

	berechnet	gefunden	
C ₁₂	32,3	32,0	"
H ₁₁	4,9	4,9	"
O ₃	10,8	"	"
AgO	52,3	52,3	52,0
	<hr/> 100,0.		

Das Barytsalz bei 100° C. getrocknet lieferte 41,2 pC. Baryt; nämlich 0,7045 Grm. gaben 0,4425 Grm. schwefelsauren Baryt. Die Formel : BaO + C₁₀ H₁₁. C₂ O₃ erfordert 41,7 pC. Baryt.

Ueber phosphorsaure Salze; von *Th. Fleitmann* und *W. Henneberg*.

Es giebt wohl unter allen Mineralsäuren keine einzige, welche in ihren Salzen grössere Anomalien darbietet, als die Metaphosphorsäure und deshalb die Aufmerksamkeit mehr fesselt.

Wenn man das phosphorsaure Natronammoniak einer allmählig steigenden Hitze aussetzt, so entweicht Ammoniak und Wasser und es bleibt bei einem gewissen Punkte eine trockene weisse Salzmasse von stark saurer Reaction, die sich in Wasser vollkommen löst. Mit steigender Temperatur verschwindet der Wassergehalt und damit zugleich die Reaction auf Pflanzenfarben völlig. In diesem Zustande mit Wasser übergossen, theilt sich die Masse in einen in Wasser löslichen und einen unlöslichen Theil. Läßt man auf dieses Product die Glühhitze einwirken, so schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei raschem

Erkalten zu einem durchsichtigen, farblosen, vollkommen amorphen Glase erstarrt und Lackmus höchst schwach röthet. Diese geschmolzene Masse ist von Graham mit dem Namen metaphosphorsaures Natron belegt worden.

Nach demselben (Pogg. Annalen Bd. XXXII, S. 56 ff.) existiren drei Modificationen des metaphosphorsauren Natrons, das eben erwähnte geschmolzene Salz und die beiden andern, welche vor demselben nach gänzlicher Austreibung des Wassers aus dem mikrokosmischen Salze entstehen.

Das glasartige metaphosphorsaure Natron zerfließt an der Luft. Die in demselben enthaltene Säure bildet mit Kalk, Baryt und Magnesia Verbindungen von Terpentinsconsistenz; das weiß pulverige Silbersalz löst sich im Ueberschuß von metaphosphorsaurem Natron. Die unlöslichen metaphosphorsauren Salze können sämmtlich durch Wechselzersetzung des Natronsalzes mit den Salzen der correspondirenden Basen erhalten werden.

Die Verbindungen der in dem unlöslichen Natronsalze enthaltenen Modification der Metaphosphorsäure sind in der neueren Zeit von Maddrell einer genauen Untersuchung unterworfen worden (Ann. der Chemie und Pharm. Bd. LXI. S. 53). Die Verbindungen dieser Säure mit den Basen zeichnen sich durch ihre Unlöslichkeit in Wasser aus, selbst das Natron und Kalisalz stellen weißse erdige Pulver dar, welche nur von verdünnten oder concentrirten Säuren aufgenommen werden und frei von Wasser sind. Sie werden gewonnen, indem man Lösungen der entsprechenden Metalloxyde mit verdünnter Phosphorsäure mischt, abdampft und über 316° C. erhitzt, wobei sie sich pulverig abscheiden.

Die Formel aller von Maddrell untersuchten Salze ist : $MO + PO_3$ (PO_3 bedeutet ein Atom Phosphorsäure, MO ein Aequivalent Basis, KO, NaO u. s. w.). Das Magnesiasalz bildet mit dem Natronsalz eine Doppelverbindung, in welcher 3 Atome metaphosphorsaure Bittererde auf 1 Atom metaphosphorsaures

Natron enthalten ist; mit einer gleichen Menge Natronsalz gehen 6 Atome Nickel- und Kobaltsalz eine Verbindung ein.

Es kann kaum eine gröfsere Verschiedenheit zwischen den gleichen Salzen der unähnlichsten Säuren existiren als die, welche das metaphosphorsaure Natron von Maddrell und das, welches Graham mit demselben Namen belegt, zeigen. Das eine Salz ist in Wasser ganz unlöslich, das andere nicht allein sehr leicht löslich, sondern es zerfließt in feuchter Luft.

Worin ist der Grund dieser Verschiedenheiten zu suchen? Beide Salze enthalten gleich viel Phosphor, Sauerstoff und Natron und da in der Basis eine besondere Anordnung der Atome nicht gesucht werden kann, so muß die Abweichung des Verhaltens in der Metamorphorsäure selbst liegen.

Die folgende Untersuchung, welche auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Liebig unternommen wurde, möchte als ein Beitrag zur Lösung dieser Frage dienen; sie scheint darauf hinzuweisen, daß die Abweichungen in dem Verhalten dieser Salze einer ähnlichen Ursache zugeschrieben werden müssen, wie die der verschiedenen cyansauren Salze.

Der Ausgangspunkt unserer Versuche ist die oben erwähnte neutrale lösliche Verbindung, welche gleichzeitig mit dem Maddrell'schen Salze aus dem mikrokosmischen Salze gewonnen wird. Es ist angeführt, daß die anfangs gebildeten sauren Producte, welche mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag gaben, das pyrophosphorsaure Natron (Graham), bei steigender Temperatur ihren Wassergehalt und die Reaction auf Pflanzenfarben vollkommen verlieren. Wurde ein Schmelzen der Masse sorgfältig vermieden, so hat man eine Mischung zweier Natronsalze, von denen sich das eine leicht in Wasser löst. Die relative Menge dieser beiden Salze ist sehr verschieden.

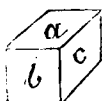
Um die Einmischung der unlöslichen Natronverbindung möglichst zu verhüten, ist eine gleichförmige und langsame Erhitzung erforderlich. Sie gelingt am besten, wenn man die

Masse, während sie noch stark sauer reagirt, vom Feuer nimmt, pulverisirt und dann unter fleißigem Umrühren weiter erhitzt, wobei ein Zusammenbacken derselben vermieden werden muß. Man unterbricht die Operation, wenn die Salzmasse noch eben sauer reagirt. Wir werden weiter unten eine andere Darstellungsmethode beschreiben, bei welcher der Verlust durch die Bildung des unlöslichen Salzes nicht Statt findet.

Die obige Salzmasse wird mit kaltem Wasser ausgezogen und die Lösung zur Krystallisation verdunsten gelassen. Die schönsten Krystalle erhält man, wenn die Lösung in flachen Gefäßen, Glastellern z. B., bei einer Temperatur von etwa 30° C. der Luft dargeboten wird. In tiefen Gefäßen bilden sich an der Oberfläche Krystallkrusten, welche bald zu Boden sinken und so die Ausbildung schöner Krystalle verhindern. Aus einer heifs gesättigten Lösung krystallisirt das Salz nicht beim Erkalten.

Natronsalz.

Auf angegebene Weise dargestellt ist es schon nach der ersten Krystallisation als rein zu betrachten. Es krystallisirt nach den Messungen des Hrn. Prof. Kopp in Formen des friklinometrischen Systems als schiefes rhombisches Prisma mit folgenden Winkeln :



$$a : b = 120^{\circ}$$

$$a : c = 73^{\circ}30'$$

$$b : c = 84^{\circ}30'$$

die Messungen liefsen sich nur approximativ anstellen.

Das Salz löst sich in 4,5 Theilen kalten Wassers und besitzt einen kühlenden, rein salzigen Geschmack, das glasartige metaphosphorsaure Natron schmeckt bekanntlich fade. Er erhält sich in kalter wässriger Lösung sehr lange ohne Zersetzung. Beim Kochen zeigt sich nach einiger Zeit eine saure Reaction,

ist diese einmal eingetreten, so geht die weitere Zersetzung rascher vor sich. Salpetersaures Silberoxyd bringt dann einen weissen Niederschlag hervor, der jedoch auf Zusatz von einem Tropfen Ammoniak gelb wird. In Alkohol ist das Salz unlöslich, schwer löslich selbst in sehr verdünntem Weingeist. Letzteres giebt ein Mittel an die Hand, um dasselbe auch aus sehr verdünnten Lösungen schön krystallisirt zu erhalten.

Die vollständige Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt. Das krystallisirte Salz wurde geschmolzen und zur Ueberführung in gewöhnlich phosphorsaures Salz mit Salzsäure einige Zeit gekocht. Die Phosphorsäure fällten wir durch ein Magnesiumsalz und erhielten, besonders bei Anwendung von Chlor-Ammonium-Magnesium, die phosphorsaure Ammoniakmagnesia stets vollkommen krystallinisch (siehe dagegen Pogg. Annalen 1848 1. Heft.). Nachdem durch Eindampfen des Filtrats und Glühen der Salmiak entfernt war, wurde die überschüssige Bittererde durch Baryt, oder im Falle sie in einer Chlorverbindung vorhanden war, bequemer durch Quecksilberoxyd abgeschieden und das Alkali als Chlormetall bestimmt. Die Berthier'sche Methode, welche wegen der Alkalibestimmung einfacher gewesen wäre, gab uns hier sehr ungenaue Resultate. Die Analysen sind nach Marchand's Tabellen berechnet.

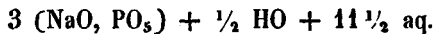
- 1) 0,365 Grm. geschmolzenes Salz gaben 0,399 Grm. 2 MgO, PO₅.
- 2) 1,1185 Grm. luftrocknes Salz verloren beim Glühen 0,290 Grm. und gaben 0,9025 Grm. 2 MgO, PO₅ und 0,4735 Grm. NaCl.
- 3) 0,492 Grm. luftrocknes Salz verloren beim Glühen 0,127 Grm.
- 4) 0,7035 Grm. luftrocknes Salz verloren beim Schmelzen 0,1835 Grm.

		berechnet		gefunden			
				I.			
wasserfrei	NaO	31	30,10	"			
	PO ₅	72	69,90	70,18			
		103	100,00				
wasserhaltig							
	NaO	31	22,30	II. 22,43	III. "	IV. "	
	PO ₅	72	51,80	51,80	"	"	
	4 Aq	56	25,90	25,92	25,81	26,08	
		139	100,00	100,15.			

Das Salz schmilzt nicht in seinem Krystallwasser. Ueber Schwefelsäure und im Wasserbade verliert es den größten Theil seines Krystallwassers.

- 1) 1,047 Grm. verloren neben Schwefelsäure 0,258 Grm. und im Wasserbade nur noch 0,0025 Grm.
- 2) 1,2375 Grm. verloren im Wasserbade 0,3835 Grm.
- 3) 0,787 Grm. bei 100° getrocknet verloren beim Schmelzen 0,013 Grm. (ad 1)
- 4) 1,153 Grm. bei 100° getrocknet verloren beim Schmelzen 0,0175 Grm. (ad 2).

Auf diese Zahlen paßt nur die Formel :



		berechnet	gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
11½ Aq.	24,82	24,63	24,94	"	"	"
½ HO	1,08	"	"	1,24	1,12	

3 und 4 sind auf das wasserhaltige Salz natürlich reducirt.

Die Reactionen der Säure und des Natronsalzes ergeben sich aus den unten beschriebenen Verbindungen. Sie giebt mit allen stärkern Basen, mit den alkalischen Erden und den Metalloxyden der Magnesiareihe einfache Salze und Doppelverbindungen mit Natron, die sämmtlich in Wasser löslich sind.

Silbersalz.

Zur Darstellung desselben versetzt man eine ziemlich concentrirte Lösung des Natronsalzes mit einer entsprechenden Menge salpetersaurem Silberoxyd und setzt die, wo nöthig, filtrirte Lösung ruhig bei Seite. Die Krystallisation beginnt bald und dauert 2—3 Tage. Man erhält, besonders bei Ueberschufs von Natronsalz, schöne durchsichtige Krystalle, welche dem monoklinometrischen Systeme anzugehören scheinen, leider war eine Messung nicht möglich. Die vorwaltenden prismatischen Flächen correspondiren nach dieser Annahme denen des Bleizuckers und erhielten demzufolge die Zeichen $\infty P . \infty P \infty$ und $o P$. Aufserdem treten die Combinationen $\pm P$ und eine Abstumpfung der Octaëderkanten untergeordnet auf; das Salz löst sich in 60 Theilen kalten Wassers.

Die geschmolzene Verbindung gab bei der Analyse folgende Zahlen :

- 1) 0,7875 Grm. gaben 0,5915 Grm. Chlorsilber.
- 2) 0,5375 Grm. gaben 0,402 Grm. Chlorsilber.
- 3) 0,4980 Grm. gaben 0,373 Grm. Chlorsilber.
- 4) 2,048 Grm. gaben 1,5495 Grm. Chlorsilber.
- 5) 0,9098 Grm. gaben 0,681 Grm. Chlorsilber und 0,5525 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
AgO	116	61,70	60,71	60,45	60,56	61,12	60,52
PO ₅	72	38,30	"	"	"	"	38,99
	188	100,00					99,51.

Wir untersuchten das Silbersalz, ehe wir die große Neigung der Säure zu Doppelverbindungen kannten und wußten deshalb den Ausfall an Silberoxyd nicht zu erklären. Später wurde dasselbe auf einen Natrongehalt geprüft und in dem Salze, dessen Silbergehalt unter No. 4 zu 61,12 pC. angegeben ist,

0,26 pC. Natron gefunden (2,048 Grm. gaben 0,010 Grm. NaCl). Diesem entsprechen 0,86 pC. NaO, PO₅, während 61,12 pC. AgO = 99,05 pC. AgO PO₅, also die Zusammensetzung hiernach :

AgO, PO ₅	99,05
NaO, PO ₅	0,86
	<hr/> 99,91.

Durch einen grossen Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd wird sich diese Einnischung von Natronsalz, jedoch auf Kosten der Schönheit und Gröfse der Krystalle, ganz vermeiden oder wenigstens auf ein Minimum bringen lassen.

Das krystallisirte Silbersalz enthält auf drei Atome metaphosphorsaures Silberoxyd zwei Aequivalente Wasser, die beim Erhitzen und Schmelzen unter Aufblähen entweichen.

- 1) 0,382 Grm. verloren beim Schmelzen 0,0125 Grm.
- 2) 0,514 Grm. verloren 0,016 Grm.
- 3) 2,232 Grm. verloren 0,0635 Grm.
- 4) 0,9855 Grm. gaben 0,7145 Grm. Chlorsilber und 0,5865 Grm. 2 MgO, PO₅.

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
3 AgO	348	59,80	"	"	"	58,62
3 PO ₅	216	37,11	"	"	"	38,21
2 HO	18	3,09	3,14	3,11	3,02	3,17
	<hr/> 582	<hr/> 100,00				<hr/> 100,00.

Das Silbersalz verliert über Schwefelsäure nicht an Gewicht, beim Erhitzen im Wasserbade erhielten wir keine übereinstimmende Zahlen. Diese Abweichungen erklären sich durch eine Zersetzung, die das Salz erleidet. Nachdem es nämlich ungefähr die Hälfte seines Wassergehalts abgegeben hat, nimmt es eine saure Reaction an, wird weich und zieht an die Luft gebracht über 3 Procent Wasser an, die es bei 100° nicht

wieder abgiebt. Es scheint demnach in das gewöhnliche metaphosphorsaure Silberoxyd überzugehen, welches nach einem Versuche, bei 100° getrocknet 4,41 pC. Wasser enthält, entsprechend einem Aequivalent (4,56 pC.).

Auffallend ist die große Beständigkeit des Salzes in kalter Lösung. Man kann es aus einer stark salpetersauren Flüssigkeit krystallisirt erhalten.

Bleisalz.

Es wurde auf dieselbe Weise gewonnen, wie das Silbersalz, und die Krystalle desselben sehen denen des Silbersalzes sehr ähnlich, sie erreichten jedoch niemals eine gleiche Größe. Die Löslichkeit im Wasser ist dem entsprechend etwas geringer.

Das Salz enthielt im krystallisirten Zustande 1 Aequivalent Wasser, welches beim Erhitzen unter Aufblähen davon geht.

- 1) 0,971 Grm. lufttrockene Krystalle gaben 0,766 Grm. schwefelsaures Bleioxyd und 0,557 Grm. 2 MgO, PO₅.
- 2) 0,9755 Grm. verloren beim Glühen 0,0475 Grm.
- 3) 1,0965 Grm. verloren 0,0555 Grm.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
PbO	111,6	57,92	58,10	"	"
PO ₅	72	37,40	36,83	"	"
HO	9	4,68	5,07	4,86	5,07
	192,6	100,00	100,00.		

Bei diesem Bleisalz haben wir verschiedene Male einen Gehalt an Salpetersäure bemerkt, der den Ueberschufs des Glühverlustes in den Analysen bewirkt. Obgleich er nach den mitgetheilten Zahlen nur unbedeutend seyn kann, so liefs er sich doch selbst durch den Geruch beim Erhitzen der Verbindung in einem Röhrchen, neben der sauren Reaction der Dämpfe wahrnehmen.

Das salpetersaure Bleioxyd läßt sich durch kein anderes Bleisalz ersetzen. Essigsames Bleioxyd giebt mit dem Natronsalz eine basische Verbindung, wobei die Flüssigkeit saure Reaction annimmt und Chlorblei ist zu schwer löslich.

Barytsalze.

Je nachdem in einer wässrigen Mischung von Chlorbarium und Natronsalz das eine oder das andere überwiegend ist, bekommt man das reine Barytsalz oder ein Doppelsalz, in welchem 2 Aequivalente Baryt auf 1 Aequivalent Natron enthalten sind.

a. Reines Barytsalz.

Man nimmt auf 1 Theil Natronsalz 2—3 Theile Chlorbarium, löst das Natronsalz in 10—15 Theilen Wasser und fügt hierzu die beinahe gesättigte Lösung des Chlorbariums, filtrirt von dem etwa gebildeten Niederschlage und läßt die Mischung ruhig stehen. Die Krystallisation beginnt bald und liefert schöne Krystalle, schiefe rhombische Prismen. Es enthielt im lufttrocknen Zustande auf 1 BaO, PO₅ zwei Aequivalente Wasser. Im Wasserbade verliert es $\frac{1}{3}$ seines Wassergehalts, der übrige wird erst in höherer Temperatur unter Aufblähen der Masse entlassen. Es schmilzt nicht in der Rothglühhitze und wird dabei in Säuren unlöslich, was für die Analyse beachtenswerth.

- 1) 0,7735 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,614 Grm. schwefelsauren Baryt.
- 2) 0,445 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,3535 Grm. schwefelsauren Baryt.
- 3) 1,242 Grm. gaben 0,937 Grm. 2 MgO, PO₅.
- 4) 1,126 Grm. lufttrocknes Salz verloren beim Glühen 0,122 Grm.
- 5) 0,519 Grm. verloren beim Glühen 0,0575 Grm.
- 6) 1,31 Grm. lufttrocknes Salz verloren im Wasserbade 0,0555 Grm. und beim Glühen 0,0885 Grm.

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
wasserfrei	BaO	76,6	51,55	52,15	52,19	"
	PO ₅	72	48,45	"	"	48,43
		148,6	100,00			
wasserhaltig						
			IV.	V.	VI.	
3	BaO	45,98	"	"	"	
	PO ₅	43,22	"	"	"	
2	HO	3,60	10,83	11,07	4,12	
4	HO	7,20	"	"	6,76	
		100,00.				

Bei längerem Erhitzen im Wasserbade nimmt es gleich den übrigen Salzen eine saure Reaction an.

b. *Barynatronsalz*. Zur Darstellung desselben wendet man ein umgekehrtes Verhältniß der Materialien, wie bei der vorigen Verbindung an. Es krystallisirt in schönen sternförmigen Gruppen und ist im Wasser weit löslicher als das reine Barytsalz.

Die lufttrockenen Krystalle enthalten auf die Verbindung $2 \text{ NaO}, \text{ BaO} + 3 \text{ PO}_5$, 8 Aequivalente Wasser. Im Wasserbade entweichen hiervon 5 Aequivalente; die übrigen 3 Aequivalente verliert es bei stärkerem Erhitzen, ohne sich aufzublähen. Die geschmolzene Masse löst sich mit Leichtigkeit in Säuren, während sie schwach geglüht, ungeschmolzen, darin unlöslich ist.

- 1) 0,8497 Grm. geschmolzenes Salz gaben 0,1215 Grm. Chlornatrium.
- 2) 0,502 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,296 Grm. BaO, SO₃ und 0,4225 Grm. 2 MgO, PO₅.
- 3) 1,072 Grm. gaben 0,6325 Grm. BaO SO₃.
- 4) 1,033 Grm. lufttrockener Krystalle verloren beim Schmelzen 0,160 Grm.
- 5) 0,798 Grm. gaben 0,122 Grm. Wasser.
- 6) 1,1505 Grm. verloren im Wasserbade 0,1135 Grm. und 0,892 Grm. dieses bei 100° Salzes beim Schmelzen 0,055 Grm.

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
wasserfrei	2 BaO	153,2	38,28	"	38,74	38,76
	NaO	31	7,75	7,58	"	"
	3 PO ₅	216	53,97	"	54,03	"
		400,2	100,00			
wasserhaltig				IV.	V.	VI.
	2 BaO	32,44		"	"	"
	NaO	6,57		"	"	"
	3 PO ₅	45,64		"	"	"
	5 HO	5,72		15,49	15,29	5,58
	3 HO	9,53				9,86.
		100,00.				

Ein Versuch zur Darstellung eines Doppelsalzes, welches gleiche Aequivalente Baryt und Natron enthielte, durch Mischung von Chlorbarium und Natronsalz in den berechneten Verhältnissen lieferte das so eben beschriebene Salz. Ebenso gaben die vorläufigen Analysen des Kalk- und Zinkdoppelsalzes stets das Verhältniß von 1 NaO auf 2 Aeq. der andern Basis. Die Kalk- und Strontianverbindung zeichnen sich durch schöne Krystallisation aus, während die Verbindungen der Magnesia, des Mangans, Zinks und Kobaltoxyduls weniger gut krystallisiren. Leider verhinderte Mangel an Zeit die genauere Untersuchung und Analyse aller dieser interessanten Salze.

Wir haben keins von den untersuchten Salzen im Wasserbade wasserfrei erhalten können. Dafs indeß das hier zurückbleibende Wasser nicht zur Constitution derselben nothwendig sey, wird durch die noch zu erwähnende vortheilhafte Darstellungsweise des krystallisirten Natronsalzes zur Evidenz bewiesen.

Es ist uns nämlich gelungen, das geschmolzene metaphosphorsaure Natron durch sehr langsame Abkühlung in das krystallinische Natronsalz zurückzuführen. Man erreicht dies sehr leicht und einfach, indem man große Quantitäten des ersteren in einem Platintiegel, den man mit einem oder mehreren hessischen Tiegeln umgibt, in einem Kohlenfeuer zum Schmelzen erhitzt, nun die Masse sich selbst überlassen im Ofen ruhig erkalten läßt. Wir erhielten so eine schön krystallinische Substanz. Löst man sie in warmem Wasser, ohne einen bedeutenden Ueberschuß anzuwenden, so theilt sich die Flüssigkeit merkwürdiger Weise in zwei Schichten, deren größere das krystallisirbare Salz enthält; die bei weitem geringere andere Schicht stellt ohne Zweifel eine Lösung des unveränderten metaphosphorsauren Natrons dar. Beim Schütteln trübt sich dieselbe milchig und scheidet sich in der Ruhe wieder in die beiden Schichten. Erst durch Zusatz von vielem Wasser findet eine klare Mischung Statt.

Die natürlichste Erklärung dieses Vorgangs scheint die zu seyn, daß bei dem langsamen Erkalten die Temperatur, welche für die Erzielung des krystallisirbaren Salzes nothwendig ist, sich eine geraume Zeit erhalten kann. Dabei müßte jedoch, in Folge einer theilweisen beschleunigten Abkühlung, die erkaltete Masse neben dem unveränderten glasartigen metaphosphorsaurem Natron auch von dem unlöslichen Natronsalze eine entsprechende Menge liefern, dessen Bildungspunkt, wie bekannt, zwischen dem des krystallisirenden und amorphen der Temperatur nach mitten inne liegt. Wir haben indessen das Auftreten dieses unlöslichen Salzes nicht bemerken können.

Die oben beschriebene Methode ist besonders anwendbar, um das als Nebenproduct gewonnene unlösliche Natronsalz in die krystallisirende Verbindung umzuwandeln.

Den im Eingange angeführten beiden Varietäten der metaphosphorsaurten Salze treten die krystallisirten Verbindungen, welche wir oben beschrieben haben, als eine dritte wohlcharakterisirte Modification zur Seite. Die ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit des Natronsalzes spricht sich in allen bisher untersuchten Verbindungen dieser Metaphosphorsäure aus; durch diese Eigenschaft und die hiermit gewissermaßen verknüpfte Löslichkeit unterscheiden sie sich von den Gliedern der zwei übrigen Salzreihen gemeinschaftlich.

In den wasserfreien Salzen auch dieser dritten Modification, finden wir das Verhältniß von einem Atom Metalloxyd (MO) auf ein Atom Phosphorsäure durch die Analyse bestätigt. Die Untersuchung stellt jedoch als allgemeines Resultat zugleich heraus, daß die krystallisirten Verbindungen eine gewisse Anzahl von Wasseratomen enthalten, was bei den Maddrell'schen Salzen entschieden nicht der Fall ist, während die terpeninartigen Salze Graham's in dieser Beziehung noch nicht untersucht sind und wahrscheinlich auch kaum belohnende Resultate liefern dürften. Dieser Wassergehalt nun erlaubt uns zuerst mit größter Wahrscheinlichkeit, ja Gewißheit, einen Schlufs auf die rationelle Constitution der Verbindungen zu wagen. Wir finden hier nämlich Verhältnisse, welche bei der Annahme einer einbasischen Säure in diesen Salzen, nicht allein aller Analogie ermangeln, sondern auch gegen die allgemein angenommenen einfachen Verbindungsweisen verstofsen.

So krystallisirt das Silbersalz mit zwei Atomen Wasser auf drei Atome metaphosphorsaures Natron; das Barytsalz, bei 100° C getrocknet, enthält auf drei Atome metaphosphorsaurten Baryt vier Atome Wasser. Das Natronsalz behält im Wasserbade eine bestimmte Quantität Wasser zurück, welche auf drei Atome metaphosphorsaures Natron durch ein halbes Aequivalent ausgedrückt wird. Es ist einleuchtend, daß Formeln wie :

AgO , $\text{PO}_5 + \frac{1}{3} \text{ aq.}$; BaO , $\text{PO}_5 + \frac{1}{3} \text{ aq.}$; NaO , $\text{PO}_5 + \frac{1}{6} \text{ aq.}$ nach dem jetzigen Stande der Wissenschaft unmöglich sind.

Werden wir schon hierdurch genöthigt, diese drei Atome Phosphorsäure und drei Atome Metalloxyd zu einem dreibasischen Salze zu vereinigen, so können wir von einer andern Seite durch diese Annahme allein nicht sowohl die Neigung zu Doppelverbindungen, als vielmehr das relative Verhältniß der verschiedenen Basen in denselben erklären. In allen Doppelsalzen des Natrons, welche wir untersuchten sind mit einem Atom Natron zwei Atom der andern Basis vereinigt. Ein Barytdoppelsalz, welches Baryt und Natron zu gleichen Atomen enthielte, liefs sich nicht darstellen.

Durch diese Thatfachen geleitet recapituliren wir daher die Formeln der beschriebenen Verbindungen in folgender Weise :

Natronsalz : 3 NaO , $3 \text{ PO}_5 + \frac{1}{2} \text{ HO} + 11\frac{1}{2} \text{ aq.}$

Silbersalz : 3 AgO , $3 \text{ PO}_5 + 2 \text{ HO}$

Bleisalz : 3 PbO , $3 \text{ PO}_5 + 3 \text{ HO}$

Barytsalz : 3 BaO , $3 \text{ PO}_5 + 4 \text{ HO} + 2 \text{ aq.}$

Baryt-Natronsalz : 2 BaO NaO , $3 \text{ PO}_5 + 3 \text{ HO} + 5 \text{ aq.}$

Wir denken uns den Complex von Atomen 3 PO_5 als eine wahre Verbindung von 3 Atomen Phosphor mit 15 Atomen Sauerstoff, mag sie nun als solche oder als dreibasische Phosphorsäure 3 HO , PO_5 , gepaart mit 2 Atomen PO_5 , darin enthalten seyn. Wenn ferner die abweichenden Eigenschaften der Metaphosphorsäuren eine strenge Scheidung derselben als durchaus verschiedene Säuren erzwingen, so ist klar, dafs dieselben nur durch die verschiedene Anzahl der zu einem Ganzen copulirten Atome PO_5 sich unterscheiden können. Auch die beiden übrigen Modificationen werden Verhältnisse zeigen, aus welchen sich diese Coefficienten der wasserfreien Verbindung PO_5 ableiten lassen, wenn diefs auch für jetzt noch nicht möglich ist.

Proust, der erste Beobachter des glasartigen metaphosphorsauren Natrons, spricht über dasselbe eine Ansicht aus, welche der so eben für die metaphosphorsauren Salze im Allgemeinen versuchten vollkommen gleich kommt. Nachdem er *) die künstliche Darstellung des mikrokosmischen Salzes aus gewöhnlich phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Ammoniak beschrieben, bemerkt er, daß bei der Destillation desselben, welche als Rückstand das Glas ergab, sich Ammoniak entwickelte und fährt nun so fort : Ainsi, ce verre n'est autre chose actuellement, que le phosphate de soude uni à la portion d'acide, que le phosphate d'ammoniaque lui a laissée par sa décomposition; sans elle, en effet, il serait opaque, puisque c'est là le caractère de la masse vitreuse que fournit le phosphate de soude pur et simple.

Diese erste und natürlichste Annahme einer mehratomigen Phosphorsäure in den metaphosphorsauren Salzen, welche allein eine Erklärung ihrer sogenannten Modificationen möglich macht, wurde später von den meisten Chemikern wieder verlassen, nach dem Vorgange desselben Chemikers, dem wir die Kenntniss dieser Modificationen verdanken. Die Analysen der verschiedenen phosphorsauren Salze überhaupt gaben nämlich das Verhältniß von Basis zu einer und derselben Menge Phosphorsäure in den gewöhnlichen, den pyrophosphorsauren und den metaphosphorsauren Salzen als ein sehr einfaches zu erkennen. Das Studium der Veränderungen im Wassergehalt der Säure und ihrer sauren Salze veranlaßte Graham, durch dessen Arbeiten eine neue Epoche für die Phosphorsäure begann, sich am Schlusse seiner zweiten Abhandlung**) folgendermaßen auszusprechen :

»Meine Absicht ist, auf immer die Bezeichnungen pyro-

*) Annal. de Chim. et Phys. Vol. XIV. p. 282.

**) Ann. der. Chem. u. Pharm. Bd. XXIV. S. 20.

phosphorsaure, metaphosphorsaure und gewöhnliche phosphorsäure Salze zu verwerfen, die darauf hindeuten, daß die Phosphorsäure in diesen Klassen von Salzen eine verschiedene Natur besitzt oder auf eine unbekannte Weise darin modificirt ist.“

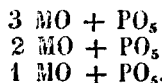
Diese *eine* Säure, nach Graham, giebt in dem gewöhnlichen Natronsalz mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag ($3 \text{ AgO}, \text{PO}_5$) und fällt Eisen-, Kupfer- und andere Metallösungen. Diese Niederschläge sind unlöslich im Fällungsmittel. In dem pyrophosphorsauren Salze giebt sie mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag ($2 \text{ AgO}, \text{PO}_5$), welcher unlöslich im überschüssigen pyrophosphorsauren Natron ist, während sich andere unlösliche pyrophosphorsaure Metalloxyde im Ueberschufs des Natronsalzes lösen. Als Metaphosphorsäure fällt sie Eiweiss und giebt mit den Basen die früher erwähnten Verbindungen. Der Silberniederschlag, welcher durch das glasartige metaphosphorsaure Natron erhalten wird (AgO, PO_5), löst sich im Ueberschufs des Fällungsmittels.

Graham sucht eine Erklärung dieses höchst abweichenden Verhaltens der verschiedenen phosphorsauren Verbindungen in dem verschiedenen Wassergehalt der freien Säure PO_5 . Diefs ist aber gerade die Thatsache, welche erklärt werden soll und keine Erklärung. Wir wollen wissen, woher es kommt, daß, angenommen es gebe nur eine Phosphorsäure, diese das eine Mal mit einem Aequivalent, das andere Mal mit zwei oder drei Aequivalenten Wasser sich verbindet. Wenn wir hierüber Aufschluß haben, so sind wir über das ungleiche Verhältnifs von Basen nicht mehr im Dunkel, welches diese Säure zu ihrer Sättigung aufnimmt, weil wir als ein allgemeines Gesetz gefunden haben, daß die Salze den Säurehydraten analoge Verbindungen sind, in welchen ein Aequivalent Hydratwasser ersetzt ist durch ein Aequivalent Metalloxyd. Das ungleiche Sättigungsvermögen für Metalloxyde und das ungleiche Vermögen, Wasser als Hydratwasser zu binden, sind gleich-

werthige Thatsachen, von denen die Existenz der einen die der anderen nothwendig im Gefolge hat, aber sie erklären einander nicht.

Eine andere Ansicht erklärt die Verschiedenheit der phosphorsäuren Salze einfach durch die Annahme polymerer Phosphorsäuren und überträgt hiermit auf die Phosphorsäure ein Verhältnifs, welches durch die Untersuchung einer Reihe von organischen Verbindungen festgestellt ist. Sie erhielten die Bezeichnung polymer, weil zwar die relative Anzahl der constituirenden verschiedenartigen Atome stets gleich bleibt, weil sie aber dennoch ein abweichendes Atomgewicht haben, das heifst aus einer gröfseren absoluten Anzahl von Atomen der Grundstoffe ausgemacht werden. Das Verhältnifs von einem Atom Phosphor zu fünf Atomen Sauerstoff in der wasserfreien Verbindung, welche nach der gewöhnlichen Vorstellungsweise in den Phosphorsäuren enthalten ist, ist also immer dasselbe, allein in der einen Säure ist ein Atom Phosphor mit fünf Atomen Sauerstoff, in der anderen 2 Atome Phosphor mit zehn Atomen Sauerstoff u. s. w. vereinigt.

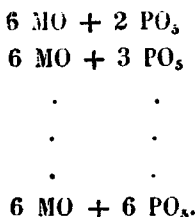
Abgesehen davon, dafs die widersprechendsten Reactionen einer und derselben Säure nach Graham zugeschrieben werden sollen, finden wir in der ganzen Betrachtungsweise dieses Schriftstellers einen Widerspruch gegen allgemein angenommene Grundsätze. Nach seinen Untersuchungen stellt er drei Reihen phosphorsaurer Salze in folgendem Schema neben einander :



Liebig machte zuerst in seiner Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren darauf aufmerksam, wie von dem theoretischen Gesichtspunkte aus eine solche Zusammenstellung unzulässig sey. Das Zeichen PO_5 in obiger Darstellung ist in den metaphosphorsäuren Salzen ein Symbol für ein Aequivalent der Säure, in den pyrophosphorsäuren Salzen,

in denen der zweiten Reihe, drückt es *zwei* Aequivalente und in der ersten Reihe, den gewöhnlichen phosphorsauren Salzen, drückt es *drei* Aequivalente Säure aus. Um aber die Constitution zweier Säuren mit einander vergleichen zu können, müssen wir die Quantitäten kennen, die sich mit einerlei Menge Basis verbinden, wir erfahren hiermit die Summe der Elemente, die in einem Aequivalent Säure enthalten ist. Die Formel SO_3 bezeichnet ein Aequivalent wasserfreie Schwefelsäure, die Formel SO_2 ein Aequivalent schweflige Säure; beide zusammen entsprechen aber in der Unterschwefelsäure nur einem Aequivalent Säure. Zu ihrer Formel $\text{S}_2 \text{O}_5$ ist man gelangt durch die Ermittlung der Säuremenge, die sich mit einem Aequivalent Basis verbindet und es scheint uns, als ob man auch bei den phosphorsauren Salzen keinen anderen Weg einschlagen dürfe, um zu einer bestimmten Ansicht über die Constitution der Phosphorsäuren zu gelangen.

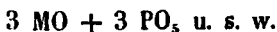
Graham's Schema tritt also ein anderes gegenüber, welches die Salze bei gleichem Gehalt an Basis neben einander stellt. Die folgende Form desselben vermeidet gebrochene Zahlen :



Die Formel $6 \text{ MO} + 2 \text{ PO}_3$ würde die Zusammensetzung der gewöhnlichen phosphorsauren Salze ausdrücken, die Formel $6 \text{ MO} + 3 \text{ PO}_3$ die der pyrophosphorsauren Salze und die Formel $6 \text{ MO} + 6 \text{ PO}_3$ die der metaphosphorsauren. Wir versinnlichen uns hiernach den Uebergang der einen Phosphorsäure in die andere durch eine Vervielfachung der Atome. So geht z. B. die gewöhnliche Phosphorsäure in die Pyrophosphorsäure oder

Metaphosphorsäure über, indem sich das Atom 2PO_5 derselben resp. mit 1PO_5 oder 4PO_5 zu einem Atom vereint. In der That lassen sich diese letzteren aus der ersteren durch Eintragen von wasserfreier Phosphorsäure in den betreffenden Verhältnissen erhalten; ferner das pyrophosphorsaure Natron durch Zusammenschmelzen von 3NaO , PO_5 und NaO , PO_5 .

Wir glauben in den beschriebenen metaphosphorsauren Salzen schon einen experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieses Schemas gefunden zu haben. Im Fortschritt der Liebig'schen Reihe bekommt die Metaphosphorsäure einen Complex von Atomen, welche 6PO_5 auf 6MO enthält. Das absolute Aequivalent muß jedoch durch die Erfahrung festgestellt werden; so liegen wenigstens für die gewöhnliche Phosphorsäure durchaus keine Thatsachen vor, welche die bisherige Formel: $\text{PO}_5 + 3\text{MO}$ ungenügend erscheinen lassen. Die eine Metaphosphorsäure kann demnach eine Anzahl Verbindungen zeigen, welche in folgender Weise auftreten und es hat sich gezeigt, daß die eine derselben wirklich eine mehratomige, dreibasische, Verbindung ist.



Drei verschiedene Säuren sind ja in der That bekannt. Der einen haben wir die Formel: $3\text{MO} + 3\text{PO}_5$ geben müssen. Nach Graham's Betrachtungsweise können wir in sämtlichen phosphorsauren Salzen nur *ein* Atom PO_5 annehmen; wir stehen nach seiner Theorie für die drei Salze, welche gleiches Verhältniß von Basis zu Säure enthalten, im Gebiete des Unerklärlichen.

Der schlagendste Beweis für die Richtigkeit einer durch theoretische Speculation nach den gegebenen Thatsachen gewon-

nenen Idee ist stets die Nachweisung von neuen Thatsachen, welche von jener Idee angedeutet und unverändert umfaßt werden.

Während uns das Schema Grahams in sich abgeschlossen erscheint, fällt uns auf den ersten Blick in dem Fortschritt der anderen Reihe, welche mit 2 PO_5 beginnt und mit 6 PO_5 schließt, zwischen der Pyrophosphorsäure und der Metaphosphorsäure der Sprung von 3 PO_5 zu 6 PO_5 in die Augen.

Von der Richtigkeit des Schemas ausgehend, muß eine solche Lücke auffallen und dem Experiment die Frage stellen, ob die beiden der Reihe einschaltbaren Glieder $6 \text{ MO} + 4 \text{ PO}_5$ und $6 \text{ MO} + 5 \text{ PO}_5$ nicht wirklich existiren.

Die Beantwortung dieser Frage durch Versuche macht den zweiten Theil unserer Arbeit aus.

Wir wählten zur Darstellung der Salze $6 \text{ MO} + 4 \text{ PO}_5$ und $6 \text{ MO} + 5 \text{ PO}_5$, natürlich zuerst die Natronverbindungen und erhielten solche aus den sie einschließenden Gliedern 6 NaO , 2 PO_5 oder 6 NaO , 3 PO_5 und 6 NaO , 6 PO_5 durch Zusammenschmelzen in den betreffenden Verhältnissen. Eine Mischung von $2 (6 \text{ NaO}, 3 \text{ PO}_5) + (6 \text{ NaO}, 6 \text{ PO}_5)$, das heißt $2 \text{ NaO}, \text{ PO}_5 + \text{NaO}, \text{ PO}_5$, oder $(6 \text{ NaO}, 2 \text{ PO}_5) + (6 \text{ NaO}, 6 \text{ PO}_5)$, das ist $3 \text{ NaO}, \text{ PO}_5 + 3 (\text{NaO}, \text{ PO}_5)$ entspricht der Formel: $6 \text{ NaO}, 4 \text{ PO}_5$. Die Berechnung ergibt hiernach ein Gewichtsverhältniß von 76,87 Theilen metaphosphorsaures *) Natron auf 100 Theile wasserfreies pyrophosphorsaures Natron, oder von 187,27 metaphosphorsaures Natron auf 100 Theile der Verbindung $3 \text{ NaO}, \text{ PO}_5$.

Die genau in diesen Verhältnissen abgewogenen wasserfreien Salze wurden zur innigen Mischung sorgfältig in einem Mörser

*) Wir verstehen in dem Folgenden unter metaphosphorsaurem Natron stets dieß geschmolzene Salz, für welches Graham ursprünglich diesen Namen eingeführt hat.

zu einem feinen Pulver zusammengerieben, in Platingefässen zusammengeschmolzen und die Masse unter Umrühren einige Zeit im Flufs erhalten. Man kann sich zur Schmelzung einer Berzelius'schen Lampe bedienen. Die Mischung schmilzt in nicht zu grofsen Quantitäten über derselben leicht zusammen und wird nach der Vereinigung etwas strengflüssiger. Beim Erkalten erstarrt die Verbindung zu einer undurchsichtigen weissen, krystallinischen Salzmasse.

Da das Salz in seiner Auflösung ausserordentlich leicht eine Zersetzung erleidet, deren Producte gewöhnliche phosphorsaure Salze sind, so mufs eine längere Digestion mit heifsem Wasser vermieden werden. Das Salz ist, obgleich in grofser Menge dennoch sehr schwierig oder langsam löslich und erfordert, nicht gehörig zerkleinert, zu einer gesättigten Lösung sehr langer Zeit. Man pulverisirt deshalb das Salz vorher sehr fein, übergiefst es mit einer Quantität heifsen Wassers, die zur gänzlichen Lösung nicht hinreicht und filtrirt vom Rückstand. Die Lösung wird zur Krystallisation über Schwefelsäure oder an die Luft gestellt.

Das Salz scheidet sich nicht gleich beim Erkalten der Lösung aus und die Krystallisation tritt oft erst nach 12—24 Stunden ein, wobei zuweilen die ganze Flüssigkeit zu einer weissen, körnigen Krystallmasse erstarrte, die sich unter dem Mikroscope aus zarten dünnen Blättchen bestehend zeigt. Die weiche schmierige Verbindung, welche eine grofse Menge Mutterlauge einschliesst, läfst man auf einem Trichter ablaufen, wäscht mit etwas kaltem Wasser nach und prefst sie zwischen Fließpapier aus. Man erhält so eine blendend weisse Krystallmasse, die besonders auf dem Bruch ein feinblättriges, krystallinisches Ansehen hat.

Ein Umkrystallisiren ist, da die Mutterlauge ebenso rein, als die Krystalle, zur weiteren Reinigung zwecklos. Salz wie Mutterlauge können bei richtiger Abwägung blofs dadurch

verunreinigt seyn, dafs sich ein Theil des Salzes zersetzt hat, was beim Umkrystallisiren also eben so gut der Fall seyn müfste.

Die Mutterlauge giebt beim schnellen Verdampfen der Lösung in heifsen Sommertagen zwar zuweilen noch fernere Krystallisationen, allein um aus derselben noch mehr Salz zu gewinnen ist es immer zweckmäfsig, sie wieder zur Trockne abzdampfen und zu schmelzen.

Das Salz $6 \text{ NaO}, 4 \text{ PO}_5$ zerfällt nämlich, da ein demselben entsprechendes saures gewöhnliches Salz nicht existirt, in die Verbindungen $2 \text{ NaO HO}, \text{PO}_5$ und $\text{NaO } 2 \text{ HO}, \text{PO}_5$. Die schwerlöslichere Verbindung $2 \text{ NaO}, \text{HO}, \text{PO}_5$ krystallisirt mit unserem Salze heraus, während das fast zerfliefsliche Salz $\text{NaO}, 2 \text{ HO}, \text{PO}_5$ in der Mutterlauge bleibt und durch seine stark saure Reaction die Zersetzung aufserordentlich beschleunigt.

Der auf angegebene Weise entstehenden Verunreinigung, die stets einen Ueberschufs von Basis bewirkt, sind hauptsächlich die oft nicht unbedeutenden Differenzen zuzuschreiben, welche die Analyse der Salze zeigt.

- 1) 0,6275 Grm. geglühtes Salz gaben 0,591 Grm. $2 \text{ MgO}, \text{PO}_5$.
- 2) 0,718 Grm. gaben 0,682 Grm. $2 \text{ MgO}, \text{PO}_5$ (Lehmann).
- 3) 0,6595 Grm. gaben 0,621 Grm. $2 \text{ MgO}, \text{PO}_5$.
- 4) 0,8605 Grm. gaben 0,805 $2 \text{ MgO}, \text{PO}_5$ und 0,652 NaCl .

Nr. 1 war erhalten durch Zusammenschmelzen von 3 NaO , PO_5 und metaphosphorsaurem Natron; die übrigen aus pyrophosphorsaurem und metaphosphorsaurem und zwar Nr. 2 als zweite Krystallisation. Hiernach berechnen sich folgende Werthe :

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
6 NaO	186	39,24	"	"	"	40,05
4 PO ₅	288	60,76	60,47	60,98	60,45	60,05
	474	100,00				100,10.

Das Salz löst sich in circa 2 Theilen kalten Wassers und reagirt schwach alkalisch. Diese Reaction geht aber bald, wie schon bemerkt, in eine saure über, die natürlich nach dem Eindampfen und Schmelzen wieder der früheren alkalischen Platz macht.

Betrachten wir das Verhältniß des Salzes $6 \text{ NaO}, 4 \text{ PO}_5$ zu den übrigen phosphorsauren Salzen, so stellt es das oben bezeichnete Schema mit denselben in eine Reihe und in theoretischer Bedeutung dem pyro- und metaphosphorsauren Natron ganz gleich. Dafs es für dasselbe kein entsprechendes saures gewöhnlich phosphorsaures Salz giebt, ein Umstand der es bisher der Beobachtung entzog, kann im Grunde bei der Betrachtung seiner Constitution von keiner Bedeutung seyn. Der Einwand, dafs es durch Zusammenschmelzen erhalten wird, träfe ebenso gut das auf analoge Weise darzustellende pyrophosphorsaure Natron. Mit entschiedenem Rechte dürfen wir schon hiernach darauf beharren: *Die Verbindung $6 \text{ NaO}, 4 \text{ PO}_5$, so wie die sich ganz gleich verhaltende $6 \text{ NaO}, 5 \text{ PO}_5$, sind als einfache Salze mit den bekannten auf eine Stufe zu stellen.* Ausser diesen theoretischen Gründen tritt gegen die mögliche Idee einer Doppelverbindung etwa von pyrophosphorsaurem und metaphosphorsaurem Natron der Versuch entscheidend auf.

Löst man dieselbe Mischung von pyrophosphorsaurem und metaphosphorsaurem Natron, welche durch Schmelzen das Salz $6 \text{ NaO}, 4 \text{ PO}_5$ liefert, ungeschmolzen in Wasser und versucht zu krystallisiren, so scheidet sich das pyrophosphorsaure Natron unverändert aus. Wir verbinden mit dem Begriff Doppelsalz die Vorstellung des unveränderten Bestehens der einfachen Salze in demselben, wenigstens eine losere Vereinigung. In unserm Falle ist demnach nicht abzusehen, warum die Verbindung $6 \text{ NaO}, 4 \text{ PO}_5$, wäre sie ein Doppelsalz, nicht schon in der wässerigen Lösung von pyrophosphorsaurem und metaphosphorsaurem Natron sich bildet. Dafs das aus einer bloßen Auflösung krystallisirende Salz pyrophosphorsaures Natron wirklich

ist, mögen folgende Zahlen bestätigen, welche von Hrn. Lehmann erhalten wurden.

0,743 Grm. lufttrockner Substanz gaben 0,369 Grm. 2 MgO, PO₅.

0,765 Grm. derselben verloren beim Glühen 0,301 Grm.

	berechnet	gefunden
2 NaO	27,68	"
PO ₅	32,14	31,89
10 aq.	40,18	40,39
	<hr/> 100,00.	

Für den Wassergehalt des Salzes 6 NaO, 4 PO₅ sind wir nicht im Stande eine bestimmte Formel aufzustellen. Er schwankte nach unseren Bestimmungen für das bei 100° getrocknete Salz zwischen 7,4 und 9,8 pC. Die Ursache dieser Abweichung glauben wir in der leichten Zersetzbarkeit des Salzes begründet.

Wir versuchten vergebens aus dem Salze 6 NaO, 4 PO₅ ein saures Salz 4 NaO, 2 HO, 4 PO₅ zu gewinnen. Die einfachste Methode schien die von Schwarzenberg zur Darstellung des sauren pyrophosphorsauren Natrons angewandte zu seyn. Die neutrale Verbindung wurde in Essigsäure gelöst und mit Weingeist gefällt. Allein sie erleidet bei der Behandlung mit Essigsäure eine schnelle Zersetzung.

Eine interessante Beobachtung indeß, die wir bei der Erhitzung des sauren pyrophosphorsauren Natrons im Luftbade machten, läßt an der Existenz eines Salzes 4 NaO 2HO, 4PO₅ keinen Zweifel. Das saure pyrophosphorsaure Natron bei etwa 220° getrocknet, nimmt schon nach einer Stunde nicht mehr an Gewicht ab. Der Verlust beträgt bei diesem Punkte gerade die Hälfte des ganzen Wassergehalts und die Zusammensetzung des Salzes entspricht nun ganz der Formel : 2 HO, 4 NaO + 4 PO₅.

- 1) 0,6995 Grm. bei 220° getrocknet verloren beim Schmelzen 0,0285 Grm.

- 2) 0,508 Grm. bei derselben Temperatur verloren 0,021 Grm. beim Glühen.
- 3) 1,3455 Grm. getrocknet bei einigen Graden über 100 verloren bei 220° getrocknet 0,059 Grm.

berechnet		gefunden		
		I.	II.	III.
2 HO	4,18	4,07	4,13	4,38
4 NaO	95,82	"	"	"
4 PO ₅				
<hr/> 100,00.				

Wir versuchten aus dem so gewonnenen sauren Natronsalz zur Bestätigung das entsprechende Silbersalz darzustellen, erhielten jedoch einen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silberoxyd.

Aus dem Natronsalze wurden die correspondirenden unlöslichen Verbindungen der alkalischen Erden und Metalloxyde durch Fällung erhalten. Von besonderem Interesse war die Darstellung und Analyse des Silber- und Magnesiasalzes, indem diese wiederum einen Beweis für die Einfachheit des Salzes abgaben, wie aus Folgendem ersichtlich wird.

Metaphosphorsaures Silberoxyd ist in einem Ueberschuss von metaphosphorsaurem Natron sehr leicht löslich, während pyrophosphorsaures Silber sowohl in pyrophosphorsaurem als in metaphosphorsaurem Natron unlöslich ist. Bestände daher der Silberniederschlag des Salzes 6 NaO, 4 PO₅ aus pyro- und metaphosphorsaurem Silber, so müßte sich dies bei einer partiellen Fällung, nämlich bei Anwendung eines Ueberschusses vom Natronsalz, zu erkennen geben und der auf solche Weise dargestellte Niederschlag die Zusammensetzung des pyrophosphorsauren Silberoxyds zeigen. Auf der anderen Seite müßte das Filtrat mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd versetzt, einen Silberniederschlag liefern, der in seiner Zusammensetzung dem metaphosphorsauren Silberoxyd näher käme. Die Analyse der unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse dargestellten Sil-

berniederschläge zeigt indess zur Genüge, dafs eine solche Theilung nicht stattfindet. Dasselbe Resultat gab das Magnesia-salz : metaphosphorsaures Natron fällt die Lösung von schwefelsaurer Bittererde nicht, fände eine Theilung Statt, so müfste der mit letzterem Salze erhaltene Magnesianiederschlag die Zusammensetzung der pyrophosphorsauren Magnesia haben.

Silberverbindung.

Sie wurde, wie oben angegeben, auf verschiedene Weise dargestellt. Das Waschen der Niederschläge darf nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sie sich sonst theilweise unter Abgabe von freier Phosphorsäure zersetzen. Die zwischen Fließpapier geprefsten Niederschläge wurden zur Analyse geschmolzen. Das bei 100° getrocknete Salz, wenn es schnell dargestellt und getrocknet wird, enthält nur eine unbedeutende Menge Wasser. Es schmilzt nicht bei dieser Temperatur, doch liegt der Schmelzpunkt nicht sehr hoch.

Die mit einem Ueberschuß von Natronsalz zuerst dargestellten Niederschläge ergaben wegen der oft erwähnten Beimischung von gewöhnlich phosphorsaurem Natron den Gehalt an Silberoxyd um 1—2 pC. zu hoch, während die Niederschläge aus dem Filtrat mit überschüssiger Silberlösung der berechneten Zusammensetzung vollkommen entsprechen.

Mit Ueberschuß von Natronsalz.

- 1) 0,2795 Grm. gaben 0,250 Grm. Chlorsilber.
- 2) 0,4985 Grm. gaben 0,449 Grm. Chlorsilber.

Mit Ueberschuß von salpetersaurem Silberoxyd.

- 3) 0,5035 Grm. gaben 0,439 Grm. Chlorsilber.
- 4) 0,5065 Grm. gaben 0,442 Grm. Chlorsilber.
- 5) 0,377 Grm. gaben 0,3315 Grm. Chlorsilber.

also in Procenten :

berechnet		gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
6 AgO	70,73	72,39	72,90	70,50	70,56	71,09
4 PO ₅	29,27	"	"	"	"	"
<hr/>						
100,00.						

Magnesiaverbindung.

Durch Fällung des Natronsalzes mit schwefelsaurer Magnesia erhalten.

0,570 Grm. geglühte Substanz gaben nach dem Kochen mit Säuren und Fällung durch Ammoniak 0,472 2 MgO, PO₅.

	berechnet	gefunden
6 MgO	29,42	29,64
4 PO ₅	70,58	"
<hr/>		
100,00.		

Barytverbindung.

Durch Fällung des Natronsalzes mittelst Chlorbarium.

- 1) 0,4725 Grm. geglühtes Salz gaben 0,452 Grm. schwefelsauren Baryt.
- 2) 0,6325 Grm. gaben 0,6035 Grm. schwefelsauren Baryt.
- 3) 0,855 Grm. gaben 0,816 Grm. schwefelsauren Baryt.

berechnet		gefunden		
		I.	II.	III.
6 BaO	61,47	62,85	62,69	62,59
4 PO ₅	38,53	"	"	"
<hr/>				
100,00.				

Kalkverbindung.

Durch Fällung des Natronsalzes mit Chlorcalcium.

- 1) 0,2955 Grm. geglüht gaben 0,2735 Grm. CaO, SO₃ unter Anwendung von Weingeist.
- 2) 0,475 Grm. gaben 0,443 Grm. CaO, SO₃ wie bei 1.

berechnet		gefunden	
		I.	II.
6 CaO	36,84	38,10	38,40
4 PO ₅	63,16	"	"
	<hr/> 100,00.		

Die Magnesia-, Baryt- und Kalkverbindungen sind unschmelzbar. Bei der Analyse muß man sich hüten, sie stärker zu erhitzen als zur Entwässerung nöthig ist, weil sie sonst in Säuren unlöslich werden.

Sehr leicht kann man sich die Verbindungen der alkalischen Erden verschaffen, indem man die löslichen Salze der letzteren mit dem Natronsalze fein gerieben zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse mit Wasser auslaugt. Man erhält sie so als schwere, weisse, krystallinische Pulver.

Berzelius erwähnt (s. Gmelin Handb. III, S. 605) einer Veränderung des metaphosphorsauren Silberoxyds durch Behandlung mit Wasser. Er fand dafs frisch gefälltes metaphosphorsaures Silberoxyd beim Kochen mit Wasser einen Theil seiner Phosphorsäure verliert und in eine basische Verbindung übergeht von der Zusammensetzung 3 AgO, 2 PO₅. Ein Barytsalz von gleicher Formel erhält man nach demselben Chemiker (Gmelin II, S. 144), wenn wässerige Phosphorsäure mit der Verbindung 2 BaO HO, PO₅ gesättigt und durch Weingeist gefällt wird. Es sind diese Salze geglüht mit den unsrigen vollkommen übereinstimmend. Diese Verbindungen sind von ihm Sesquiphosphate genannt; man könnte den Namen auf die Säure übertragen und dieselbe durch Sesquiphosphorsäure bezeichnen.

In ihren Reactionen steht die Säure in der Mitte zwischen der Meta- und Pyrophosphorsäure. Es ist uns nicht gelungen ein charakteristisches Unterscheidungsmittel aufzufinden. Von der Pyrophosphorsäure unterscheidet sie sich besonders dadurch, dafs ihr Silbersalz in einem sehr grossen Ueberschufs des Na-

tronsalzes löslich ist und von der Metaphosphorsäure durch die Unlöslichkeit ihrer Magnesiaverbindung.

Das zweite Glied jener Reihe der phosphorsauren Salze 6 NaO, 5 PO₅ wurde auf ganz gleiche Weise erhalten, wie das vorige Salz. Die Formel verlangt 2 (6 NaO, 6 PO₅) auf (6 NaO, 3 PO₅) d. i. 4 (NaO, PO₅) auf 2 NaO, PO₅ oder auf 100 Gewichtstheile pyrophosphorsaures Natron 307,5 metaphosphorsaures Natron.

Die Verbindung krystallisirt noch viel schwieriger als die vorige. Nach dem Schmelzen stellt sie eine glasartige Masse dar, wie das metaphosphorsaure Natron. Zur Bestätigung haben wir blofs den Silberniederschlag analysirt, der mit der größten Leichtigkeit von einem Ueberschufs des Natronsalzes aufgelöst wird.

0,447 Grm. geschmolzenes Silbersalz gaben 0,364 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet	gefunden
6 AgO	65,91	65,84
5 PO ₅	34,09	„
	<hr/> 100,00.	

Vielleicht gelingt es durch die Methode der langsamen Abkühlung, welche wir bei dem metaphosphorsaurem Natron erwähnt haben, diesen Salzen eine grössere Krystallisationsfähigkeit mitzutheilen.

Nachdem wir auf diese Weise die Existenz der beiden fehlenden Glieder obiger Reihe nachgewiesen haben, drängen sich uns noch folgende Fragen auf: sind die Verbindungen der gewöhnlichen Phosphorsäure und der Metaphosphorsäure die

wahren Endglieder derselben? und folgt ferner der Fortschritt in dem Verhältniß von Basis zur Säure den angenommenen Zahlen, oder existiren Zwischenglieder?

Es ist bekannt, dafs man durch Glühen von Phosphorsäure mit einem Ueschufs von ätzendem oder kohlensaurem Natron immer nur das Salz $3 \text{ NaO}, \text{PO}_5$ erhält. Das metaphosphorsaure Natron vermag aus dem Metaphosphorsäurehydrat kein Wasser mehr auszutreiben, wie wir uns durch den Versuch überzeugt haben. Die Endglieder sind also hiernach festgestellt. In Betreff der möglichen Zwischenverbindungen halten wir es bei Berücksichtigung der leichten Zersetzbarkeit der Salze für äufserst schwierig, wenn nicht unausführlich, die geringen Differenzen in der Zusammensetzung, die zwischen einem andern solchen ordentlichen Salze und den beiden Gliedern $6 \text{ MO}, 3 \text{ PO}_5$ und $6 \text{ MO}, 6 \text{ PO}_5$ stattfinden können, mit Bestimmtheit durch die Analyse nachzuweisen. Dagegen versuchten wir durch Zusammenschmelzen von dreibasischem phosphorsaurem Natron und pyrophosphorsaurem Natron ein intermediäres Salz darzustellen, dessen Existenz durch Graham's Beobachtung einer correspondirenden $5 \text{ MO}, 2 \text{ PO}_5$ wahrscheinlich gemacht wurde.

Eine entsprechende Mischung wurde zu dem Ende fein zusammengerieben und einer hohen Temperatur im Ofenfeuer ausgesetzt. Die nun zusammengesickerte Masse wurde in Wasser gelöst; bei der Krystallisation schied sich jedoch pyrophosphorsaures Natron zuerst aus. Es scheint demnach wirklich das oben bezeichnete Schema für die Verhältnisse, in welcher sich die Phosphorsäure mit den Basen verbindet, maßgebend zu seyn.
