

II. *Untersuchungen über die arsensauren und phosphorsauren Salze, so wie über die Abänderungen der Phosphorsäure; von Thomas Graham.*

Professor der Chemie an der Universität in Glasgow.

(*Philosoph. Transact. f. 1833, pt. II p. 253.*)

Keine Salze sind belohnender für die Untersuchung gewesen als die arsensauren und phosphorsauren. Davon zeugen: Berzelius's Entdeckung der ungewöhnlichen phosphorsauren Kalke; Mitscherlich's Beobachtung der Einerleiheit in der Form der entsprechenden arsensauren und phosphorsauren Salze, und die daraus hervorgegangene Lehre von der Isomorphie; desselben Chemikers Entdeckung zweier Natron-Biphosphate von übereinstimmender Zusammensetzung aber abweichender Form; und endlich die Entdeckung der pyrophosphorsauren Salze durch meinen Freund und Mitbürger Clark. Dessenungeachtet bleibt noch viel für die Vervollständigung der Geschichte dieser interessanten Salze zu thun übrig.

1) Basisch arsensaures und basisch phosphorsaures
Natron.

Wohl bekannt ist die Neigung der Arsen- und Phosphorsäure zur Bildung von Subsesquisalzen, wie das braune arsensaure und gelbe phosphorsaure Silber, die gewöhnlichen Subarseniate von Kalk, Blei u. s. w. Es giebt aber auch entsprechende Alkalisalze, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker verdienen.

Zu einer starken Lösung von arsensaurem oder phosphorsaurem Natron setze man eine Lösung von Actz-

tron, bis die Flüssigkeit sich seifig zwischen den Fingern anfühlt. Es muß wenigstens halb so viel Natron, als schon im Salze ist, hinzugefügt werden, doch ist ein Ueberschuß davon nicht schädlich. Man enge die Flüssigkeit ein, bis ein Häutchen auf der Oberfläche entsteht, und lasse sie dann erkalten. Bei 150° F. kommen Büschel dünner prismatischer Krystalle zum Vorschein, welche sich rasch vermehren und endlich das Gefäß ausfüllen. Diese Krystalle müssen möglichst schnell getrocknet werden, und die Mutterlauge kann man wegschütten, da sie kaum etwas anderes als das überschüssige Aetznatron und die Unreinigkeiten der Salze enthält. Es ist nöthig, die Krystalle ohne Zeitverlust wieder in dem Doppelten ihres Gewichts an heißem Wasser zu lösen, die Flüssigkeit zu filtriren und wieder krystallisiren zu lassen.

Beide Salze krystallisiren leicht, so wie ihre Lösungen erkalten, in sechsseitigen, meist dünnen Prismen, welche oft in einer ebenen Fläche endigen, die anscheinend eine gerade Abstumpfung ist. Die Winkel dieser Krystalle wurden nicht gemessen, doch sind zwei derselben stumpfer als die übrigen vier. Das Sebarseniat kann man in größeren Krystallen als das Subphosphat erhalten; allein die Form ist bei beiden gleich. Als Krystalle verändern sich diese Salze nicht an der Luft; allein in der Lösung absorbiren sie Kohlensäure, und wenn man sie wieder anschießen läßt, findet man, daß eine Portion kohlensauren Natrons hartnäckig den Krystallen anhängt. Durch das beschriebene Verfahren ist es jedoch leicht, schöne Krystalle, frei von Kohlensäure und anscheinend rein zu erhalten.

Eine Lösung des Subarseniats durch einen Ueberschuß von geschmolzenem salpetersauren Silberoxyd niedergeschlagen, wird genau neutral, und es fällt braunes Silber-Subarseniat nieder, zum Beweise, daß das Natron-Subarseniat denselben Zustand von Neutralität und folglich

eine ähnliche Zusammensetzung besitzt wie das Silber Subarseniat. Das Subphosphat giebt mit demselben Reagenz gelbes Silber-Subphosphat, und eine Flüssigkeit, die gegen sehr empfindliches Kurkumäpapier entweder neutral oder sehr schwach alkalisch ist. Die Alkalinität muß indess zufällig seyn, da sie durch den kleinsten Zusatz von Essigsäure verschwindet. Diese Salze gehören also zu den Subsesquisalzen, welche anderthalb Atome Basis gegen ein Atom Säure enthalten ¹⁾. Als die alleinigen bekannten löslichen Salze von dieser Zusammensetzung sind sie interessant. Das Subphosphat ist früher von Dalton krystallisirt erhalten und als Reagenz empfohlen worden ²⁾; doch setzte er voraus, es enthalte zwei Mal so viel Natron als das gewöhnliche Phosphat. Auch Mitscherlich schloß aus der Menge der Kohlensäure, die beim Glühen vom phosphorsauren Natron mit kohlensaurem Natron entwickelt wird, auf das Daseyn eines Subsesquiphosphats von Natron ³⁾. Dasselbe Salz scheint auch Thomson in die Hände gefallen zu seyn, und zwar als zufälliges Product; da er es aber als ein kohlensphosphorsaures Natron beschreibt, war es vermuthlich unrein ⁴⁾.

Diese Salze haben folgende Eigenschaften. Sie schmecken stark alkalisch, und wirken auf Chlor und Jod wie freie Alkalien. In der That wird der Ueberschuß ihres Alkalis durch die schwächsten Säuren abgeschieden, selbst durch Kohlensäure, und dann erhält man beim Krystallisiren wiederum das gewöhnliche rhomboidale Phosphat oder Arseniat. Wenn reine Krystalle in neutrales salpetersaures Ammoniak gebracht werden, so entweicht das flüchtige Alkali.

1) Drei Atome Sauerstoff in der Base gegen fünf in der Säure.

2) *Manchester Memoirs N. S. Vol. III p. 12.*

3) *Annal. de chim. et de phys. T. XIX p. 363.*

4) *First Principles etc. Vol. II p. 451 (Annal. Bd. VI S. 78).*

Bei 60° F. lösen 100 Th. Wasser 28 Th. krystallisirtes Natron-Subarseniat, und die Krystalle für sich schmelzen bei 186° F.

Bei 60° F. lösen 100 Th. Wasser 19,6 Th. krystallinisches Natron-Subphosphat, und die Krystalle schmelzen bei 170° F.; sie sind also, obwohl schmelzbarer, doch weniger löslich als das Subarseniat.

Aufserordentlich interessant ist, dafs die Säure des Subphosphats durch Erhitzen dieses Salzes nicht in Pyrophosphorsäure verwandelt wird, wie es doch beim gewöhnlichen phosphorsauren Natron der Fall ist. Wenn pyrophosphorsaures Natron mit einem Ueberschuß von kohlensaurem Natron geglüht wird, so geht es, während Kohlensäure entweicht, gänzlich in Subphosphat über, welches in der gewöhnlichen Form krystallisirt, und keine Pyrophosphorsäure, sondern Phosphorsäure enthält. Diese Umwandlung geht gleich gut vor sich, wenn auch beide Salze, das Carbonat und das Pyrophosphat, vor dem Glühen wasserfrei gemacht wurden; und man kann also ein wasserfreies Subphosphat von Natron erhalten. Eine Lösung von pyrophosphorsaurem Natron, dem man eine hinlängliche Menge ätzenden oder kohlen sauren Natrons hinzugesetzt hat, kann nicht zur Trockne verdunstet werden, ohne dafs es nicht zu Subphosphat wird. Allein man kann das pyrophosphorsaure Natron stundenlang mit ätzendem Natron kochen, ohne dafs es sich verändert, sobald man nur nicht die Lösung zur Trockne verdampft; es krystallisirt hernach in der ursprünglichen Form, und zeigt nicht die geringste Anlage zur Bildung eines Subpyrophosphats.

Ich mufs hier voranschicken, dafs die vorhergehenden und viele andere, später zu erwähnende Thatsachen am leichtesten durch die Hypothese erklärt zu werden scheinen, dafs die Phosphorsäure, im Gegensatz zur Pyrophosphorsäure, charakterisirt ist durch die Neigung, sich mit drei Atomen Base zu verbinden; — dafs das gemeine

phosphorsaure Natron z. B. phosphorsaures Natron und Wasser ist, und zur Formel hat: Na^2HP^1). Diefs basische Wasser kann nun durch ein Atom von irgend einer der gewöhnlichen Basen ersetzt werden, z. B. durch ein Atom Natron, wie in unserem Subphosphat, dessen Formel ist Na^3P , oder durch ein Atom Silberoxyd ²), wie in 'dem gelben Subphosphat von Silber, und so in den übrigen Subphosphaten. Wir haben hier einen Leitfaden, die Neigung der Phosphorsäure zur Bildung solcher Subsesquisalze einzusehen; so tauscht das gemeine phosphorsaure Natron, welches wir als Fällmittel anwenden, sein basisches Wasser gegen eine fixe Basis aus. Wiewohl also ein Phosphat von neutraler Zusammensetzung, wie das gewöhnliche phosphorsaure Natron, nicht wasserfrei gemacht werden kann, ohne nicht in ein Pyrophosphat überzugehen, so können doch die Subphosphate, da sie einen Ueberschuß an fixer Base haben, wasserfrei gemacht werden, wie Stromeyer beobachtet hat; und in der That lassen sie sich auch nicht in pyrophosphorsaure Salze umwandeln.

Die Pyrophosphorsäure von Clark, welche in dem pyrophosphorsauren Natron vorhanden ist, scheint sich nur mit zwei Atomen Basis zu verbinden.

Phosphorsäure, welche in weissen Flaschen, durch Verbrennung von Phosphor in Luft oder Sauerstoffgas erzeugt worden, oder die, welche stark geglüht worden, macht, wie wir später finden werden, eine dritte Abänderung von Phosphorsäure aus. Diese dritte Varietät zeichnet sich dadurch aus, daß sie für sich Eiweiß ge-

1) Hr. Graham schreibt die Formel so Na^2HP , nimmt also das Wasserstoff- und Phosphoratom doppelt so groß als Berzelius. Wir haben hier immer die Berzelius'schen Werthe beibehalten. P.

2) Wenn zugleich die beiden Atome Natron durch zwei Atome Silberoxyd ersetzt werden. P.

rinnen macht, dafs sie, selbst ungebunden, Niederschläge erzeugt in Chlorbarium, Chlorcalcium u. s. w.

Ich habe viel Zeit und Mühe darauf verwandt, das Verbindungswasser in den vorübergehenden basischen Salzen zu bestimmen. Beide Salze wirken, wenn sie durch Erhitzung getrocknet werden, mit eben der Heftigkeit als ätzende Alkalien auf Glas, absorbiren Kohlensäure mit Begierde, und halten eine kleine, aber merkliche Menge Wasser in der intensivsten Hitze zurück. Die Aufgabe ist daher mit Schwierigkeiten umgeben.

(1) Vortreffliche harte Krystalle von basisch arsen-sauren Natron verlieren nichts, wenn sie gepulvert an trockne Luft gelegt werden. Auf's Vorsichtigste in einer Platinflasche auf dem Sandbade getrocknet, verloren:

1)	42,42	Gran krystall. Salz an Wasser	21,13	in Proc.	49,81
2)	26,04	- - - - -	12,94	- -	49,69
3)	41,0	- - - - -	20,40	- -	49,76

Mittel 49,75

Diese Resultate zeigen die gesammte Wassermenge, welche das Salz durch alleinige Wirkung der Hitze verliert; denn als eine Vorlage luftdicht mit der Flasche verbunden, und das Salz darauf in jedem Versuch einige Minuten lang bis zur vollen Rothgluth erhitzt wurde, verlor es nichts mehr am Gewicht. Es fand keine merkliche Absorption von Kohlensäure statt, wenn der Versuch auf diese Weise ausgeführt wurde. Das Salz war nicht geschmolzen, und in der That schmilzt es auch nicht in starker Weissglühbitze.

Defungeachtet enthält das geglühte Salz noch Wasser, wie sich zeigen läfst, wenn man es mit einem Körper schmilzt, der fähig ist, sich mit dem Ueberschufs des Alkalis zu verbinden. Doppelt-chromsaures Kali läfst sich in einer Glasröhre über der Weingeistlampe leicht im flüssigen Zustand erhalten. Wirft man in diefs schmelzende und wasserfreie Salz geglühtes Subarseniat, so ent-

weicht eine merkliche Menge Wasser, welche sich in dem oberen Theil der Röhre verdichtet.

Versuch 1. Ungefähr 50 Gran geschmolzenen doppelt-chromsauren Kalis, wie es beim Erkalten zerfällt, aber noch warm, wurden in die Platinflasche gebracht, welche die 13,1 Gran geglühten Salzes von dem früheren zweiten Versuch enthielt, und das Ganze mittelst einer Weingeistlampe eine beträchtliche Zeit lang im Zustande der Schmelzung erhalten. Das Salz verlor noch 0,16 Gran, ohne dafs sich grünes Chromoxyd bildete. Dieser nachträgliche Verlust macht 0,62 Proc. vom krystallisirten Salze aus, und erhebt den gesammten Betrag des Wassers auf 50,31 Procent.

Versuch 2. 25,57 Gran krystallisirten Subarseniats wurden, mit etwas Wasser, in einen Tiegel gethan, welcher schon 20 Gran reiner wasserfreier Arsensäure enthielt, die schon zuvor über der Weingeistlampe in einer sie nicht zersetzenden Hitze geglüht worden war. Das Ganze wurde vorsichtig getrocknet und endlich bei Rothglühhitze geschmolzen. Der Verlust betrug 12,8 Gran oder 50,06 Procent.

Versuch 3. Zu 25,11 Gran doppelt-arsensauren Natrons, das zuvor im Tiegel geschmolzen worden, wurden 45,5 Gran basisch arsensauren Natrons und eine zur Lösung des Ganzen hinlängliche Menge von Wasser hinzugesetzt. Vorsichtig in einem, wie gewöhnlich, zum Theil mit einem Uhrglase bedeckten Tiegel eingetrocknet, und endlich bis zum Rothglühen erhitzt, verlor das Subarseniat 22,88 Gran oder 50,29 Procent. Diese letztere Methode ist gewifs die vorzüglichste für diefs Problem.

Das Mittel aus den angeführten drei Versuchen giebt den gesammten Wassergehalt des basisch arsensauren Natrons zu 50,22 Procent, während die durch Hitze allein ausgetriebene Menge nur 49,75 Procent beträgt. Mithin beträgt die zurückgehaltene Menge 0,47 Procent.

Wenn das geglühte Salz, welches diese kleine Was-

sermenge noch enthält, in äußerst feines Pulver verwandelt, und darauf abermals auf dem Sandbade erhitzt wird, so wird alles Wasser ausgetrieben, bis auf eine bloße Spur.

Wiewohl die von dem geglühten Salze zurückgehaltene Wassermenge klein ist, darf sie doch nicht unbeachtet bleiben, da sie auf eine innere Veränderung des Subarseniats hindeutet. In offenem Feuer geglüht absorbiert dieses Salz Kohlensäure und braust dann lebhaft mit Säuren. Zu gleicher Zeit wird das Salz wasserfrei. Dieses mag davon herrühren, daß das Natronhydrat zu kohlen-saurem Natron geworden ist.

Eine Portion basisch arsensauren Natrons, welche über der Weingeistlampe getrocknet worden, wurde gepulvert und aufs Neue in demselben Tiegel mit einer Quantität kohlen-sauren Ammoniaks geglüht, so daß (wie zu glauben stand) das Maximum von Kohlensäure absorbiert werden mußte. Das Salz ward unbedeckt eine Zeit lang in schwacher Rothglühhitze erhalten, nachdem schon alles kohlen-saure Ammoniak davon gegangen war. Es fand sich, daß die Menge der absorbierten Kohlensäure sich am genauesten bestimmen ließe, wenn man das Gas über Quecksilber mit einer kleinen Menge wenig verdünnter Salzsäure entwickelte.

Elf Gran des geglühten Salzes lieferten 0,49 Kubikzoll Kohlensäure bei 60° F., also 0,23 Gran, denen 0,56 Gran kohlen-sauren Natrons entspricht. 100 Theile des geglühten Salzes enthielten also 2,1 Kohlensäure oder 5,1 kohlen-saures Natron; 2,1 Kohlensäure entsprechen 0,9 Wasser; allein 50 Th. geglühten Salzes halten, wie zuvor gezeigt, 0,47 Wasser zurück, folglich müssen 100 Th. geglühten Salzes 0,94 Wasser zurückhalten. Es erhebt demnach, daß die Kohlensäure gerade in der Menge zugegen war, welche zur Ersetzung des Wassers erforderlich wurde. Die Kohlensäure wird nicht durch eine intensive Weisglühhitze ausgetrieben.

Anzunehmen, daß unser Salz die beträchtliche Menge Natron, welche kohlsauer wird, als zufällig und nicht als wesentlich enthalte, ist durchaus unzulässig; denn zu allen diesen Versuchen wurde das Salz in klaren, grossen und vollkommenen Krystallen angewandt. Einer solchen Annahme widerspricht auch die Bestimmung des Natrongehalts.

Der Wassergehalt des Salzes, nämlich 50,22 Proc., ist nicht leicht mit unseren besten Bestimmungen der Atomgewichte zu vereinigen. Nimmt man das von Berzelius gegebene Atomgewicht der Arsensäure an, welches ich bestätigt gefunden habe, so würde ein Salz mit:

24 Atom ¹⁾) Wasser enthalten 50,82 Proc. Wasser

23 $\frac{1}{2}$ - - - - - 50,29 - - -

23 - - - - - 49,75 - - -

Das Resultat unserer Versuche stimmt genau mit der mittleren Zahl, ist vielleicht verträglich entweder mit 23 oder 24 Atomen Wasser. Vermuthlich werden die Chemiker mit mir darin übereinstimmen, daß die letzte Annahme die wahrscheinlichste sey. Wenn dem so ist, so ist es sonderbar, daß das Subarseniat nur dadurch vom Arseniat abweicht, daß 1 Atom Natron durch 1 Atom Wasser ersetzt ist, denn das letztere Salz enthält 25 At. Wasser.

Es ist bekannt, daß die analytische Bestimmung der Säure in den Arseniaten und Phosphaten mit bedeutender Schwierigkeit verknüpft ist, hauptsächlich wegen der Wandelbarkeit in den Verhältnissen der Niederschläge.

41,87 Gran krystallisirten basisch arsensauren Natrons, gefällt durch einen Ueberschuß von reinem essigsauern Bleioxyd, gaben eine neutrale Mutterlauge, und eine

1) Wir sind hier genöthigt (sagt Hr. Graham) ein Doppelatom Arsensäure ($\text{As} = 1440,1$) anzunehmen, und diese basischen Salze zu betrachten als zusammengesetzt aus 1 Atom Arsensäure (enthaltend 5 Atome Sauerstoff) und 3 Atomen Base (enthaltend 3 Atome Sauerstoff).

Menge von basisch arsensaurem Blei, welches ohne Filtrum durch Abgießen gewaschen und durch Rothglühen getrocknet 46,41 Gran wog. 35,17 Gran dieses basisch arsensauren Bleioxyds frisch geglüht und in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser gelöst, gab mit schwefelsaurem Natron 35,86 Gran schwefelsauren Bleioxyds, welche 26,38 Bleioxyd enthalten. Bei solchen Berechnungen sind hier die Berzelius'schen Zahlen angewandt. Die analysirte Portion des basisch arsensauren Bleis enthielt demnach 8,79 Arsensäure, und die gesammten 46,41 Gran jenes Bleisalzes enthalten 11,62 Arsensäure. Das krystallisirte basisch arsensaure Natron enthält also 27,76 Proc. Arsensäure.

Das Natron des Salzes ward auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Die Arsensäure wurde durch essigsaureres Bleioxyd gefällt und dieses abfiltrirt, die Flüssigkeit erwärmt und der Ueberschufs des Bleis durch kohlensaures Ammoniak entfernt. Die Lösung des entstandenen essigsaureren Natrons wurde nun filtrirt, eingengt, in einem Platintiegel auf einem Sandbade mit größter Vorsicht zur Trockne verdampft, der Rückstand zum Theil mit einem Uhrglase bedeckt, und zuletzt durch volle Rothglühbitze zersetzt, wobei der Tiegel mit dem Uhrglase bedeckt blieb, da bei dem Aufbrausen während der Zersetzung der essigsaureren Salze kleine Theilchen mit beträchtlicher Kraft in die Höhe geworfen werden, und sonst verloren gegangen seyn würden. Die Lösung des kohlensauren Salzes wurde dann filtrirt, in einem Tiegel zur Trockne verdampft und der Rückstand strenge roth geglüht. Nachdem ich alle nöthigen Vorsichtsmafsregeln hatte kennen lernen, bekam ich folgende Resultate:

Versuch I. 39,98 Gran krystallisirten basisch arsensauren Natrons lieferten 15,61 kohlensaures Natron, entsprechend 9,14 Natron. Das Salz enthielt also 22,87 Procent Natron. 22,87 Natron enthalten aber 5,85 Sauerstoff, und 50,22 Wasser enthalten 45,74 Sauerstoff. Der

Sauerstoff des Wassers beträgt also 7,819 Mal so viel als der der Base. Da aber drei Atome Sauerstoff in der Base sind, so sind $7,819 \times 3$ oder 23,457 Atome Sauerstoff im Wasser.

Versuch II. 40,3 Gran krystallisirten Subarseniats lieferten 15,73 kohlensaures Natron, entsprechend 9,21 Natron, das Salz enthält also 22,85 Procent Natron.

Versuch III. 21,62 Gran krystallisirten Subarseniats gaben 8,41 kohlensaures Natron, entsprechend 4,93 Gran oder 22,8 Procent Natron.

Diese Versuche stimmen sehr gut unter sich; doch bin ich zweifelhaft, ob diese Methode das Alkali bei den Arseniaten mit voller Genauigkeit, und nicht etwas in Ueberschuß gebe. Das allgemeine Resultat der Analysen wäre demnach folgendes:

Natron-Subarseniat.	Versuch.	Rechnung mit 23 At. Wasser.
Arsensäure	27,76	27,69
Natron	22,85	22,55
Wasser	50,22	49,75
	<hr/> 100,83	<hr/> 100,00.

(2) Die zur Analyse genommenen Krystalle des basisch phosphorsauren Natrons waren kleiner als die des basisch arsensauren, aber gut ausgebildet und merkwürdig rein, frei von jeder Spur von Schwefelsäure, Salzsäure und Kohlensäure.

Versuch I. Eine kleine Portion des Salzes ward gepulvert und in eine trockne Atmosphäre gebracht, wobei es etwas an Gewicht verlor. Von dem so getrockneten Salze verloren 29,12 Gran, als sie, wie es beim Subarseniat beschrieben ist, in einer Platinretorte geglüht wurden, 16,07 Gran oder 55,19 Procent Wasser.

Versuch II. 21,83 Gran krystallisirten Salzes, auf dem Sandbade in der Platinretorte erhitzt, verloren 12,05 Gran oder 55,20 Procent Wasser. Darauf über der Weingeistlampe bis zum Rothglühen erhitzt, schien der

Verlust nur 12,01 Gran zu betragen; allein das geglühte Salz hatte, trotz aller Vorsicht, etwas Kohlensäure angezogen, und brauste nun mit Säuren. Beide Versuche geben daher dasselbe Resultat.

Das Salz enthielt noch etwas Wasser, etwa zwei Mal so viel als das Subarseniat unter denselben Umständen. Als aber das geglühte Subphosphat in ein unfühbares Pulver verwandelt und dann abermals erbitzt ward, ging der grössere Theil des zurückgehaltenen Wassers leicht davon.

Versuch III. 19,36 Gran krystallisirten Salzes mit frisch geglühtem Bleioxyd geschmolzen, verloren 10,84 Gran oder 55,99 Procent, d. h. den ganzen Wassergehalt des Salzes.

Versuch IV. Zu 17 Gran frisch im Tiegel geschmolzenen Natron-Biphosphats wurden 35,54 Gran krystallisirten Natron-Subphosphats gesetzt, nebst einer solchen Quantität Wasser, als zur Lösung der Salze bei der Digestion nöthig war. Abgedampft zur Trockne und Rothgeglüht, ohne es zu schmelzen, erlitt das Salz einen Verlust von 19,92 Gran. 100 krystallisirten Salzes verloren also 56,05 Wasser.

Unter Zutritt von Kohlensäure geglüht, absorhirt das Subphosphat wie das Subarseniat das Gas, wobei es zugleich wasserfrei wird; bei Wiederauflösung in Wasser liefert es aber wieder Krystalle von der ursprünglichen Form und Zusammensetzung, die eine Spur von Kohlensäure enthalten.

Eine Quantität Subphosphat bestand nach dem Glühen in einem offenen Tiegel aus 100 basisch phosphorsaurem Natron und 2,3 Kohlensäure.

Eine andere Portion, mit einer Masse von trockenem kohlsauren Ammoniak in demselben Tiegel geglüht, bestand aus 100 Natron-Subphosphat und 2,25 Kohlensäure.

Eine Quantität Subphosphat, die in einer Lösung von kohlsaurem Ammoniak gelöst, und dadurch also mit

einer großen Menge Kohlensäure verunreinigt worden, wurde drei Mal geglüht und dazwischen immer gepulvert. Zuletzt bestand sie aus 100 Subphosphat und 1,7 Kohlensäure, oder 100 Subphosphat und 4,3 Carbonat.

Aus dem letzten Versuche scheint zu folgen, daß durch das Pülvern und abermalige Glühen des Salzes die Menge der Kohlensäure vermindert wird, wie das Wasser bei dem Hydrat desselben Salzes.

Das geglühte Salz schmolz nicht bei starker Weißglühhitze, sondern nahm, wo es das Platin berührte, eine schön blaue Farbe an.

Nach dem Mittel aus den beiden oben beschriebenen Versuchen enthalten 100 krystallisirtes phosphorsaures Natron 56,03 Wasser. Dreiundzwanzig Atome würden nur 55,61 Procent und vierundzwanzig Atome 56,66 Procent Wasser geben ¹⁾).

Das Natron des Subphosphats wurde direct bestimmt in gleicher Weise wie das Natron des Subarseniats.

Versuch I. 41,23 Gran krystallisirten Salzes gaben 17,27 kohlensauen Natrons, entsprechend 10,12 Natron. Darnach enthalten 100 krystallisirten Salzes 24,54 Natron.

Versuch II. 40 Gran krystallisirten Salzes gaben 16,97 kohlensauen Natrons, entsprechend 7,03 Gran oder 24,87 Procent Natron.

Es wurde auch versucht die Phosphorsäure direct zu bestimmen durch Fällung mit salpetersaurem Silber, welche eine entweder genau neutrale oder schwach alkalische Mutterlauge giebt. Das Resultat war 18,6 Procent Phosphorsäure, welches gewiß der Wahrheit nahe kommt. Allein es wurde entdeckt, daß das basisch phosphorsaure Silberoxyd eine Portion vom salpetersauren Silber mit niederriß, welche sich zwar durch anhaltendes Waschen vermindern, aber nicht gänzlich entfernen liefs. Das basisch arsensaure Silberoxyd hat dieselbe Eigenschaft. So

1) Das Doppelatom von Phosphorsäure (\ddot{P}) = 892,3 angenommen.

wurde gefunden, dafs, um 27,5 krystallisirten Natron-Subphosphats zu fällen, 38,1 Gran geschmolzenen salpetersauren Silberoxydes nöthig waren, was die nach der Theorie erforderliche Menge um mehr als einen Gran übertrifft. 25 Gran krystallisirten Natron-Subarseniats erforderten 31,08 Gran salpetersauren Silbers zur vollständigen Fällung, also ebenfalls einen Ueberschufs vom Fällmittel. Aus diesen Niederschlägen wurden durch Erwärmung Dämpfe von salpetriger Säure entwickelt. Als genau neutrales salpetersaures Ammoniak zuerst mit einer Lösung von Natron-Subarseniat gemischt wurde, war eine geringere Menge salpetersauren Silberoxyds erforderlich; 30,05 Gran salpetersauren Silberoxyds liefen noch einen Ueberschufs von arseniger Säure, wenn sie zu 25 Gran basisch arsensauren Natrons gesetzt wurde; nach Zusetzen von noch 0,06 Gran salpetersauren Silberoxyds enthielt aber die Flüssigkeit einen Ueberschufs von Silber; allein das salpetersaure Ammoniak hält in der Lösung eine Spur vom basisch arsensauren Silberoxyd zurück. Es ist sonderbar, dafs das reine basisch arsensaure Silber, wie es auf dem zuletzt erwähnten Wege gefällt worden, nichts aus einer Lösung vom salpetersauren Silberoxyd mit sich reifst. Diefs zeigt, dafs das basisch arsensaure Silberoxyd das lösliche Nitrat blofs im Augenblick der Fällung niederreifst, durch eine Art chemischer Verwandtschaft, die sehr verschieden ist von der Anziehung der Thierkohle zu manchen in Lösung befindlichen Stoffen.

Zusatz von ein wenig Essigsäure zu einer Lösung von basisch arsensauren Natron veranlafst einen beträchtlichen Abgang in dem Betrage des durch das salpetersaure Silberoxyd bewirkten Niederschlags.

Aus dem Natrongehalt des untersuchten Salzes kann mit Zuverlässigkeit gefolgert werden, dafs dasselbe ein Subsesquiphosphat ist. Die Krystalle bestehen aus:

Subsesquiphosphat von Natron	43,97
Wasser	56,03
	<hr/> 100,00.

2) Basisch phosphor- und basisch arsensaures Kali.

Die entsprechenden Kalisalze wurden zwar dargestellt, allein es gelang nicht sie rein zu erhalten.

Als ätzendes Kali in Ueberschuß zu Phosphorsäure gesetzt wurde, wurde die, obwohl verdünnte Lösung schlammig, und es entstand ein theils flockiger und theils sandiger Niederschlag. Der Niederschlag in beiden Gestalten ist, nach der Untersuchung des Dr. Thomson ¹⁾, Biphosphat von Kali. Als Arsensäure in gleicher Weise mit einem Ueberschuß von ätzendem Kali behandelt wurde, fiel kein unlösliches Salz nieder, als aber die Lösung eingedampft wurde, krystallisirte es fast ganz in Form kleiner Nadeln. Diese Krystalle konnte ich nicht vom kohlen-sauren Kali befreien; sie waren entweder durch sich selbst oder durch die Gegenwart von freiem Kali außerordentlich zerfließlich. Es ist aller Grund zu glauben, daß sie ein dem Natronsalz entsprechendes basisches Salz ausmachen.

Krystallisirtes basisch phosphorsaures Kali läßt sich indess bilden durch Zusammenschmelzen von Phosphorsäure mit einem Ueberschuß von kohlen-saurem Kali (es wurde Bicarbonat angewandt). Eine starke Auflösung krystallisirt in kleinen Nadeln, wie die vorherigen basischen Salze. Diese Krystalle waren ungemein löslich, und hielten etwas kohlen-saures Kali zurück, waren aber nicht ganz zerfließlich. Sie fällten aus überschüssigem salpetersauren Silberoxyd das gelbe Subphosphat, und gaben eine neutrale oder schwach alkalische Mutterlauge.

Das lösliche basisch arsen- und basisch phosphorsäure Natron bietet eine günstige Gelegenheit dar, die

1) *Inorganic Chemistry*, Vol. II.

entsprechenden unlöslichen basischen Erd- und Metallsalze darzustellen. Bekanntlich entstehen die Salze dieser Art zwar auch wenn neutrale arsen- oder phosphorsaure Alkalisalze als Fällmittel angewandt werden. Die darauf folgende und unvermeidliche Sauerheit der Mutterlauge verhindert aber leicht die vollständige Fällung, da die phosphorsauren Salze, mit wenigen Ausnahmen, in einem Ueberschufs von Säure löslich sind.

3) Basisch arsen- und basisch phosphorsaurer Baryt.

Zu einer Lösung des basisch arsensauren Natrons wurde Chlorbarium bis zum geringen Ueberschufs hinzugesetzt. Der Niederschlag war erst gallertartig und bestand aus einer wenig durchscheinenden Masse; als man aber die Flüssigkeit erwärmte, ward der Niederschlag sogleich kleinflockig und schwer, und sank zu Boden. Die Mutterlauge war stark alkalisch, und der Niederschlag, fand sich, hatte eine Quantität vom basisch arsensauren Natron mit niedergerissen, von welcher er durch fortgesetztes Waschen nicht ganz befreit werden konnte. Berzelius hat bemerkt, daß der Baryt am meisten geneigt ist, sich mit der Phosphorsäure zu einem neutralen Salze zu verbinden; dieß gilt auch für die Arsensäure und erklärt die obige Störung der Fällung, da wahrscheinlich ein wenig neutrales Salz gebildet wurde. Das Verfahren wurde nun umgekehrt, d. h. in eine große Menge neutraler Lösung von Chlorbarium eine Lösung von 50 Gran basisch arsensauren Natrons allmählig und unter Umrühren hinzugeschüttet. Es fiel schnell ein pulverförmiger schwerer Niederschlag zu Boden. Die filtrirte Mutterlauge stellte die Farbe des gerötheten Lackmuspapiers in einigen Stunden nicht ganz wieder zu Blau her; allein sie wirkte zugleich alkalisch auf Kurkumäpapier, wiewohl schwach. Der Niederschlag liefs sich indeß leicht auswaschen. Während er noch feucht war hatte er auf dem Filter eine merkliche Spur von Kohlen-

säure angezogen; und als er erhitzt wurde, zeigte er, wie die entsprechenden Alkalisalze, eine bedeutende Begierde zur Kohlensäure. 22,33 Gran dieses Salzes, über der Weingeistlampe bis zur Rothgluth erhitzt, zeigten sich bei einer Analyse als bestehend aus:

Kohlensäure	0,18	
Arsensäure	7,10	32,06
Baryt	15,05	67,94
	22,33	100,00.

Können wir einer einzigen Analyse trauen, so enthält das Salz einen Ueberschufs von Baryt; denn der Theorie nach sollte das Subsesquiarseniat von Baryt bestehen aus:

Arsensäure	1440,1	33,4
Baryt	2870,6	66,6
	4310,7	100,0.

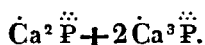
Wird eine Lösung vom basisch phosphorsauren Natron zu Chlorbarium hinzugefügt, so fällt ein entsprechender basisch phosphorsaurer Baryt als ein schwerer, klein-flockiger Niederschlag zu Boden, während die Mutterlauge neutral oder fast neutral bleibt.

4) Basisch arsen- und basisch phosphorsaurer Kalk.

Der basisch arsensaure Kalk, gebildet durch Eingießen von Chlorcalcium in das basisch arsensaure Natron, ist ein massiger, gallertartiger Körper, und bleibt auch so beim Erhitzen. Er reift basisch phosphorsaures Natron mit nieder, doch im geringeren Grade als der auf demselben Wege dargestellte basisch arsensaure Baryt. Bereitet auf dem umgekehrten Wege, fällt das Subarseniat in wenig gelatinösen Massen nieder, wiewohl es im All-

gemeinen flockig aussieht, besonders nachdem die Flüssigkeit erwärmt worden. Die Mutterlauge von 50 Gran eins auf diese Weise gefällten basisch arsensauren Natrons gebrauchte mehre Minuten, um geröthetes Lackmuspapier unzweideutig zu bläuen, war also nur schwach alkalisch. Der Niederschlag scheint also genau dem basisch arsensauren Natron zu entsprechen. Die Eigenschaften des Subphosphats schienen ähnlich zu seyn. Ein solches Phosphat kommt in der Natur vor, ist aber bis jetzt noch nicht künstlich dargestellt worden.

Berzelius beweist das Daseyn eines anderen basisch phosphorsauren Kalks, welcher den Namen des basisch phosphorsauren Kalks der Knochen erhalten hat, — eines gallertartigen Körpers, welcher gebildet wird, wenn man Chlorcalcium in einen Ueberschuß von phosphorsaurem Natron schüttet, oder wenn man phosphorsauren Kalk in Salzsäure löst und durch Ammoniak niederschlägt. Die Zusammensetzung dieses Phosphats ist sonderbar und ohne Gleichen, indem es, nach der einfachsten Ansicht, die darüber aufgestellt werden kann, aus drei Proportionen Phosphorsäure und vier Proportionen Kalk besteht. Es wird von Gay-Lussac als $\frac{3}{4}$ Phosphat bezeichnet, weil das vorhergehende das $\frac{2}{3}$ Phosphat genannt worden ist. Die Anomalie verschwindet einigermaßen, wenn man dieß Salz ansieht als eine Verbindung von einer Proportion neutralen phosphorsauren Kalks mit zwei Proportionen des Subsesquiphosphats. Seine Formel wäre alsdann:



Berzelius findet die geglühten Ochsenknochen bestehend aus einem solchen phosphorsauren Kalk und einer geringen Menge von kohlensaurem Kalk. Seine Analyse kann so aufgestellt werden:

Phosphorsaurem Kalk	{	Phosphorsäure	46,45	}	51,86
		Kalk	49,7		
Kohlensaurem Kalk	{	Kalk	2,16		
		Kohlensäure	1,69		
			<hr/>		
			100.00.		

Der einzige Zweifel, welcher bei dieser Ansicht obwalten kann, entspringt aus dem Umstand, daß die Gegenwart der Kohlensäure in den geglühten Knochen kein Beweis von dem Daseyn der Kohlensäure in den ungeglühten ist. Wir wissen, daß das basisch phosphorsaure Natron beim Glühen eine veränderliche Menge Kohlensäure absorbirt. Die Menge der in der Knochenerde enthaltenen Kohlensäure ist gleichfalls veränderlich. Ein Stück, welches vor länger als einem Jahre geglüht worden war, enthielt davon 1,2 Procent. Da dieß unterhalb der Berzelius'schen Bestimmung lag, so pülverte ich eine Portion desselben, und erhielt sie bei einer kaum bis zur Rothgluth gehenden Hitze einige Minuten lang in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak. Durch diese Behandlung verlor die Erde jedoch Kohlensäure, enthielt jetzt von ihr nur 0,5 Procent. Eine andere Portion, ebenfalls gepülvert und mäßig erhitzt, allein ohne kohlensaures Ammoniak, behielt 0,57 Proc. Kohlensäure.

Die Knochenerde, wenn sie auch in hoher Temperatur geglüht worden, enthält Phosphorsäure und nicht Pyrophosphorsäure, indem der Ueberschuß an Basis den Uebergang der ersteren in letztere verhindert. Als aber acht Unzen Knochenerde mit zwei Unzen Schwefelsäure gemischt und wieder geglüht wurden, fand sich hernach, daß sie einen starken Antheil einer das Silber weiß fäulenden Säure enthielten.

5) Basisch arsen- und basisch phosphorsaures Bleioxyd

Wenn basisch arsensaures oder basisch phosphorsaures Natron in eine überschüssige Lösung von essigsaurem

Bleioxyd gegossen wird, so findet sich in dem niederfallenden Salz ein Ueberschuß von Basis. Ich nahm daher zum umgekehrten Proceß meine Zuflucht. Zu 50 Gran basisch arsensauren Natrons wurde allmählig und unter Umrühren eine Lösung von 50 Gran essigsauren Bleioxyds hinzugesetzt, wobei also die erstere Lösung in Ueberschuß blieb. Das basisch arsensaure Blei wurde durch Abgießen gewaschen, bis das ablaufende Wasser keine alkalische Reaction mehr zeigte. Bis zu schwacher Rothgluth erhitzt, erlangte es eine gelbe Farbe, die indess beim Erkalten wieder weiß wurde; durch die Hitze war es etwas zusammengebacken, aber nicht geschmolzen. 15,25 Gran wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst, und durch einen Ueberschuß von schwefelsaurem Natron gefällt. Das schwefelsaure Blei belief sich auf 15,41 Gran, entsprechend 11,336 Gran Bleioxyds. Die Waschwässer bekamen durch Schwefelwasserstoff eine braune Farbe; allein die darin enthaltene Menge Blei war zu gering, um bestimmt werden zu können. Diese Analyse liefert eine schlagende Bestätigung des Atomgewichts der Arsensäure, wie es Berzelius aus seiner Zerlegung der arsenigen Säure durch Schwefel abgeleitet. Ich stelle hier die Resultate meiner Analyse neben die Zusammensetzung desselben Salzes, wie sie jener vollendete Analytiker aus seinen eigenen Angaben berechnet hat.

	Analyse.	Theorie von Berzelius.
Arsensäure	25,67	25,61
Bleioxyd	74,33	74,39

Bei einer anderen Analyse war die Menge des Bleis, welche der Fällung durch das schwefelsaure Natron entging, beträchtlicher, wegen der Anwesenheit von zu vieler Salpetersäure. Das Resultat war 74,18 Procent Bleioxyd. Diefß Salz halte ich von allen arsensauren für das paßlichste zur directen Bestimmung des Gehalts an Arsensäure.

II. Von den neutralen phosphor- und pyrophosphorsauren Salzen.

Wie bekannt, ist das phosphorsaure Natron stark alkalisch, wiewohl es allgemein für ein neutrales Salz angesehen wird. Mitscherlich fand, daß eine Lösung dieses Salzes noch halb so viel Säure erfordere, als es schon enthält, wenn ihm seine alkalische Reaction genommen werden soll. Diefes Resultat habe ich im Allgemeinen bestätigt gefunden, wiewohl ich nicht genau den Sättigungspunkt ausmitteln konnte, da das Probepapier dies- und jenseits des muthmaßlichen Neutralitätspunkts, auf einer beträchtlichen Strecke, zweifelhafte Anzeigen gab.

Wiewohl Herrn Clark's Versuche es sehr wahrscheinlich machen, daß das phosphorsaure Natron von der gewöhnlichen Form fünfundzwanzig Atome Wasser enthält, so war es doch zweckmäfsig diesen Punkt durch einen sorgfältigen Versuch zu bestätigen. Es wurden daher reine Krystalle genommen, welche etwa vor sechs Monaten dargestellt worden und trocken waren, aber noch glänzende Flächen besaßen. An einem feuchten Tage wurde eine Portion davon behufs der Analyse gepülvert und zwanzig Stunden lang zwischen trockenem Fließpapier geprefst. Ein Krystall, der gleichzeitig neben dem Papier der Luft ausgesetzt ward, blieb vollkommen glänzend. 35,44 Gran des Salzes sorgfältig getrocknet und zur Rothgluth erhitzt verloren 22,29 Gran Wasser, folglich besteht das krystallisirte Salz aus:

Phosphorsaurem Natron	37,1
Wasser	62,9
	<hr/>
	100,0

Unser Resultat giebt 25,22 Atome Wasser, und bestätigt also die frühere Bestimmung.

Hrn. Clark gebührt das volle Verdienst, die Veränderungen entdeckt zu haben, welche das phosphorsaure

Natron durch die Wirkung der Hitze erleidet, und seine Beschreibung des pyrophosphorsauren Natrons ist sehr vollständig ¹⁾. Er bemerkte gleichfalls den Zusammenhang zwischen dem Uebergang in das Pyrophosphat und dem Verlust des einen Atomen Wassers, welches zu seiner Vertreibung eine weit höhere Temperatur erfordert, als die übrigen vierundzwanzig. Allein er unterhielt nicht die in seinem Aufsatz hingeworfene Idee, daß dieß Atom Wasser die Function einer Base in der Constitution des Salzes verrichte.

Das phosphorsaure Natron enthält drei Atome Base, nämlich zwei Atome Natron und ein Atom Wasser; und wenn es zu Erd- oder Metallsalzen gesetzt wird, giebt es Niederschläge, welche immer drei Atome Basis enthalten, nämlich drei Atome Erde oder Oxyd, wie beim basisch phosphorsauren Silber, oder ein Atom Wasser und zwei Atome des anderen Oxyds, wie beim phosphorsauren Baryt. Diese Niederschläge liefern den strengsten Beweis von der basischen Function jenes einen für das phosphorsaure Natron wesentlichen Atoms Wasser, da sie nur durch die gewöhnlichen Gesetze der Doppel-Zersetzung und durch keine andere Annahme erklärt werden können. Andererseits enthält das pyrophosphorsaure Natron nur zwei Atome Natron als Basis, und giebt daher doppelbasische Niederschläge.

In seinem *Traité de chimie* spricht Hr. Dumas gelegentlich von einem dritten phosphorsauren Natron, welches von den beiden andern verschieden sey, und dadurch erhalten werde, daß man eine Lösung des gewöhnlichen Phosphats lange Zeit in der Siedhitze erhalte; ich habe aber keine Beschreibung, noch anderweitige Nachricht von diesem neuen Salze auffinden können. Um diesen Punkt aufzuhellen, liefs ich eine Unze phosphorsaures und eben so viel pyrophosphorsaures Natron, je-

1) *Edinb. Journ. of Science*, Vol. VII p. 298 (dies. Ann. Bd. XVI S. 509 und 609).

des für sich, in einer Flasche mit mehrern Unzen Wasser drei Wochen lang täglich einige Stunden sieden. In beiden Lösungen erschien bald ein schwerer flockiger Niederschlag, in der vom pyrophosphorsauren Natron jedoch am reichlichsten. Nach Herausnahme der Flüssigkeiten aus den Flaschen fanden sich diese stark angefressen. Die Lösung des Pyrophosphats lieferte nach dem Filtriren und Eindunsten, bis auf den letzten Tropfen, Krystalle von unserem Subphosphat. Es hatte offenbar Alkali aus dem Glase aufgenommen, während ein Theil seiner Säure sich zugleich mit dem Bleioxyd des Glases verbunden, und einen in Wasser und Säuren unlöslichen Niederschlag gebildet. Allein die Lösung des gekochten phosphorsauren Natrons füllte sich, nachdem sie filtrirt, eingeeengt und an einen kühlen Ort gestellt worden, mit krystallinischen Blättchen, welche die feinsten Häutchen darstellten und einen schönen Seidenglanz besaßen. Nachdem die Mutterlauge abgegossen worden, lieferte diese eine zweite, dritte und vierte Ernte von Krystallen, die dasselbe sonderbare Ansehen besaßen. Die letzten Tropfen der Flüssigkeit waren noch alkalisch, doch wie mir schien nicht ganz so stark als das phosphorsaure Natron. Die Krystallisation geschah biei allmählig, und nicht übereilt und verworren. Dem Aeußeren nach würde Keiner diese seidenglänzenden Häutchen für phosphorsaures Natron gehalten haben. Bei genauer Betrachtung ließen sich indeß kleine, vollkommen rhomboidale Plättchen von der gewöhnlichen Form des phosphorsauren Natrons unterscheiden, und es fand sich, daß das Krystallisationswasser genau dem des rhomboidalen Phosphats gleich war. In einer trocknen Atmosphäre verloren überdiß eine Portion der seidenglänzenden Plättchen und eine gleiche Menge zerstoßener Krystalle vom gewöhnlichen Phosphat ihr Wasser gleichen Schritts. Es ist also klar, daß wir das phosphorsaure Natron beinahe von einem ungewöhnlichen Ansehen erhalten haben. Ich werde Gelegenheit haben in

der Folge dieses Aufsatzes andere Umstände kennen zu lernen, unter welchen das Phosphat dasselbe Ansehen annimmt. Wenn man die seidenglänzenden Plättchen auflöst und umkrystallisirt, zeigen sich wieder die soliden Rhomboide. Es wurde ferner durch Versuche ausgemittelt, daß weder das Phosphat noch das Pyrophosphat eine Veränderung erleidet, wenn es eine Woche lang mit Wasser in einer Silberschale gekocht wird, worin keine Zersetzung stattfinden kann. Es kann daher keinen Zweifel unterliegen, daß diese Salze durch die Siedhitze keine Veränderung erleiden, sobald sie nicht auf die Substanz der Gefäße einwirken. Selbst in gewöhnlicher Temperatur greift nach Monaten eine Lösung dieser alkalischen Salze eine Glasflasche an und wird trübe.

III. Von den sauren phosphorsauren Salzen.

1) Vom doppelt-phosphorsauren Natron.

Dieses Salz ist, wie ich sogleich zeigen werde, so vielen Veränderungen in seiner Constitution und seinen Eigenschaften fähig, daß es als eine der interessantesten chemischen Substanzen betrachtet werden kann. Die That- sachen, die ich in dieser Beziehung mitzuthellen habe, sind sicher die außerordentlichsten in diesem Aufsatz, und sie wurden daher mit Sorgfalt, wenngleich nicht ohne beträchtliche Schwierigkeit bestimmt.

Ich hatte eine Gelegenheit, die Dimorphie dieses Salzes wahrzunehmen und die Beobachtungen Mitscherlich's zu bestätigen, daß beide Krystallformen dieselben chemischen Eigenschaften und denselben Wassergehalt besitzen. Von den vier Atomen Wasser, welche die Krystalle enthalten, verlieren sie, wie ich finde, zwei Atome bei 212° F., und, bei Erhitzung bis zu 375° F., kein Theilchen mehr.

I. So enthielten 4,96 Gran gepülverter Krystalle, nachdem sie mehre Tage auf dem Wasserbade getrock-

net worden waren, nur noch 0,76 Wasser, bestanden also aus:

Doppelt-phosphorsaurem Natron	100
Wasser	18,09
	<hr/> 118,09.

Dies ist so nahe wie möglich eine Hälfte des ganzen Wassergehalts dieser Krystalle, welche, nach Mitscherlich's Versuchen, bestehen aus:

Doppelt-phosphorsaurem Natron	100
Wasser	35,57
	<hr/> 135,57.

II. 10,01 Gran Salz enthielten nach dem Trocknen auf dem Wasserbade 1,53 Wasser; dies macht 18,04 Wasser auf 100 Th. trocknen Salzes, wie zuvor.

III. 50 Gran Krystalle verloren auf dem Wasserbade 6,52 Gran; ihr ganzer Wassergehalt wäre nach der Theorie 12,77.

Es ist mit allem Grund zu glauben, daß die beiden zurückgehaltenen Atome Wasser wesentlich für die Constitution des Biphosphats sind, und daß dessen Zusammensetzung durch die Formel $\text{Na}\ddot{\text{H}}^2\ddot{\text{P}}$ ausgedrückt werden kann.

Es enthält drei Atome Basis, nämlich ein Atom Natron und zwei Atome Wasser, verbunden mit einem Doppel-Atom Phosphorsäure. Das Salz kann nicht den Verlust einer Portion dieses Wassers erleiden, ohne nicht eine neue Reihe von Eigenschaften anzunehmen. Es sind demgemäß drei Atome Sauerstoff in der Base (zwei in dem Wasser und eins in der Basis) und fünf in der Säure. Krystallisirt enthält das Salz außerdem zwei Atome Krystallisationswasser.

Die Krystalle des doppelt-phosphorsauren Kalis enthalten nur zwei wesentliche Atome Wasser, und der Glanz ihrer Flächen leidet nicht durch die Hitze eines Wasser-

bades, noch durch irgend einen Temperaturgrad unter 400° F.

Zu salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, bewirkt die Lösung beider dieser Biphosphate einen sehr reichlichen Niederschlag vom gelben Subphosphat des Silbers, und wenn man vorsichtig Ammoniak hinzusetzt, so daß bloß der Ueberschuß der freigewordenen Salpetersäure fortgenommen wird, so fällt alle Phosphorsäure in diesem Zustand nieder. Es ist zu bemerken, daß die drei Atome Base des doppelt-phosphorsauren Alkalis bei dieser Fällung durch drei Atome Silberoxyd ersetzt werden.

2) Zweite Abart des doppelt-phosphorsauren Natrons, das doppelt-pyrophosphorsäure.

Wenn doppelt-phosphorsaures Natron, welches zuvor auf dem Wasserbade getrocknet worden ist, nun auf einem Bad von Schnellloth (*solder-bath*) allmählig erhitzt wird, so beginnt es bei ungefähr 375° F. Wasser zu verlieren, und ehe die Temperatur auf 400° F. gestiegen ist, hat es ein Atom oder genau die Hälfte des Wassers, das es besaß, verloren. Das so getrocknete Salz kann darauf bis 450° F. erhitzt, und eine Stunde und länger in dieser Temperatur erhalten werden, ohne weiter einen Verlust zu erleiden. Wird es rasch in einer Glasröhre erhitzt, so erleidet es nahe bei 400° F. eine halbe Schmelzung, und dieselbe Quantität von Wasser geht im Zustand des Siedens davon.

I. So verloren 2,62 Gran von dem auf dem Wasserbade getrockneten Salze, als sie in einer dünnen Glasröhre erhitzt wurden, bei 400° F., auf einmal 0,2 Gran Wasser, was die Hälfte von dem ist, welches sie besaßen, nämlich 0,396 Gran; sie wurden darauf vier Stunden lang einer Temperatur zwischen 450° und 470° F. ausgesetzt, ohne noch nur 0,01 Gran zu verlieren.

II. 18,45 Gran krystallisirten Biphosphats verloren bei 400° F. auf dem Metallbad (*solder-bath*) 3,68 Gran.

Diefs sind 27,04 von 35,57 Th. Wasser, welche mit 100 Th. trocknen Salzes in den Krystallen verbunden sind. Das Salz hatte 3,04 Atome Wasser verloren.

III. Eine Quantität Salz, dem zuvor seine zwei Atome Krystallwasser genommen worden, wurden drei Stunden lang in einer Temperatur zwischen 400° und 460° F. erhalten. 11,19 Gran des so getrockneten Salzes enthielten 0,9 Wasser oder bestanden aus:

Doppelt-phosphorsaurem Natron	100
Wasser	8,72
	<hr/> 108,72.

Das zurückbehaltene Wasser beträgt 0,981 Atom, also sehr nahe 1 Atom.

IV. Eine Quantität Salz, das bis 400° F. erhitzt worden, wurde in Wasser gelöst, zur Trockne verdampft, und darauf einige Tage lang auf einem Metallbade einer nicht 400° F. übersteigenden Temperatur ausgesetzt. 13,94 Gran des so getrockneten Salzes enthielten noch 1,06 Gr. Wasser, wie es sich fand, als das Salz bei Rothglühhitze geschmolzen ward; es bestand also aus:

Doppelt-phosphorsaurem Natron	100
Wasser	8,23
	<hr/> 108,23.

Diefs ist weniger als ein Atom, was 8,89 Th. ausmachen würde; allein die Temperatur, bei welcher das Salz all sein Wasser verliert, liegt nur wenige Grade über der, bei welcher es das in Rede stehende Atom abgiebt; und eine verlängerte Berührung mit der Luft bei 400° F. veranlaßt, wie bei diesem Versuch, ein theilweises Entweichen des letzten Atoms Wasser.

Das erhitze Salz, welches ein Atom Wasser enthält, ist noch sehr löslich und besitzt eine saure Reaction, aber es ist in seinen Eigenschaften wesentlich verändert. Zur Lösung des salpetersauren Silberoxyds ge-

setzt, bewirkt es einen sparsamen erdigen, weissen, pulverförmigen Niederschlag und eine sehr saure Flüssigkeit. Durch vorsichtigen, blofs den Ueberschufs der Salpetersäure abstumpfenden Zusatz von Ammoniak wird die gesamte Phosphorsäure in diesem Zustand niedergeschlagen. Der Niederschlag ergab sich bei der Analyse als pyrophosphorsaures Silber, enthaltend zwei Atome Silberoxyd, verbunden mit einem Doppel-Atom Phosphorsäure.

Von diesem, zur Rothgluth erhitzten, aber nicht geschmolzenen Niederschlag wurden 18,75 Gran in Salpetersäure gelöst und durch Salzsäure gefällt; sie lieferten dadurch 17,82 Gran Chlorsilber, entsprechend 14,41 Silberoxyd. Die Zusammensetzung dieses phosphorsauren und des pyrophosphorsauren Silberoxyds, dem es zu entsprechen scheint, ist folgende:

	Versuch.	Theorie.
Silberoxyd	76,85	76,49
Phosphorsäure	23,15	23,51
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Zu essigsaurem Bleioxyd gesetzt, schlägt diefs abgeänderte Biphosphat gleichfalls pyrophosphorsaures Bleioxyd nieder. Die Säure dieses letzten Salzes wurde durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, und als sie darauf mit kohlensaurem Natron gesättigt ward, lieferte sie Krystalle vom pyrophosphorsauren Natron.

Nun enthält diese Varietät des doppelt-phosphorsauren Natrons, welche Bipyrophosphat genannt werden mag, ein Atom basisches Wasser, und seine Formel ist NaHP , oder es enthält zwei Atome Base, wie das Silbersalz, welches es niederschlägt. Es bewirkt auch einen Niederschlag in Chlorbarium, und ist in dieser Beziehung von dem eigentlichen Biphosphat verschieden. Alle meine Versuche, das doppelt-pyrophosphorsaure Natron in Kry-

stallen zu erhalten, schlugen fehl. Immer trocknete es zu einer zerreiblichen weissen Kruste ein.

3) Dritte Abart des doppelt-phosphorsauren Natrons.

Als das eben beschriebene Salz auf einem Metallbade mehre Tage einer Temperatur zwischen 400° und 470° F. ausgesetzt wurde, verlor es an Gewicht. Von dem gesammten 35,57 Th. Wasser wurden bei einem Versuch nur 3,48, und bei einem anderen 2,81 Th. Wasser zurückgehalten. Bei anderen Versuchen, bei denen das Salz auf einem Sandbad wahrscheinlich bis zu einer nicht viel unter 600° F. liegenden Temperatur erhitzt wurde, ging das gesammte Wasser fort, mit Ausnahme von 0,38 auf 100 Th. trocknen Salzes. Das Salz wurde in der That sehr nahe wasserfrei. Wenn man nun auf das so getrocknete Salz Wasser gießt, so wird der grössere Theil auf einmal gelöst; allein eine unbeständige Menge bleibt ungelöst; diese schwankt von 6,57 bis 18 Th. auf 100 Th. Salz, wächst aber mit dem Hitzgrad, dem das Salz ausgesetzt worden war. Diese unlösliche Substanz ist eine vierte Varietät des Biphosphats, wie ich sogleich näher zeigen werde. Da bewiesen werden kann, dafs dieß unlösliche Salz gleiche Zusammensetzung mit dem Biphosphat hat, so folgt, dafs der lösliche Antheil in seiner Zusammensetzung nicht geändert worden ist.

Der unlösliche Theil erscheint als ein schweres dichtes Pulver; allein da ein Theil desselben lange Zeit in der Flüssigkeit schweben bleibt, so ist die Filtration nöthig, um das lösliche Salz im Zustande der Reinheit zu erhalten.

Die vorhergehenden zwei Varietäten des doppelt-phosphorsauren Natrons besitzen eine deutlich saure Reaction; allein die Lösung dieses Salzes ist genau neutral, was durch sehr sorgfältige Versuche ausgemittelt wurde. Diese Eigenschaft ist das beste und deutlichste Kennzeichen, welches ich von dieser Varietät angeben kann. Eine

Lösung des Salzes eingeengt, setzt nichts von der unlöslichen Varietät ab, sondern bildet nur Ringe vom trocknen Salz am Rande der Flüssigkeit, welche löslich sind. Es ist mir nicht gelungen, es im Vacuo der Luftpumpe oder auf anderen Wegen krystallisirt zu erhalten. Das Salz trocknete immer zu einer bröcklichen weissen Kruste ein, welche bei einem Versuch, als sie bei 212° F. getrocknet wurde, 11,56 Th. Wasser auf 100 Th. trocknen Salzes enthielt. Diefs Salz bewirkt, wie das vorhergehende, in Chlorbarium einen Niederschlag. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt es einen bedeutenden weissen pulverförmigen Niederschlag, und die Flüssigkeit wird stark sauer. 8,38 Gran dieses Niederschlags, getrocknet und zur Rothgluth erhitzt, doch nicht geschmolzen, fanden sich bestehend aus 6,58 Silberoxyd und 1,8 Phosphorsäure, oder in 100 aus 77,32 Silberoxyd und 22,68 Phosphorsäure; während das neutrale pyrophosphorsaure Silberoxyd, welches zwei Atome Silberoxyd enthält, aus 76,49 Silberoxyd und 23,51 Phosphorsäure besteht. Die Uebereinstimmung ist genau genug, um zu zeigen, dafs unser Silberniederschlag dasselbe neutrale Phosphat ist, wie das, was entsteht, wenn die zweite Varietät des doppelt-phosphorsäuren Natrons auf dieselbe Weise gefällt wird. Wie jene Varietät liefert auch diese Form des Biphosphats bei Behandlung mit ätzendem Natron Krystalle von pyrophosphorsaurem Natron.

Hinsichtlich der richtigen Zusammensetzung dieser Varietät bin ich bedeutend in Zweifel. Wir sind berechtigt zu vermuthen, dafs das doppelt-phosphorsaure Natron in einem wasserfreien Zustand existiren kann, bei dem es löslich in Wasser und neutral gegen Lackmuspapier ist. Die Formel dieses Salzes kann seyn Na_2P .

Es mufs jedoch eingeräumt werden, dafs sich aus der Zusammensetzung des Silberniederschlags keine Bestätigung dieser Ansicht über die Zusammensetzung des Natronsalzes herleiten läfst. Der Theorie nach sollte der

Niederschlag doppelt-phosphorsaures Silber seyn; allein ein solches Salz existirt nicht, da das von Berzelius beschriebene doppelt-phosphorsaure Silber die neue Modification der Phosphorsäure enthält.

4) Vierte oder unlösliche Aart des doppelt-phosphorsauren Natrons.

Erhitzt man irgend eine der vorhergehenden Varietäten des doppelt-phosphorsauren Natrons auf einige Minuten bis zu einer der dunkeln Rothgluth nahe kommenden, sie aber nicht erreichenden Temperatur, so wird sie, wenn sie es nicht schon war, wasserfrei und zugleich unlöslich in Wasser. In einem Tiegel über der Lampe läßt sich das Salz leicht überhitzen. Am zweckmässigsten fand ich es, eine Quantität des krystallisirten Biphosphats in einen Platintiegel zu thun, diesen mit Sand umschüttet in einen hessischen Tiegel zu stellen, und nun das Ganze in offenes Feuer zu stellen, wo es nur langsam erhitzt wurde. Ich achtete auf den Zeitpunkt, wenn der Sand ringsum in einem kleinen Abstand von dem Platintiegel rothglühte, und nahm dann das Ganze vom Feuer. Das Ansehen des erhitzten Salzes hängt ganz von Umständen ab. Wenn man rasch feuert, geräth das Salz beim Verluste seiner zwei wesentlichen Atome Wasser in Flufs, und stellt dann eine schlackige und harte Masse dar. Verstärkt man aber die Hitze allmählig, so entweicht das Wasser ohne Schmelzung, und das Pulver schrumpft und backt blofs etwas zusammen. In beiden Fällen ist aber das dabei entstehende Salz dasselbe. Es läßt sich leicht zum unfühlbarsten Pulver verwandeln, und in diesem Zustand erleidet es durch eine anhaltende Digestion mit einer großen Menge siedenden Wassers nur eine langsame Einwirkung. Wenn es sich löst, scheint es in die vorhergehende Varietät überzugehen. Der Analogie nach läßt sich aber schließen, daß das in Rede stehende Salz, wenn es stärker erhitzt werden könnte, ohne ihm eine

andere (noch zu beschreibende) Veränderung einzuprägen; vollkommen unlöslich seyn würde. Das doppelt-phosphorsaure Kali bietet diese Analogie dar ¹⁾.

Dieses letzte Salz (das doppelt-phosphorsaure Kali) enthält nur die zwei wesentlichen Atome Wasser. Wird es über 400° F. erhitzt, beginnt es eine halbe Schmelzung zu erleiden, wenn man auch die Hitze langsam gesteigert hat; es wird dann theilweis unlöslich, ohne die Veränderungen zu zeigen, welche dieser Erscheinung beim doppelt-phosphorsauren Natron vorangehen. Eine noch höhere, der Rothgluth nahe kommende Temperatur macht das doppelt-phosphorsaure Kali so unlöslich wie das doppelt-phosphorsaure Natron. Allein das doppelt-phosphorsaure Kali kann in einem Platintiegel geschmolzen und bis zur Weifsgluth erhitzt werden, ohne eine fernere Veränderung zu erleiden; nachdem es so stark erhitzt worden, läßt es sich gepulvert stundenlang mit siedendem Wasser digeriren, ohne sich in dem Grade zu lösen, daß die Flüssigkeit merklich auf eine Lösung des salpetersauren Silberoxyds wirkt. Daraus ist also zu schließen, daß wenn das doppelt-phosphorsaure Natron hinreichend erhitzt werden könnte, es ebenfalls vom Wasser keine Einwirkung erleiden würde. Verdünnte Säuren haben keine Einwirkung auf diese unlösliche Varietät des doppelt-phosphorsauren Natrons; allein Alkalien ziehen bei langer Digestion eine Portion Phosphorsäure aus. So weit sich urtheilen läßt, scheint die Säure darin nicht in einem modificirten Zustand vorhanden zu seyn.

5) Fünfte Abart des doppelt-phosphorsauren Natrons,
das metaphosphorsaure Natron.

Wenn die vorhergehende unlösliche Varietät oder das Biphosphat in irgend einem Zustande in einem Platintiegel bis zur dunkeln Rothgluth erhitzt wird, so geräth es in Flufs, und stellt beim Erkalten ein durchsichtiges Glas dar, welches in einer feuchten Atmosphäre zerfließt und

¹⁾ Dasselbe beobachtete bereits Mitscherlich (Lehrb. 394) P.

sehr löslich im Wasser ist. Durch diese Schmelzung hat das Salz eine höchst merkwürdige und bleibende Umwandlung seiner Eigenschaften erlitten. Die Lösung besitzt, verglichen mit der des krystallisirten Biphosphats, eine sehr schwache saure Reaction. Denn 4,3 wasserfreies kohlen-saures Natron zu 100 geschmolzenes doppelt-phosphor-saures Natron gesetzt, geben diesem eine deutlich alkalische Reaction. Setzt man dieses Salz zu salpetersaurem Silberoxyd, so wird die Phosphorsäure beinahe gänzlich mit dem Silberoxyd niedergeschlagen als gelatinöse Flocken, welche, wenn sie bis etwa 212° erhitzt werden, zu einem weichen Solidum zusammenbacken und in ihrer Zusammensetzung dem Natronsalz entsprechen. Dieser Silberniederschlag verliert Säure beim Auswaschen. Er kommt in seinen Eigenschaften mit dem von Berzelius beschriebenen Silber-Biphosphat überein, und scheint beim Auswaschen in ein Sesquiphosphat überzugehen. B. bildete es durch Zusatz von Phosphorsäure zu salpetersaurem Silber; allein die von ihm angewandte muß frisch aufgelöste gläserne Säure gewesen seyn ¹).

Fügt man das geschmolzene doppelt-phosphorsaure Natron zu Chlorbarium hinzu, so wird fast alle Phosphorsäure mit dem Baryt niedergeschlagen, als gallertartige Flocken, welche, wie das Natronsalz, nur ein Atom Basis auf ein Doppel-Atom Phosphorsäure enthalten. Allein alle anderen Eigenschaften dieses Salzes hängen davon ab, daß die Säure eine wesentliche Umänderung in ihrer Beschaffenheit erhalten hat. Die Säure kann auf dem gewöhnlichen Wege abgeschieden werden, nämlich durch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd, Waschung des phosphorsauren Bleis und Zersetzung desselben durch ei-

1) *Ann. de chim. et de phys. T. XLVI p. 143* (diese Annalen, Bd. XIX S. 332).

nen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Nachdem man die saure Flüssigkeit zur Entweichung des Schwefelwasserstoffgases hat einige Stunden stehen lassen, ohne sie zu sättigen, bewirkt sie in Chlorbarium immer einen opalweißen flockigen Niederschlag, der sogleich entsteht, wenn auch die Flüssigkeit sehr verdünnt ist. Diefs ist, wie ich gefunden, gleichfalls ein Kennzeichen der frisch für sich geglühten Phosphorsäure. Die Säure unseres Salzes besitzt auch die Eigenschaft, Eiweiß zu coaguliren. In der That scheint diese Säure die glasige Phosphorsäure zu seyn, welche von neueren Schriftstellern übereilt für die Pyrophosphorsäure ausgegeben worden ist, von ihr aber gänzlich abweicht. Ich werde mir die Freiheit nehmen, die Säure des geschmolzenen doppelt-phosphorsauren Natrons, zufolge einer Hypothese über ihre Constitution, die ich gleich auseinandersetzen will, vorläufig *Metaphosphorsäure* zu nennen, und das geschmolzene Salz: metaphosphorsaures Natron.

Das metaphosphorsaure Natron ist unlöslich in Alkohol. Seine Lösung in Wasser wird nicht durch die Zeit geändert; wenigstens liefs sich bei einer Lösung, die mehre Monate aufbewahrt worden, keine Veränderung wahrnehmen. Setzt man sie einer nicht über 100° F. hinausgehenden Temperatur aus, so wird sie, wie sie concentrirter wird, klebrig, und endlich trocknet sie zu einer durchsichtigen, spröden, gummiähnlichen Haut ein. Alle meine Versuche, diels Salz durch langsame Verdunstung in freier Luft oder mittelst der Luftpumpe zu krystallisiren, schlugen fehl. Es zeigte niemals die geringste Spur von Krystallisation. Viele der unlöslichen metaphosphorsauren Salze fallen indess als Hydrate nieder, die eine flüssige Form haben, und diels mag denn auch die Form seyn, welche das Natronsalz anzunehmen geneigt ist.

Das wasserhaltige metaphosphorsaure Natron, nachdem es bei gewöhnlicher Temperatur der Luft über Schwefelsäure im Vacuo der Luftpumpe getrocknet worden, fand sich bestehend aus:

Metaphosphorsaurem Natron	100
Wasser	10,86

bei einem Versuch, bei dem 11,64 Gran des wasserhaltigen Salzes 1,14 Gran durch Schmelzung bei Rothglühhitze verloren. Diefs macht 1,22 Atome Wasser.

Bis zu 400° F. erhitzt, scheint das wasserhaltige Salz noch ein Atom Wasser zurückzuhalten und in das doppelt-pyrophosphorsaure Natron überzugehen. 13,94 Gran, mehrere Tage lang bei 400° auf einem Metallbad getrocknet, enthielten noch 1,06 Wasser. Das Salz bestand also aus:

Doppelt-phosphorsaurem Natron	100
Wasser	8,23
	<hr/> 108,23.

Diefs ist weniger als ein Atom Wasser (8,89); allein der überschüssige Verlust an Wasser läßt sich durch die Länge der Zeit erklären, während der es der Hitze ausgesetzt war, da hiebei eine kleine Menge desselben in die unlösliche und wasserfreie Varietät übergeführt seyn mochte. Das getrocknete Salz giebt bei Lösung in Wasser mit salpetersaurem Silberoxyd einen kalkigen, weissen, schweren Niederschlag, welcher offenbar nicht das gewöhnliche metaphosphorsaure Silberoxyd war. Eine Portion des Salzes wurde daher mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und die Säure auf die übliche Weise vom Niederschlage abgeschieden. Die Säure trübte Eiweiss nicht, fällte auch nicht das Chlorbarium; allein als sie mit ätzendem Natron gesättigt wurde, gab sie vortreffliche Krystalle vom pyrophosphorsauren Natron. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß die Metaphosphorsäure in den Zustand der Pyrophosphorsäure zurückgeführt ward. Es fragt sich nun: Ist diese Umwandlung blofs Folge davon, daß das metaphosphorsaure Natron einer gewissen Temperatur (400° F.) ausgesetzt wurde, oder wirkte das Wasser mit, und entspringt die Umwandlung aus der

Verwandtschaft der Phosphorsäure zum Wasser, als Basis, und Natron? Nun wurde durch Versuche gefunden, daß das wasserfreie, geschmolzene, metaphosphorsaure Natron, wie es zuerst gebildet worden, keine Veränderung erlitt, wenn es mehre Tage lang in einer Temperatur zwischen 400° und 600° F. erhalten wurde. Die Veränderung ist daher dem wasserhaltigen Salze eigen, und wird durch die Dazwischenkunft des Wassers bewirkt.

Eine Lösung des metaphosphorsauren Natrons kann mit ätzendem Natron behandelt und selbst gekocht werden, ohne daß die Säure ihre Natur ändert; wenigstens fällt die Salzlösung das Silber noch weiß, und die abgeschiedene Säure macht Eiweiß gerinnen. Die Lösung kann gar ohne Veränderung der Säure mäfsig eingetrocknet werden; wenn sie aber auf einem Sandbade scharf getrocknet wird, und das Alkali in hinreichender Menge zugegen ist, wird das gewöhnliche basisch phosphorsaure Natron gebildet.

Das metaphosphorsaure Natron bildet eine Reihe unlöslicher Metaphosphate, wenn es den Lösungen von Erd- und Metallsalzen hinzugesetzt wird.

Metaphosphorsaurer Baryt.

Des metaphosphorsauren Baryts ist bereits erwähnt worden. Da dieses Salz in einem Ueberschuß von metaphosphorsaurem Natron löslich ist, so wird es am besten bereitet, wenn man dies Salz zu einem Ueberschuß von Chlorbarium hinzusetzt. Es entsteht ein reichlicher, weißer Niederschlag, und die Mutterlauge bleibt sauer. Dieser Niederschlag, gewaschen und bei 600° F. getrocknet, bildet eine spröde Masse; bis zur Rothgluth erhitzt, giebt diese Wasser aus und erleidet eine unvollkommene Schmelzung. 11,86 Gran des geglühten Salzes wurden in reiner Salpetersäure gelöst, was mit bedeutender Schwierigkeit geschah, und dann durch schwefelsaures Natron

gefällt. Der schwefelsaure Baryt betrug 9,69 Gran, entsprechend 6,36 Gran Baryt. Die Zusammensetzung dieses metaphosphorsauren und eines doppelt-phosphorsauren Baryts ist folgende:

	Metaphosphorsaurer Baryt.	Doppelt-phosphorsaurer Baryt.
Baryt	53,62	51,75
Phosphorsäure	46,38	48,25
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Unser Salz enthält demnach 1,87 Procent Phosphorsäure weniger. Ich glaubte, es wäre vielleicht Chlorbarium mit niedergefallen, allein bei Untersuchung einer Portion fand ich sie frei von Salzsäure.

Es wurde jedoch eine andere Quantität metaphosphorsauren Baryts bereitet, mit der Vorsicht, das Chlorbarium in entschiedenem Ueberschuss und die Flüssigkeiten in geringerer Verdünnung anzuwenden. 6,61 Gran des geglühten Salzes lieferten 5,24 Gran schwefelsauren Baryt, was 3,44 Gran Baryt entspricht. Die untersuchte Probe bestand also aus:

Baryt	52,04
Metaphosphorsäure	47,96
	<hr/> 100,00

welche Zusammensetzung, verglichen mit der des doppelt-phosphorsauren Baryts, sehr nahe mit dieser übereinstimmt.

Die metaphosphorsauren Salze lassen sich im Allgemeinen aus sehr verdünnten Lösungen mit beträchtlicher Schwierigkeit niederschlagen, obwohl sie, einmal gefällt, sehr unlöslich sind. Ungeachtet zu den letzten Waschungen des metaphosphorsauren Baryts heisses Wasser angewandt worden war, enthielt dies doch keine merkliche Spur von Baryt, denn es hatte keine Wirkung auf

schwefelsaure Salze. Der metaphosphorsaure Baryt ist also ein unlösliches Salz.

Der metaphosphorsaure Baryt kann ohne merkliche Veränderung zwei Stunden lang mit Wasser gekocht werden; allein er beginnt sich zu lösen, und die Lösung schreitet in beschleunigtem Maasse vor, bis endlich das Ganze verschwunden ist. Die entstandene Lösung ist stark sauer, und enthält sicher doppelt-phosphorsauren Baryt, denn sie fällt Silber gelb. Wir haben hier also ein Beispiel, wo ein unlösliches Metaphosphat in ein lösliches Phosphat übergeht.

Metaphosphorsauren Kalk.

Setzt man metaphosphorsaures Natron zu einem Ueberschuß von Chlorcalcium, so entsteht ein Niederschlag, dem ähnlich, welcher gebildet wird, wenn man die alkoholische Lösung eines ätherischen Oels in Wasser schüttet. Ein durchsichtiger halbflüssiger Körper von der Consistenz des Pechs sammelt sich am Boden, und dieser ist Hydrat von metaphosphorsaurem Kalk in flüssiger Gestalt, aber unlöslich in Wasser. Diefs Salz scheint Berzelius vorgekommen zu seyn, und ist in seinem Aufsatz über die phosphorsauren Salze beschrieben ¹⁾. Er bildete es durch Fällung des Chlorcalciums mit Metaphosphorsäure, beobachtete aber nicht die Umstände, welche zu einem sicherem Erfolge dieses Processes nöthig sind.

IV. Von den Modificationen der Phosphorsäure.

Das bestimmteste Kennzeichen derjenigen Phosphorsäure, welche in dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron vorhanden ist, besteht in der Neigung Salze zu bilden, die drei Atome Basis auf ein Doppel-Atom Säure

1) *Ann. de chim. et de phys. T. II p. 172.*

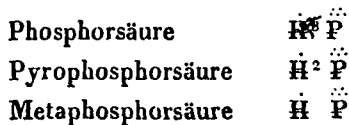
enthalten. Von diesen Salzen ist das merkwürdigste das gelbe basisch phosphorsaure Silberoxyd, welches die löslichen Phosphate niederschlagen, wenn sie zu salpetersaurem Silberoxyd hinzugesetzt werden. Diese Säure wirkt nicht auf Eiweiß. Die übrigen Modificationen verwandeln sich geradezu in diese, wenn man ihre Auflösungen in Wasser einige Tage stehen läßt, und rascher, wenn man dieselben kocht; auch wenn man diese Modificationen oder ihre Salze mit drei Proportionen einer fixen Basis schmilzt.

Die Pyrophosphorsäure oder die Säure, welche in dem geschmolzenen phosphorsauren Natron vorhanden ist, hat eine merkwürdige Neigung zur Bildung von Salzen mit zwei Atomen Basis: dieß ist die Zusammensetzung des weißen pyrophosphorsauren Silbers, welches man durch Fällung eines Silbersalzes mit pyrophosphorsaurem Natron erhält. Diejenigen Salze der vorhergehenden Säure, welche nicht mehr als zwei Atome fixer Basis enthalten, gehen in Pyrophosphate über, wenn sie bis zur Rothgluth erhitzt werden. Die in Rede stehende Säure, im freien Zustande, macht weder Eiweiß gerinnen, noch bewirkt sie einen Niederschlag in Chlorbarium.

Die Metaphosphorsäure hat Neigung Salze zu bilden, die ein Atom Basis auf ein Doppelatom Säure enthalten. Die übrigen Modificationen gehen in Metaphosphorsäure über, wenn sie bis zur Rothgluth erhitzt werden, entweder für sich oder in Berührung mit nicht mehr als einem Atome gewisser fixen Basen, z. B. Natron. Im freien Zustande bewirkt diese Säure Niederschläge in den Lösungen der Barytsalze und der meisten Erd- und Metallsalze; auch bildet sie eine unlösliche Verbindung mit dem Eiweiß. Die glasige oder Metaphosphorsäure scheint im Allgemeinen nur vier Fünftel derjenigen Menge von kohlsaurem Natron lösen zu können, welche sie, nach Verwandlung in Phosphorsäure, zersetzt. Allein ein großer Theil der Metaphosphorsäure geht, bei Ver-

bindung mit einem Alkali, in Phosphorsäure über, und die Lösung setzt phosphorsaures Natron ab, in Büscheln fein krystallisirter seidenglänzender Blättchen. Es muß dabei bemerkt werden, daß das phosphorsaure Natron auch dieses Ansehen darbietet, wenn seine Lösung lange Zeit in einem Glasgefäß gekocht worden ist (S. 55). Im gegenwärtigen Fall enthält die Flüssigkeit aber außer den Krystallen noch Metaphosphorsäure.

Nun ist es eine ausgemachte Sache, daß wenn wir ein Atom von irgend einer Modification der Phosphorsäure nehmen und es mit reinem oder kohlensaurem Natron schmelzen, wir ein metaphosphorsaures, pyrophosphorsaures oder phosphorsaures Salz erhalten, je nachdem wir ein, zwei oder drei Atome Natron angewandt haben. Trennt man die Säure von der Base, so besitzt und behält sie eine Zeit lang die Kennzeichen ihrer jedesmaligen Modification. Es könnte demnach scheinen, daß die Säure durch das Verhältniß von Base, mit dem sie zusammengeschmolzen wird, eine Neigung zur Bildung verschiedener Klassen von Salzen bekomme und daß sie diese Neigung selbst nach Abscheidung aus der anfänglichen Verbindung behalte. Allein ich vermute, daß die Modificationen der Phosphorsäure, wenn sie sich im sogenannten freien Zustande befinden, noch mit ihrer gewöhnlichen Proportion Basis verbunden sind, und daß diese Basis das Wasser ist. So können die drei Modificationen der Phosphorsäure folgendermaßen zusammengesetzt seyn:



oder sie sind respective ein dreifaches, doppeltes und einfaches Phosphat von Wasser. Wenn man nun eine dieser Verbindungen mit einer starken Basis behandelt, so wird das Wasser ganz oder zum Theil ausgetrieben, *allein der Betrag der mit der Säure verbundenen Ba-*

sis bleibt ungeändert. Es giebt demnach drei Reihen phosphorsaurer Salze, in denen, während der Sauerstoff der Säure fünf ist, der Sauerstoff der Base drei, zwei oder eins ist. Die Zusammensetzung dieser Säure und ihrer Natronsalze ersieht man aus folgender Tafel:

		Sauerstoff im Natron. Wass. Säure.		
Erste Klasse	Phosphorsäure	0	3	5
	Doppelt-phosphorsaures Natron	1	2	5
	Phosphorsaures Natron	2	1	5
	Basisch phosphorsaures Natron	3	0	5
Zweite Klasse	Pyrophosphorsäure	0	2	5
	Doppelt-pyrophosphorsaures Natron	1	1	5
	Pyrophosphorsaures Natron	2	0	5
Dritte Klasse	Metaphosphorsäure	0	1	5
	Metaphosphorsaures Natron	1	0	5

Die hypothetische Zusammensetzung der wasserhaltigen Säuren kann so aufgestellt werden:

	Säure.	Wasser. -
Phosphorsäure	100	37,81 = 3 Atome
Pyrophosphorsäure	100	25,21 = 2 Atome
Metaphosphorsäure	100	12,61 = 1 Atome.

Eine verdünnte Lösung von Phosphorsäure läßt sich bei einer Hitze von 300° F. leicht in einem Platintiegel verdampfen, bis das rückständige Wasser drei Atome beträgt; dann nimmt die Säure eine dunkle Farbe und beim Erkalten eine Syrupsconsistenz an, wiewohl sie heiß dünnflüssiger ist. In diesem Zustand ist die Säure noch ganz Phosphorsäure, und giebt einen ungemischten gelben Niederschlag mit Silbersalzen. Als man sie sieben Tage lang über Schwefelsäure im Vacuo der Luftpumpe stehen liefs, war das Wasser auf 43,5 Th. reducirt, und fast alle Säure in dünnen Tafeln krystallisirt, welche ungem. zerfließlich und aller Wahrscheinlichkeit nach das

dreifache Hydrat waren. Bei verlängerter Erwärmung bis 300° oder 320° F. verliert die Säure fortwährend Wasser, aber viel langsamer. Bei einem in einem offenen Tiegel angestellten Versuch wurde bei 460° F. das Wasser schnell auf 34,4 Th. oder auf etwas mehr denn $2\frac{2}{3}$ Atome reducirt, und nun fällte die Säure Silbersalze weiß mit einem Stich in's Gelbe; als sie aber mit kohlensaurem Natron neutralisirt wurde, lieferte sie Tafeln von phosphorsaurem Natron, unter denen keine Krystalle vom pyrophosphorsäuren befindlich waren. Es wird indeß aus diesem Resultate wahrscheinlich, daß es ein Hydrat der Phosphorsäure giebt, welches $2\frac{2}{3}$ Atome Wasser auf 1 Atom Säure, d. h. 8 Atome Basis auf 3 Atome Säure enthält, also das Verhältniß von Basis zur Säure, wie es sich in dem Salze findet, welches Berzelius phosphorsäuren Kalk der Knochen nennt.

Bei einer anderen Gelegenheit, bei der die Verdampfung noch langsamer in eine Platinflasche geleitet wurde, ward sicher die eben erwähnte Verbindung nicht gebildet. Allein die Verdampfung bei 415° F. schien, nachdem sie einige Tage gedauert hatte, gänzlich aufzuhören, als das Wasser auf 29,9 Theile oder sehr nahe $2\frac{1}{3}$ At. reducirt worden war. Bei diesem Concentrationsgrad auf gewöhnliche Weise mit Ammoniak neutralisirt, gab die Säure mit Silber einen kalkigen weißen Niederschlag, ohne Stich in's Gelbe, was die Idee erregt, daß es ein Säurehydrat von $2\frac{1}{3}$ Atome Wasser giebt, welches sein entsprechendes Silbersalz hat. Wird die so weit concentrirte Säure mit kohlensaurem Natron neutralisirt, so liefert sie eine Mischung von Krystallen des phosphorsäuren und des pyrophosphorsäuren Natrons, in welcher die letzteren vorwalten.

Zur Bildung der Metaphosphorsäure ist eine Eindampfung bei weit höherer Temperatur erforderlich; allein das Auftreten dieser Säure wurde beobachtet ehe der Wassergehalt unter 2 Atome, nämlich bei einem Versuch

auf 28,05 Proc. gesunken war. Durch die größte Hitze auf einem Sandbade, welche den Schmelzpunkt des Bleis bedeutend übertraf, wurde der Wassergehalt bis auf etwas unter 2 Atome gebracht, nämlich auf 22,99 Theile; dann enthielt die Säure viel Metaphosphorsäure, wie es sich durch ihr Vermögen, das Eiweiß zu coaguliren, zeigte.

In der glasigen Phosphorsäure fand Dulong 100 Theile Säure vereinigt mit 20,6 Wasser, und Rose 100 Theile Säure mit nur 10,42 Wasser. Die letztere Bestimmung giebt ein Atom Wasser weniger, und würde anzeigen, daß die Phosphorsäure durch Hitze zum Theil wasserfrei gemacht werden kann. Ich gehe nicht in das Detail meiner Versuche über die Hydrate der Phosphorsäure ein, da der Gegenstand schwierig ist, und eine viel genauere Untersuchung erfordert, als ich bisher zu unternehmen vermochte.

Wiewohl ich der Meinung bin, daß es nur Eine Phosphorsäure giebt, und daß die Modificationen alleinig von der mit der Säure verbundenen Menge Wasser herühren, so habe ich doch die gebräuchlichen Namen beibehalten, und selbst einen dritten, die *Metaphosphorsäure*, vorgeschlagen, welcher bloß bezeichnen soll, die Phosphorsäure sey mit etwas Anderem, nämlich 1 At. Wasser, verbunden. Da die Klassen von Salzen, welche die Säurehydrate bilden, ganz verschieden von einander sind, so haben diese Trivialnamen in der Praxis ihre Bequemlichkeit, und sie mögen provisorisch angenommen werden, bis die Chemiker durch eine ausgedehntere Kenntniß der Salze vorbereitet sind, ihre Nomenclatur mit größeren Nutzen, als es jetzt möglich ist, zu verbessern.

Ehe ich schließte mag es noch erlaubt seyn zu sagen, daß das doppelt-arsensaure Natron nicht scheint dieselben merkwürdigen Veränderungen zu erleiden als das doppelt-phosphorsaure Natron; wenigstens giebt es, nachdem es verschiedenen Hitzgraden ausgesetzt worden ist, fortwährend mit salpetersaurem Silberoxyd das ge-

wöhnliche braune basisch arsensaure Silberoxyd. Allein die Arsensäure zeigt eine schwächere Verwandtschaft zum Wasser als die Phosphorsäure, und läßt sich leicht durch Hitze wasserfrei machen.

III. *Erläuterungen zu den Aufsätzen XXVII und XXVIII im vorherigen Bande, die Hirn- und Nervenfasern betreffend; von C. Krause.*

Prof. d. A. zu Hannover.

In Beziehung auf die Bemerkungen des Hrn. Prof. Ehrenberg zu meiner Darstellung der Hirn- und Nervenfibrillen kann ich der Versicherung keineswegs beitreten, daß die Resultate der Beobachtungen desselben und die meiner eigenen in den Hauptsachen übereinstimmen. Der Unterschied liegt in nicht Geringerem, als daß Hr. Prof. Ehrenberg der Substanz des Hirns und einiger Nerven solche Körner oder Kügelchen, wie sie auch nach seinen Angaben in den meisten Nerven sich finden, abspricht, und in denselben nur Röhren oder Kanäle, innerhalb welcher vermuthlich eine Circulation stattfindet, erblickt; dagegen ich die cylindrischen Hirntheilchen des Menschen als solide (keine Höhle einschließende) Fäden oder Fibrillen erkenne, die aus zahlreichen, von einer zähen durchsichtigen Substanz umgebenen und zusammengeklebten, Körnchen oder Kügelchen bestehen. Die scheinbar »äußere und innere Gränze der Wandung« habe ich an denjenigen Fibrillen, welche dicker als ein einzelnes Kügelchen sind (die kleinsten Kügelchen haben $\frac{1}{1600}$ bis $\frac{1}{1000}$ Lin. Dm.), trotz des Zweifels des Hrn. Prof. E., oft genug gesehen; indessen kann ich die ganze Wandung zusammen ihrer inneren und äußeren Gränze nicht als die Wand eines wirklichen Kanals, sondern nur als eine umhüllende Schicht von derselben Substanz anerkennen, die auch im Innern der Fibrille zwischen den Kügelchen sich findet, und die Fibrille an denjenigen Stellen ganz allein