmt es eine dunkler grüne Farbe an, die beim Glühen und Erkalten wieder heller wird.

Zur Analyse wurde es in einem Platintiegel mit chloresaurem Kali oxydirt, in Wasser gelöst und mit Salpetersäure stark erhitzt, um die Pyrophosphorsäure in Phosphorsäure zu verwandeln, dann mit Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia gefällt.

0,5255 Grm. geglühtes Salz gab 0,4800 Grm. 2 MgO, PO₃; (etwas chromhaltig).

0,9261 Grm. Salz bei 130° getrocknet, verloren beim Glühen 0,1292 Grm. Wasser = 13,95 pC.

In 100 Theilen enthält das wasserfreie Salz also :

		berechnet	
Cr ₂ O ₃	41,46	2 Cr ₂ O ₃	160
PO ₃	58,54	3 PO ₃	214,2
<hr/>		<hr/>	
100,00		374,2	100,00

Der Formel :

entspricht ein Wassergehalt von 14,4 pC.

Pyrophosphorsaures Manganoxydul. — Schwefelsaures Manganoxydul wurde mit pyrophosphorsaurem Natron gefällt.

Es ist ein amorphes, weißes Pulver, ist in starken Mineralsäuren, sowie in pyrophosphorsaurem Natron löslich. Durch Aetzkali wird es zersetzt. Löst man es in schwefelige Säure haltendem Wasser und kocht diese Lösung, so erhält man es in schönen perlmutterglänzenden Blättchen.

Zur Analyse wurde es in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und mit Ammoniumsulphhydrat digerirt. Das Schwefelmangan wurde in Salzsäure gelöst und kochend mit kohlensaurem Natron gefällt.

0,6732 Grm. geglühtes Salz gaben 0,3626 Grm. MnO, Mn₂ O₃.

0,6720 Grm. bei 100° C. getrocknet, gaben beim Glühen 0,1112 Grm. Wasser = 16,54 pC.

0,2504 Grm. bei 120° C. getrocknet, gaben beim Glühen 0,0150 Grm. Wasser = 6,0 pC.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz wurde gefunden :

		berechnet nach 2 MnO, PO ₃ .	
MnO	50,15	72	50,2
PO ₃	49,85	71,4	49,8
<hr/>		<hr/>	
100,00		143,4	100,0.

Dem bei 100° getrockneten Salz entspricht die Formel :

welche einen Wassergehalt von 15,86 pC. verlangt.

Dem bei 120° getrockneten Salz entspricht

welches einen Wassergehalt von 5,9 pC. verlangt.

Otto*) hat durch Fällen von Manganchlorür mit überschüssigem pyrophosphorsaurem Natron und Ammoniak ein krystallinisches, weißes Salz erhalten, das nach der Formel :

zusammengesetzt ist.

Pyrophosphorsaures Zinkoxyd. — Man fällt schwefelsaures Zinkoxyd durch pyrophosphorsaures Natron. Es bildet eine amorphe, weiße, voluminöse Masse, die beim Trocknen ähnlich wie Thonerdehydrat zusammenschrumpft. Leitet man in das in Wasser aufgeschlemmte Pulver schwefelige Säure, so löst es sich auf und beim Kochen wird es aus dieser Lösung als ein schweres, schön krystallinisches, weißes Pulver gefällt. Dieses krystallinische Pulver mit gewöhnlich phosphorsaurem Natron gekocht, giebt pyrophosphorsaures Natron, zum Beweis, dafs es unveränderte Pyrophosphorsäure enthält.

Das amorphe sowohl, wie auch das krystallinische Salz sind in Säuren und Kalilauge löslich; Ammoniak löst sie ebenfalls und Alkohol fällt hieraus eine syrupartige Masse.

Dieses Salz ist schmelzbar und zwar in der äufsern Löthrohrflamme zu einer opaken, weissen Kugel, die nach dem Schmelzen in der innern Flamme, ohne bedeutenden Zinkbeschlag zu geben, wasserhell und durchsichtig wird.

Durch Glühen dieses Salzes in einem Strome von Wasserstoffgas erhält man Sublimate von metallischem Zink und phos-

phoriger Säure, während sich etwas Phosphorwasserstoff entwickelt, das man leicht an der grünen Flamme des angezündeten Gases erkennen kann und daran, daß Sublimatlösung gelblich wird. Es bleibt eine weiße Masse zurück, die Phosphorsäure und Zinkoxyd enthält.

0,6618 Grm. geglühtes krystallinisches Salz gaben, in ClH gelöst, mit Ammoniak und Schwefelammonium digerirt, das Schwefelzink in Salzsäure gelöst und kochend mit kohlensaurem Natron gefällt, 0,3585 Grm. ZnO .

0,7250 Grm. krystallinisches Salz bei 100° getrocknet, gab beim Glühen 0,0612 Grm. Wasser = 8,44 pC.

0,7678 Grm. geglühtes amorphes Salz mit dem sechsfachen Gewicht kohlensaurem Natronkali geschmolzen, gab alkalihaltiges Zinkoxyd; dieß wurde in Salzsäure gelöst und kochend mit kohlensaurem Natron gefällt; es wurde erhalten 0,4105 Grm. ZnO .

In 100 Theilen wasserfreiem Salz wurde gefunden :

	Krystallinisches	Amorphes
ZnO	54,17	53,46
PO_5	45,83	46,54
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

entsprechend der Formel :

welche verlangt : 52,96 Zinkoxyd.

Der Formel :

entspricht ein Wassergehalt von 8,17 pC.

Vermischt man Zinkchlorür mit Ammoniak, Salmiak und pyrophosphorsaurem Natron, so entsteht ein flockiger Niederschlag, der nach Bette *) aus $3 (2 \text{ ZnO, PO}_5) + 2 \text{ NH}_3 + 9 \text{ aq.}$ besteht.

*) Annalen der Pharm. Bd. 15. S. 129.

Pyrophosphorsaures Kadmiumoxyd. — Schwefelsaures Kadmiumoxyd wurde durch das Natronsalz gefällt. Dieses Salz ist ein weißes, schwer zu Boden sinkendes Pulver, welches in Ammoniak, pyrophosphorsaurem Natron und Säuren löslich, in Aetzkali unlöslich ist. Durch Glühen in einem Wasserstoffstrome entstehen ähnliche Producte, wie beim Zinksalze. In schwefeliger Säure löst es sich und wird beim Kochen als perlmutterglänzende Blättchen gefällt.

Zur Analyse wurde es in Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Schwefelcadmium auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt und gewogen.

1,3124 Grm. bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,1181 Grm. Wasser = 8,99 pC.

1,1960 Grm. geglühtes Salz gab 0,8564 Grm. Schwefelcadmium.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz wurde gefunden :

		berechnet nach 2 CdO, PO ₅	
CdO	63,65	128	64,19
PO ₅	36,35	71,4	35,81
<hr/>		<hr/>	
100,00		199,4	100,00

Der Formel :

entspricht ein Wassergehalt von 8,28 pC.

Pyrophosphorsaures Eisenoxydul. — Vermischt man ein Eisenoxydulsalz mit pyrophosphorsaurem Natron, so erhält man einen weißen, amorphen Niederschlag, der sich an der Luft so gleich grünlich, später braun färbt.

Ein dem Otto'schen Mangansalz analoges konnte ich nicht hervorbringen.

Pyrophosphorsaures Eisenoxyd. — Man erhält es, wenn man sublimirtes Eisenchlorid in Wasser löst und mit pyrophosphorsaurem Natron fällt; die darüber stehende Flüssigkeit ist

neutral; denn fällt man säurefreies Eisenchlorid mit etwas in Ueberschuß zugesetztem, pyrophosphorsauren Natron und setzt dann kohlensaures Ammoniak hinzu, so löst sich das pyrophosphorsaure Eisenoxyd ohne das geringste Aufbrausen auf, während das Umgekehrte beim Fällen mit phosphorsaurem Natron stattfindet.

Das pyrophosphorsaure Eisenoxyd stellt ein beinahe weißes, etwas gelbliches Pulver dar, das beim Erhitzen auf 100° C. gelber wird und nach dem Glühen wieder heller. Es ist in Säuren und phosphorsaurem Natron löslich, ebenso im Ammoniak, in letzterem mit gelber Farbe; es ist unlöslich in Essigsäure, schwefeliger Säure und Salmiak. Löst man es in Salzsäure, ohne zu kochen, und fällt mit Ammoniak, so löst sich der Niederschlag vollkommen im überschüssigen Ammoniak auf, verhält sich also in dieser Beziehung vom Thonerdesalz verschieden. Von kohlensaurem Ammoniak wird es farblos gelöst, während phosphorsaures Eisenoxyd gelb gelöst wird.

Durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali wird es unvollkommen zersetzt. Zur Analyse wurde das Salz in Salzsäure gelöst, mit Weinsäure, Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia gefällt.

1,2841 Grm. bei 110° C. getrocknet, verloren beim Glühen 0,2268 Grm. Wasser = 17,66 pC.

0,7797 Grm. geglühtes Salz gaben 0,0792 Grm. 2 MgO, PO₅.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz wurde also gefunden :

			berechnet	
Fe ₂ O ₃	41,7	2 Fe ₂ O ₃	156	42,13
PO ₅	58,3	3 PO ₅	214,2	57,87
<hr/>			<hr/>	<hr/>
100,0			370,2	100,00.

Die Formel :

verlangt einen Wassergehalt von 17,95 pC.

Fällt man salzsäurehaltiges Eisenchlorid mit pyrophosphorsaurem Natron, so erhält man phosphorsaures Eisenoxyd, wie folgende Analyse ergibt und wie das Verhalten zu gewöhnlich phosphorsaurem Natron zeigt; man erhält nämlich beim Kochen mit diesem Salze kein pyrophosphorsaures Natron, was aber mit dem vorhergehenden Salze stattfindet.

0,4533 Grm. geglühtes Salz in Salzsäure gelöst, mit NH_3 und Schwefelammonium gefällt, das Schwefeleisen in Salpetersalzsäure gelöst, gab mit Ammoniak gefällt 0,2352 Grm. $\text{Fe}_2 \text{O}_3$.

In 100 Theilen wurde gefunden :

		berechnet	
$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	51,66	$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	78
PO_5	48,34	PO_5	71,4
	100,00		149,4
			100,0.

Pyrophosphorsaures Bleioxyd. — Essigsäures Bleioxyd wurde mit pyrophosphorsaurem Natron gefällt. Es ist ein amorphes, weißes Pulver, das in Salpetersäure, Aetzkali und pyrophosphorsaurem Natron löslich, in Ammoniak, Essigsäure und schwefeliger Säure unlöslich ist.

Zur Analyse wurde dieses Salz in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure und Alkohol gefällt.

2,1714 Grm. bei 100°C . getrocknet, verlor beim Glühen 0,0635 Grm. Wasser = 2,92 pC.

2,0315 Grm. geglühtes Salz gaben 2,1036 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz wurde gefunden :

		berechnet nach $2 \text{PbO}, \text{PO}_5$.	
PbO	76,29	224	75,83
PO_5	23,71	71,4	24,17
	100,00	295,4	100,00.

Der Formel :

entspricht ein Wassergehalt von 2,95 pC. Erhitzt man dieses Salz über 100° C., so wird es wasserfrei.

Pyrophosphorsaures Kupferoxyd. — Man fällt ein auflösliches Kupfersalz mit pyrophosphorsaurem Natron. Es ist ein amorphes grünlichweißes Pulver, das bei 100° C. getrocknet, eine dunkelblaue Farbe annimmt und nach dem Glühen heller blau wird. Mineralsäuren und Ammoniak lösen es auf, ebenso pyrophosphorsaures Natron; Aetzkali zerlegt es beim Kochen in Kupferoxyd und phosphorsaures Kali.

Ich versuchte mit Hülfe von schwefeliger Säure das Kupferoxydulsalz hervorzubringen, jedoch vergebens. Die schwefelige Säure löst das Kupferoxydsalz mit blauer Farbe auf und läßt es beim Kochen, ohne seine Zusammensetzung zu verändern, wieder fallen. Das niedergefallene Salz ist aber krystallinisch und zeigt dieselbe Farbe und das sonstige Verhalten des amorphen Salzes. Dieses sonderbare Verhalten der schwefeligen Säure, die hier ähnlich wie Wasser auf ein auflösliches Salz wirken muß, veranlaßte mich, ihre Wirkung auf einen großen Theil der übrigen pyrophosphorsauren Salze zu untersuchen; bei dieser Behandlung erhielt ich in den meisten Fällen die Salze krystallinisch. Schwefelige Säure ist auch auf die Lösung dieses Salzes in Ammoniak ohne Wirkung.

Setzt man zur ammoniakalischen Lösung dieses Salzes Traubenzucker, so erhält man ein Gemenge von metallischem Kupfer und phosphorsaurem Kupferoxydul.

Zur Analyse wurde das Kupferoxydsalz in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, das Schwefelkupfer in Salpetersäure gelöst und in der Siedehitze mit Kalihydrat gefällt.

Leitet man in der Glühhitze einen Strom von Wasserstoffgas über dieses Salz, so entsteht Phosphorkupfer (Cu_3P), ein

Sublimat von phosphoriger Säure, Phosphorwasserstoffgas und Wasser.

0,3683 Grm. krystallinisches Salz bei 100° C. getrocknet, verlor beim Glühen 0,0415 Grm = 11,28 pC. Wasser.

0,8186 Grm. geglühtes krystallinisches Salz gab 0,4330 Grm. CuO.

0,9304 Grm. amorphes Salz bei 100° C. getrocknet, verlor beim Glühen 0,1076 Grm. Wasser = 11,56 pC.

0,4466 Grm, amorphes, geglühtes Salz gab 0,2327 Grm. CuO.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz wurde gefunden.

	Amorphes	Krystallinisches
CuO	52,1	52,89
PO ₅	47,9	47,11
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,00

entsprechend der Formel :

welche verlangt : 52,84 Kupferoxyd.

Der Formel :

entspricht ein Wassergehalt von 10,62 pC.

Pyrophosphorsaures Kupferoxyd mit Kupferoxydammoniak. — Löst man das vorhergehende Salz in Ammoniak und setzt Alkohol hinzu, aber so, daß er sich nicht mit der lasurblauen Flüssigkeit mischt, so entsteht nach und nach an den Wandungen des Gefäßes eine ultramarinblaue, warzenförmig gruppirte Krystallisation. Die Kryställchen werden beim Glühen braun; sie lösen sich schwer in Wasser. Sie wurden über einem Gemenge von Salmiak und gebranntem Kalk getrocknet.

0,3515 Grm. geglüht gab, wobei das Weggehende in Salzsäure aufgefangen wurde, mit Platinchlorid 0,2396 Grm. Platin.

0,5637 Grm. gaben beim Glühen 0,1345 Grm. Wasser und Ammoniak. 0,5637 Grm. gab 0,2636 Grm. CuO.

In 100 Theilen wurde gefunden :

			berechnet	
CuO	46,76	8 CuO	320	47,46
NH ₃	11,39	4 NH ₃	68	10,08
PO ₅	31,14	3 PO ₅	214,2	31,77
HO	10,17	8 HO	72	10,69
<hr/>			<hr/>	
100,00			674,2	100,00

nach der Formel :

Pyrophosphorsaures Nickeloxydul. — Schwefelsaures Nickeloxydul wurde mit dem Natronsalz zersetzt. Es ist ein hellgrünes Pulver, das nach dem Glühen gelb ist. In Mineralsäuren, pyrophosphorsaurem Natron und Ammoniak ist es löslich; war das Nickel kobalthaltig, so fällt Alkohol aus der ammoniakalischen Lösung nur die Kobaltverbindung, während die Nickelverbindung gelöst bleibt.

Löst man dieses Salz in schwefeliger Säure und kocht, so fällt diese Verbindung krystallinisch nieder; war es kobalthaltig, so wird zuerst nur krystallinisches Kobaltsalz gefällt, später erst das Nickelsalz.

Durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali wird es vollständig zersetzt. Zur Analyse wurde es mit genanntem Salze geschmolzen, das gelbe phosphorsäurehaltige Nickeloxydul gewogen, in Salzsäure gelöst, mit Weinsäure, Ammoniak und Bittersalz versetzt; das Gewicht der Phosphorsäure in der erhaltenen 2 MgO, PO₅ wurde vom Gewicht des erhaltenen Nickeloxyduls abgezogen.

0,8514 Grm. bei 110 getrocknet, verlor beim Glühen 0,2218 Grm. Wasser = 26,05 pC.

0,6296 Grm. geglühtes Salz gab 0,3293 Grm. Phosphorsäure enthaltendes Nickeloxydul; hieraus wurde erhalten 0,0100 Grm. 2 MgO, PO₅ = 0,0063 Grm. PO₅; also NiO = 0,3230 Grm.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz wurde gefunden :

		berechnet	
NiO	51,3	2 NiO	75 51,23
PO ₅	48,7	PO ₅	71,4 48,77
100,0		146,4 100,00.	

Der Formel :

entspricht ein Wassergehalt von 26,94 pC.

Pyrophosphorsaures Quecksilberoxydul — Salpetersaures Quecksilberoxydul wurde mit dem Natronsalz gefällt. Es ist ein schweres, weißes, krystallinisches Pulver, das in Salpetersäure löslich ist. Beim Rothglühen hinterläßt es metaphosphorsaures Quecksilberoxyd.

Die Eigenschaft, durch Salzsäure zersetzt zu werden, wurde zur Analyse dieses Salzes benutzt.

H. Rose und Stromeyer geben an, daß es sich schwärze mit pyrophosphorsaurem Natron und daß es sich dann auflöse. L. Gmelin giebt an, es schwärze und löse sich nicht. — Frisch gefälltes pyrophosphorsaures Quecksilberoxydul ist im überschüssigen Natronsalz löslich; kocht man die Lösung, so scheidet sich ein schwarzes Pulver ab; trocknet man das Quecksilbersalz bei 100° C., so ist es in pyrophosphorsaurem Natron unlöslich und schwärzt sich damit.

1,8587 Grm. bei 100° getrocknet, gab 1,7555 Grm. Hg₂ Cl.

In 100 Theilen wurde gefunden :

Hg ₂ O	83,45	2 Hg ₂ O	83,45
PO ₅ {	16,55	PO ₅ {	16,55
HO {		HO {	
100,00.		100,00.	

Pyrophosphorsaures Quecksilberoxyd. — Man fällt salpetersaures Quecksilberoxyd mit pyrophosphorsaurem Natron; zu-

erst bekommt man einen weissen Niederschlag, der wahrscheinlich eine Verbindung von pyrophosphorsaurem Quecksilberoxyd ist. Setzt man mehr Natronsalz hinzu, so wird der Niederschlag gelblichroth.

In pyrophosphorsaurem Natron ist er unlöslich, in Säuren löslich, von Aetzkali wird er zersetzt. Mit phosphorsaurem Natron gekocht, entsteht pyrophosphorsaures Natron.

Zur Analyse wurde es in Salzsäure gelöst und mit Zinnchlorür gefällt.

Quecksilberchlorid wird nicht durch pyrophosphorsaures Natron gefällt.

1,1030 Grm. bei 100° getrocknet, gaben 0,7872 Grm. Hg.
Dieses macht in 100 Theilen :

		berechnet	
HgO	77,07	2 HgO	216 75,16
PO ₅	22,93	PO ₅	71,4 24,84
<hr/>		<hr/>	
100,00		287,4 100,00.	

Pyrophosphorsaures Wismuthoxyd. — Mit Essigsäure versetztes salpetersaures Wismuthoxyd wurde mit dem Natronsalz niedergeschlagen; das Präcipitat ist weifs, amorph und voluminös, verwandelt sich aber binnen 24 Stunden in ein krystallinisches, schweres Pulver. Unter dem Mikroskop sah man deutlich zweierlei Krystalle, so dafs ich es nicht der Mühe werth gehalten habe, dieselbe zu analysiren.

Kocht man Wismuthoxyd mit saurem Natronsalz, so löst sich eine nicht unbedeutende Menge davon.

Pyrophosphorsaures Antimonoxyd. — Kocht man Antimonoxyd mit saurem Natronsalz, so erhält man eine Flüssigkeit, welche sehr viel Antimonoxyd aufgelöst enthält; über Schwefelsäure eingedampft, bildet sich eine blumenkohlartige Masse, die mit Wasser digerirt, den gröfsten Theil des aufgelöst gewesenen Antimonoxyds ungelöst zurückläfst.

Pyrophosphorsaures Silberoxyd. — Man erhält dieses Salz, wenn man salpetersaures Silberoxyd mit pyrophosphorsaurem Natron fällt, wobei die Flüssigkeit neutral bleibt; hat man saures Natronsalz angewandt, so ist die Flüssigkeit von Salpetersäure sauer.

Es ist weiß, in Salpetersäure und Ammoniak löslich, in pyrophosphorsauren Salzen unlöslich, aber etwas in salpetersaurem Silberoxyd, jedoch nur sehr wenig. Es ist leicht schmelzbar, sein specifisches Gewicht ist bei $7,5 = 5,306$ (Stromeyer).

Dieses Salz ist schon früher von Berzelius, Stromeyer und Graham analysirt worden.

1,9845 Grm. bei 100° C. getrocknet, verloren beim Glühen 0,0042 Grm. Wasser $= 0,21$ pC.; das Salz kann daher als wasserfrei betrachtet werden.

1,9803 Grm. geglühtes Salz gab, in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt, 1,8664 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen sind hiernach enthalten :

		berechnet	
AgO	76,23	2 AgO	232 76,47
PO ₅	23,77	PO ₅	71,4 23,53
<hr/>		<hr/>	
100,00		303,4 100,00.	

Wird dieses Salz in Ammoniak gelöst und mit Alkohol gefällt, so erhält man farblose Nadelchen, die an der Luft liegen gelassen, Ammoniak verlieren. Ein solches Salz, das längere Zeit der Luft ausgesetzt war, wurde analysirt.

1,0944 Grm. dieses Salzes gaben beim Glühen 0,0333 Grm. Wasser und Ammoniak; ferner erhielt ich 0,0515 Grm. Platin.

Das untersuchte Salz kann man als Afterkrystalle von pyrophosphorsaurem Silberoxydammoniak betrachten.

Weißes phosphorsaures Silberoxyd. — Das gelbe phos-

phorsaure Silberoxyd (3 AgO , PO_5) wurde in Phosphorsäure aufgelöst. Die Lösung wurde über Schwefelsäure zum Abdampfen hingestellt, um die von Berzelius beschriebenen weissen Krystalle zu bekommen. Die Lösung wurde syrupdick; es schieden sich aber keine Krystalle aus.

Diese syrupdicke Lösung wurde mit Aether vermischt, wobei eine so beträchtliche Wärmeentwicklung Statt fand, dafs derselbe anfang zu kochen. Das erhaltene weisse Krystallpulver wurde mit absolutem Alkohol von der Phosphorsäure abgewaschen. Es ist ein weisses, krystallinisches Pulver, das sich am Lichte schwärzt, und, wie von Berzelius angegeben, sich sogleich mit Wasser in gelbes, phosphorsaures Silberoxyd und freie Phosphorsäure zersetzt.

Zur Analyse wurde das Salz über Schwefelsäure getrocknet, in Salpetersäure gelöst und mit Chlorwasserstoffsäure gefällt.

1,0143 Grm. gaben beim Glühen 0,0307 Grm. Wasser.

0,9683 Grm. gaben 0,9060 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen über Schwefelsäure getrocknetem Salz wurde gefunden :

			berechnet
AgO	73,45	2 At. AgO	74,26
HO	3,03	1 " HO	2,88
PO ₅	23,52	1 " PO ₅	22,86
	<hr/> 100,00.		<hr/> 100,00.

Dem Salz hing vermuthlich noch etwas Phosphorsäure an. 0,4748 Grm. verloren, bei 100° C. getrocknet, kein Wasser; erst bei 170° C. entwichen 0,0136 Grm. Wasser = 2,87 pC.

Das Salz war nun vollständig in pyrophosphorsaures Silberoxyd verwandelt, denn durch Wasser wurde es nicht mehr zersetzt und gab, mit phosphorsaurem Natron gekocht, pyrophosphorsaures Natron. Hieraus geht hervor, dafs das Wasser zur

Constitution des phosphorsauren Silberoxyds erforderlich ist, daß es ohne dieses Wasser nicht bestehen kann; man kann die Phosphorsäure daher nicht als eine zweibasische Säure betrachten.

Aus dieser Arbeit geht nun hervor, daß die Sättigungscapacität der Pyrophosphorsäure $\frac{2}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt beträgt; Graham's Ansicht über die zweibasische Natur dieser Säure ist also bestätigt worden.

Ueber pyrophosphorsaure Doppelsalze;

von J. Persoz.

Theoretische Betrachtungen über die Molekularconstitution der Körper haben mehrere Chemiker zu der Annahme geführt, daß die Phosphorsäure verschiedene isomerische Zustände annehmen kann, in der Art, daß PO_3 sich bald mit RO , bald mit 2 RO oder 3 RO vereinigen kann und so drei Arten von Salzen bildet, die drei verschiedene Säuren enthalten:

Einbasische Phosphorsäure (Metaphosphorsäure, Graham).

Zweibasische " (Pyrophosphorsäure ").

Dreibasische " (Phosphorsäure ").

Der letzten dieser drei Säuren hat man bis jetzt die größte Neigung zugeschrieben, Doppelsalze zu bilden; diese Ansicht ist indessen durchaus nicht durch Versuche bestätigt und die im Folgenden angeführten Thatsachen scheinen zu beweisen, daß hauptsächlich der *Pyrophosphorsäure* das Vermögen, Doppelsalze zu bilden, zugeschrieben werden muß, während die gewöhnliche Phosphorsäure dasselbe nicht, oder nur in geringem Grade besitzt.