
Ueber die isomeren Zustände der Körper *).

Die merkwürdige Thatsache, dass Körper bei völlig gleicher chemischer Zusammensetzung, was die Natur und die relative Menge der sie constituirenden Elemente betrifft, dennoch sehr verschiedene Eigenschaften besitzen d. h. *isomer* seyn können, ist schon bei verschiedenen Gelegenheiten erwähnt worden. Es ist noch nicht lange her, dass man es als ein unbestreitbares Axiom aufgestellt hat, dass mit ungleichen Eigenschaften begabten Körpern nothwendig auch eine ungleiche chemische Zusammensetzung zukommen müsse.

Der Arragonit und der Kalkspath einerseits, so wie der gemeine Schwefelkies und der Strahlkies andererseits, welche bei gleicher chemischer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften besitzen, mussten sich den Mineralogen und Chemikern als Beweise gegen die allgemeine Gültigkeit jenes Axioms aufdringen: weil aber diese Ausnahmen Anfangs ganz isolirt dazustehen schienen, so betrachtete man sie lange Zeit mit Misstrauen und bestrebte sich vielmehr, eine chemische Differenz in dem Arragonit und Kalkspath, so wie in dem Schwefelkies und Strahlkies nachzuweisen, um diese wenigen Ausnahmen von der allgemeinen Regel schwinden zu machen. Aber lange hatte man in dem Arragonit und Kalkspath, welche beide Körper sich ihren Krystallisations-Verhältnissen nach, so wie in Absicht auf Härte

*) Die Worte *isomer*, *Isomerie* sind von *ἴσος*, gleich, und *μερῶς*, Theil, abgeleitet.

und specif. Gewicht wesentlich verschieden zeigen, nichts als kohlen-sauren Kalk entdecken können, bis endlich Stromeyer in dem ersteren, neben kohlen-saurem Kalk, welcher den Hauptbestandtheil ausmacht, kleine variable Mengen von kohlen-saurem Strontian entdeckte. Nun hielt man einige Zeit lang dieses Räthsel für gelöst und sah diese Entdeckung als eine Befestigung des damals geltenden Grundsatzes an, dass mit ungleichen Eigenschaften nothwendig auch eine ungleiche chemische Zusammensetzung verbunden seyn müsse. Jetzt ist man aber allgemein der Meinung, dass kein wesentlicher Unterschied in der Zusammensetzung des Arragonits und des Kalkspaths statt finde, zumal da einige Varietäten des Arragonits keinen kohlen-sauren Strontian enthalten, und dass mithin die ungleichen Eigenschaften des Arragonits und Kalkspaths nicht in einer verschiedenen Zusammensetzung beider begründet seyen. Bei dem gemeinen Schwefelkies und dem Strahlkies, welche ihren Krystallisations-Verhältnissen nach so ganz verschieden sind, hat man ohnediess gar keine wesentliche Verschiedenheit in der Zusammensetzung entdecken können; beide bestehen aus Eisen und Schwefel in denselben quantitativen Verhältnissen verbunden. Später lernte man dann noch mehrere andere Beispiele von Körpern kennen, welche bei gleicher chemischer Zusammensetzung ungleiche Eigenschaften besitzen. Zu dieser Ueberzeugung konnte man jedoch erst nach einer sehr reiflichen, umfassenden Prüfung gelangen, denn die Voraussetzung, dass Körper von ungleichen Eigenschaften nothwendig auch verschieden zusammengesetzt seyen, musste, wenigstens so weit es sich von Verbindungen erster Ordnung handelt, als eine so wohl begründete erscheinen, dass man nur durch die unzweideutigsten Beweise bewogen werden durfte, sie fallen zu lassen.

Zwei oder mehrere Körper also, welche bei gleicher chemischer Zusammensetzung, was die Natur und die rela-

tive Menge der in die Zusammensetzung eingehenden Elemente betrifft, verschiedene Eigenschaften besitzen, nennt man *isomerisch*, *isomer*. Auch ein und dasselbe Element kann mit verschiedenen Eigenschaften begabt auftreten, d. h. isomere Zustände zeigen. Der Diamant und der Graphit z. B. sind hinsichtlich der nicht entäusserbaren Natur ihrer Materie als identisch zu betrachten, denn gleiche Mengen beider erzeugen mit der gleichen Menge von Sauerstoff nur Kohlensäure, und es ist nicht die geringste Verschiedenheit zwischen der Kohlensäure, die der Diamant, und derjenigen, die der Graphit erzeugt, wahrzunehmen, während doch Diamant und Graphit selbst so höchst verschiedene Eigenschaften zeigen, mithin als isomere Modificationen des Kohlenstoffs zu betrachten sind.

Es ist klar, dass der Grad der Isomerie, d. h. der Grad der Verschiedenheit in den Eigenschaften der Körper bei gleicher elementarer Zusammensetzung, ein sehr verschiedener seyn kann; und auch die Art der Isomerie scheint, wie wir später sehen werden, eine verschiedene seyn zu können. Entweder beschränkt sich die Verschiedenheit in dem Grade auf die sogenannten physikalischen Eigenschaften, wie Cohäsion, Dichtigkeit, Härte, Krystallform, Farbe, oder dehnt sie sich auch auf die eigentlichen chemischen Verhältnisse aus, so dass z. B. die Löslichkeit in Wasser u. s. f., die Verbindungen, welche die Körper mit andern Körpern eingehen, oder selbst die Grössen der Mischungsgewichte verschieden sind. — Ich werde nun die hauptsächlichsten Beispiele von Isomerie, welche bis jetzt beobachtet worden sind, zusammenstellen und nachher angeben, wie man die Verschiedenheiten in Absicht auf Grad oder Art der Isomerie durch Namen zu unterscheiden gesucht hat.

1. *Einfache Stoffe.*

Der Schwefel zeigt in verschiedenen Beziehungen höchst auffallende isomere Verhältnisse. Das interessanteste ist dasjenige, welches sich auf die *Krystallform* desselben bezieht und von Mitscherlich entdeckt worden ist. Der Schwefel, so wie er durch Sublimation krystallisirt erhalten wird (vulkanischer Schwefel), überhaupt aller in der Natur vorkommende krystallisirte Schwefel, so wie der krystallisirte Schwefel, wie er sich aus Flüssigkeiten, in denen er gelöst ist, ausscheidet, besitzt im Wesentlichen die gleiche Form, die Neigungen der Flächen gegen einander sind dieselben. Eine wesentlich verschiedene Form besitzen dagegen diejenigen Schwefelkrystalle, welche geschmolzener Schwefel gibt: man erhält sie am besten, wenn man ein grosses Gefäss mit geschmolzenem Schwefel erkalten lässt, die an der Oberfläche sich bildende Kruste durchstösst, und den noch flüssigen Schwefel, durch Umkehren des Gefässes, herausfliessen lässt. — Die erstere Art von Schwefelkrystallen bildet sich, wenn Schwefelgas unter 111° erkaltet, bevor es den gasförmigen Zustand verlässt, oder wenn in einer Flüssigkeit, z. B. in Schwefelkohlenstoff, gelöster Schwefel beim Verdampfen dieser Flüssigkeit ebenfalls weit unter 111° heraus krystallisirt; die letztere Art von Schwefelkrystallen bildet sich aber nahe bei 111° . Das Merkwürdigste ist nun aber die Thatsache, dass diese letztere Art von Schwefelkrystallen, welche anfangs gelblich, durchsichtig und klar sind, *nach einiger Zeit undurchsichtig werden*. Dieses rührt davon her, dass selbst im festen Zustand die einzelnen Theile zu der Form sich zusammen gruppiren, welche ihrer Temperatur entspricht. Auf gleiche Weise werden auch die Krystalle des natürlichen Schwefels, wenn sie in einer Salzauflösung, die etwas unter 111° siedet, nahe bis 111° erhitzt werden, undurchsichtig, indem ihre Theile sich zu der Form anordnen, welche entsteht, wenn geschmolzener Schwefel nahe bei

III° krystallisirt. Diese Thatsache ist desswegen so wichtig, weil sie eine Andeutung hinsichtlich des Wesens der Isomerie gibt.

Ein anderes isomeres Verhältniss des Schwefels, welches schon S. 33. angeführt worden ist, bezieht sich auf seine *Farbe* und *Schmelzbarkeit*. Er wird bei III° vollkommen flüssig, klar und gelb, bei höherer Temperatur dickflüssig und braun und bildet, wenn er in diesem Zustand in kaltes Wasser gegossen wird, keine gelbe, spröde Masse, sondern einen braunen, weichen und zähen Körper, der erst nach einigen Tagen fest wird, und die Farbe des gewöhnlichen Schwefels wieder annimmt.

Phosphor. Auch bei dem *Phosphor* hat man isomere Verhältnisse beobachtet. Bekanntlich überzieht sich derselbe beim längeren Aufbewahren unter Wasser mit einer weissen Rinde. Nach Pelouze sollte der weisse Phosphor ein Hydrat seyn (vergl. S. 180); H. Rose dagegen fand, dass dieser weisse Phosphor, wenn er über Vitriolöl im luftleeren Raum getrocknet wird, weiss bleibt, nachher aber ohne allen Gewichtsverlust in gewöhnlichen Phosphor verwandelt werden kann. Der weisse Phosphor scheint demnach nichts Anderes, als eine unter dem Einfluss des Wassers erzeugte, isomere Modification des gewöhnlichen Phosphors zu seyn. — Auch scheint hierher die Fähigkeit des Phosphors zu gehören, unter gewissen Umständen ganz farblos zu werden und sich bei der gewöhnlichen Temperatur flüssig zu erhalten. Wird gewöhnlicher Phosphor in einer Lösung von kaustischem Kali in 70-80 procentigem Alkohol aufgelöst, so wird er sehr schnell klar und farblos, und kann unter derselben Flüssigkeit aufbewahrt, längere Zeit flüssig erhalten werden. Wird die warme Flüssigkeit vom Phosphor abgegossen, und dann sogleich eiskaltes Wasser darauf gegossen, so erstarrt der Phosphor zu einer spröden, schneeweissen, unter Wasser zu einem krystallinischen Pulver zer-

drückbaren Masse. — Hierher scheint ferner die von Thénard beobachtete Erscheinung zu gehören, dass der Phosphor bisweilen durch rasches Abkühlen (wenn er z. B. in geschmolzenem Zustand in eiskaltes Wasser gegossen wird) eine schwarze Farbe annimmt, die er dann beim Schmelzen wieder verliert.

Die *Kohle* erscheint bekanntlich in höchst verschiedenen Zuständen, als Diamant, Graphit, gemeine Kohle u. s. f., und besitzt in diesen Zuständen sehr verschiedene Eigenschaften. Da der Graphit, neueren Erfahrungen zufolge, reiner Kohlenstoff, nicht Kohlenstoffeisen ist, und in Formen (rhomboëdrisches Krystallsystem) krystallisirt vorkommt, die von denen des Diamants (reguläres oder sphäroëdrisches System) wesentlich verschieden sind, so dürfte der Graphit als eine isomere Modification des Diamants betrachtet werden. Die Verschiedenheiten zwischen Diamant und Kohle würden dann nicht merkwürdiger seyn als diejenigen, welche z. B. der Schwefel in seinen verschiedenen Zuständen aufweist. Während aber der Schwefel in allen seinen isomeren Modificationen künstlich erhalten werden kann, so ist dieses bei der Kohle bis jetzt nicht vollständig gelungen. Man kann zwar den Diamant sowohl in formlose schwarze Kohle als in krystallisirten rhomboëdrischen Graphit verwandeln, nicht aber umgekehrt formlose Kohle oder Graphit in Diamant. Wird nemlich aus der durch Verbindung des Diamants erzeugten Kohlensäure die Kohle, z. B. durch Kalium, ausgeschieden, so erscheint sie als eine schwarze, formlose Substanz, die, wenn sie in schmelzendem Gusseisen gelöst wird, beim Erkalten als künstlicher Graphit sich ausscheidet.

Das *Silicium*, das *Bor* u. s. f. zeigen ebenfalls mehr oder weniger auffallende Verschiedenheiten in ihren verschiedenen Zuständen, welche als isomere in Anspruch genommen werden könnten.

2. *Unorganische Verbindungen erster Ordnung.*

Unter diesen verdient die *Phosphorsäure*, wegen der höchst merkwürdigen Verhältnisse, die sie unter bestimmten Umständen zeigt, zuerst angeführt zu werden. Um jedoch diese Verhältnisse in ihrem ganzen Zusammenhang zu überschauen, müssen wir hier zugleich auch die Eigenthümlichkeiten der Salze, welche diese Säure in ihren verschiedenen Zuständen bildet, und durch welche diese verschiedenen Zustände der Säure selbst ganz vorzüglich charakterisirt werden, betrachten.

Diese scheinbar ziemlich verwickelten Verhältnisse werden vollkommen klar, wenn man mit Graham die Hypothese aufstellt, dass 1 Atom wasserfreier Phosphorsäure *) mit 1, mit 2, und mit 3 Atomen Wasser, welches die Rolle einer Basis spielt, innige, gleichsam salzartige Verbindungen eingehen könne. Wir wollen, um uns künftig kürzer ausdrücken zu können, die Verbindungen von 1 At. Phosphorsäure mit 1, 2, 3 Atomen basischen Wassers, beziehungsweise durch ^a Phosphorsäure, ^b Phosphorsäure, ^c Phosphorsäure bezeichnen. Man begreift somit, die Richtigkeit dieser Hypothese zugegeben, leicht, dass die wässerigen Lösungen von ^a, ^b und ^c Phosphorsäure verschiedene Eigenschaften besitzen müssen, ungeachtet alle drei nichts als Phosphorsäure und Wasser enthalten, denn die Lösung von ^a Phosphorsäure enthält eine innige Verbindung von 1 At. Phosphorsäure mit 1 At. basischen Wassers, die Lösung von ^b Phosphorsäure eine innige Verbindung von 1 At. Phosphorsäure mit 2 At. basischen Wassers in überschüssi-

*) Das Atom der Phosphorsäure bezeichnen wir hier immer durch \ddot{P} , d. h. wir nehmen an, dass es aus 2 At. Phosphor und 5 At. Sauerstoff bestehe; es ist also eigentlich ein Doppelatom.

gem (nicht basischem) Wasser gelöst u. s. f.; diese Lösungen sind also wirklich darin von einander verschieden, dass sie eine verschiedene Menge von Wasser in inniger Verbindung mit der Phosphorsäure enthalten.

Diese Hypothese stützt sich auf folgende Thatsachen:

1) Wenn 1 Atom Phosphorsäure mit 1, 2 oder 3 At. einer fixen Basis z. B. Natron verbunden, die Flüssigkeit abgedampft, der Rückstand stark erhitzt, hierauf wieder in Wasser gelöst wird, so erhält man Verbindungen, die auf 1 At. Säure beziehungsweise 1, 2, 3 Atome Natron enthalten und von welchen die mit 2 und die mit 3 At. Natron fähig sind zu krystallisiren. Wird nun aber diejenige Verbindung, welche 1, und die, welche 2 At. Natron enthält, mit überschüssiger Natronlauge vermischt und sogar damit gekocht, so verbinden sie sich mit keiner weiteren Menge Natron, sondern bleiben ganz unverändert; namentlich erhält man kein krystallisirbares Salz, wenn man die Verbindung von 1 At. Säure mit 1 At. Natron mit überschüssiger Natronlauge kocht und abdampft, und eben so ist das Salz, welches anschießt, wenn die auf die gleiche Weise behandelte Verbindung von 1 At. Säure mit 2 At. Natron zur Krystallisation abgedampft wird, wieder nichts Anderes, als eine Verbindung von 1 At. Säure mit 2 At. Natron, und nicht, wie man hätte erwarten sollen, mit 3 At. Natron. — Hieraus ergiebt sich also, dass die Phosphorsäure, wenn sie einmal mit 1 oder mit 2 Atomen einer Basis z. B. Natron verbunden ist, bei der gewöhnlichen Temperatur oder bei der Siedhitze kein weiteres Natronatom aufzunehmen vermag, ungeachtet eine Verbindung mit 3 At. Natron möglich ist, und, wie wir bald sehen werden, auch ohne Beihülfe einer höheren Temperatur, auf nassem Wege, wirklich hervorgebracht werden kann.

2) Wird Phosphorsäure, die entweder aus Knochen mittelst Schwefelsäure ausgeschieden, oder durch Verbren-

nen von Phosphor an der Luft erhalten wurde, in letzterem Fall aber längere Zeit in wässriger Lösung sich befunden hatte, mit kohlensaurem Natron gesättigt, so dass das Natron in geringem Ueberschuss vorhanden ist, so erhält man ein Salz mit Krystallwasser, welches auf 1 At. Säure 2 At. Natron enthält. Wird *dieses* Salz mit überschüssiger Natronlauge gekocht, so erhält man wieder ein Salz mit Krystallwasser, welches auf 1 At. Säure 3 At. Natron enthält, und mit demjenigen Salz identisch ist, welches nach n^o. 1. erhalten wird, wenn man 1 At. Säure mit 3 At. Natron stark bis zum Glühen erhitzt, die Masse in Wasser löst und krystallisiren lässt. — Wenn man das durch Sättigung der gewöhnlichen Phosphorsäure mit kohlensaurem Natron erhaltene phosphorsaure Natron mit noch einmal so viel Phosphorsäure vermischt, als das Salz bereits enthält, so erhält man doppelt-phosphorsaures Natron, d. h. ein Salz, welches auf 1 At. Phosphorsäure, 1 At. Natron enthält, sauer reagirt und fähig ist zu krystallisiren. Auch aus diesem Salz wird, wenn es mit überschüssiger Natronlauge gekocht wird, ein Salz erhalten, welches auf 1 At. Säure 3 At. Natron enthält.

Es entsteht nun zunächst die Frage, wie es komme, dass phosphorsaures Natron, welches auf 1 At. Säure 2 At. Natron enthält, das einmal durch Kochen mit Natronlauge in ein auf 1 At. Säure 3 At. Natron enthaltendes Salz verwandelt werden könne (wie bei n^o. 2.), das auderemal nicht (wie bei n^o. 1.)? Den Schlüssel zur Beantwortung dieser Frage hat Clark gefunden. Beide Salze nemlich sind, ungeachtet die relativen Mengen von Säure und von Natron in ihnen die gleichen sind, doch wesentlich von einander verschieden. Dasjenige Salz, welches durch starkes Erhitzen von 1 At. Phosphorsäure mit 2 At. Natron (nach n^o. 1.) erhalten wird (neutrales ^b phosphorsaures Natron), tritt in einer andern Krystallform auf, als das andere, verwittert

nicht an der Luft, und enthält nur 10 proc. Krystallwasser, während das Salz, welches (nach n^o. 2.) durch Sättigen der gewöhnlichen Phosphorsäure mit kohlensaurem Natron erhalten wird, (neutrales phosphorsaures Natron) 25 Atome Wasser enthält u. s. f. Die wesentlichste Verschiedenheit beider Salze besteht aber darin, dass von den 25 At. Wasser dieses letzteren Salzes nur 24 Krystallwasser sind, die sich schon bei einer Temperatur von 100° austreiben lassen; 1 At. Wasser lässt sich erst durch Glühhitze austreiben, und spielt daher in dem Salz die Rolle einer Basis, so dass dieses Salz in der That 3 At. Basis, nemlich 2 At. Natron und 1 Atom basisches Wasser enthält. Eben so enthält das erwähnte doppelt-phosphorsaure Natron auf 1 At. Säure eigentlich 3 At. Basis, nemlich 1 Natron, und 2 At. basisches Wasser, sofern 2 Atome Wasser des krystallisirten Salzes erst durch eine bedeutend erhöhte Temperatur sich austreiben lassen, folglich ebenfalls in innigerer Verbindung sich befinden, als die übrigen Wasser-Atome des krystallisirten Salzes. Wenn daher diese beiden Salze, nicht aber dasjenige, welches 2 At. Natron, aber kein basisches Wasseratom enthält, durch Kochen mit Natronlauge in eine Verbindung von 1 At. Säure mit 3 At. Natron verwandelt werden, so scheint die Ursache davon die zu seyn, dass diese Säure, wenn sie einmal mit einem oder zwei Atomen einer Basis verbunden ist, bei der gewöhnlichen Temperatur oder in der Siedhitze nur in dem Fall noch zwei Atome oder 1 Atom dieser Basis (denn mit mehr als 3 Atomen Basis kann sich diese Säure überhaupt nicht verbinden) mit sich zu verbinden vermag, wenn sie ebenso viele Atome basisches Wasser enthält, mithin die Verbindung der Säure mit weiteren Atomen jener Basis, durch einen Austausch ihrer basischen Wasseratome gegen eine gleich grosse Anzahl Atome der eigentlichen Basis erfolgen kann.

3) Schon durch diese Thatsachen wird die Richtigkeit der erwähnten Hypothese Graham's beinahe bis zur Evidenz erwiesen; es sprechen aber dafür noch folgende weitere Thatsachen. Wenn Phosphorsäure, die längere Zeit in wässriger Lösung sich befunden hatte, mit kaustischer Natronlauge vermischt wird, so erhält man, je nach der Menge des zugesetzten Natrons, entweder doppelt-phosphorsaures oder neutrales phosphorsaures, oder basisch phosphorsaures Natron, oder ein Gemenge der beiden ersteren oder der beiden letzteren Salze. Alle diese Salze aber enthalten auf 1 At. Säure 3 Atome Basis; das erste 1 At. Natron und 2 At. basisches Wasser, das zweite 2 At. Natron und 1 At. basisches Wasser, das dritte 3 At. Natron und kein basisches Wasser. Ein jedes dieser Salze bringt in salpetersaurem Silberoxyd denselben *gelben*, aus 3 At. Silberoxyd und 1 At. Säure bestehenden Niederschlag hervor, sofern alle 3 Atome Basis der phosphorsauren Salze, es mögen nun Natron- oder Wasser-Atome seyn, sich gegen eine gleich grosse Anzahl von Silberoxyd-Atomen austauschen.

Wird aber eine solche Phosphorsäure eingedampft und der Rückstand stärker erhitzt, wobei eine Portion Wasser wegdampft, so wird ein Zeitpunkt eintreten, wo die Säure, wenn sie in Wasser gelöst und dann sogleich mit kaustischem Natron vermischt wird, Salze bildet, die auf 1 At. Säure nur 2 At. Basis und zwar entweder 2 At. Natron, oder 1 At. Natron und 1 At. basisches Wasser enthält. Beiderlei Salze bilden in salpetersaurem Silberoxyd einen *weissen*, aus 2 At. Silberoxyd und 1 At. Säure bestehenden Niederschlag, indem sie ihre 2 Atome Basis wieder gegen ebenso viele Atome Silberoxyd austauschen.

Wird endlich die Phosphorsäure noch viel länger und stärker erhitzt, hierauf in Wasser gelöst und sogleich mit Natron versetzt, so erhält man ein Salz, welches auf 1 At. Säure nur 1 At. Basis und zwar Natron enthält, mit

Silbersalzen ebenfalls einen weissen, aber nur aus 1 At. Silberoxyd und 1 At. Säure bestehenden Niederschlag bildet.

Da nun die Phosphorsäure, wenn sie mit 1 oder 2 Natronatomen verbunden ist, nur dann noch, und zwar im ersten Fall 2, im letzteren 1, weitere Atome von Natron aufzunehmen vermag, wenn in der Verbindung zugleich 2 Atome oder 1 Atom basisches Wasser sich befinden, da ferner die Phosphorsäure, wenn sie längere Zeit in wässriger Lösung sich befunden hatte, sogleich 3 At. Basis, und zwar entweder 3 At. Natron, oder 2 At. Natron und 1 At. basisches Wasser, oder 1 At. Natron und 2 At. basisches Wasser mit sich verbindet, dagegen nur 2 At. Basis und zwar 2 At. Natron, oder 1 At. Natron und 1 At. basisches Wasser mit sich zu verbinden vermag, wenn sie abgedampft und ziemlich stark erhitzt und so eines Theils ihres Wassers beraubt worden war; endlich nur 1 Atom Basis aufnimmt, wenn man sie noch viel stärker erhitzt, und dadurch einer noch grösseren Menge von Wasser beraubt hatte, so ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass die Phosphorsäure im ersten Fall 3, im zweiten 2, im dritten 1 At. basisches Wasser enthält, und dass sie bei ihrer Verbindung mit Natron entweder alle basische Wasseratome oder nur einen Theil derselben gegen eine gleich grosse Anzahl von Natron-Atomen austauscht; es ist dieses höchst wahrscheinlich, ungeachtet bis jetzt der Beweiss noch nicht streng geführt worden ist, dass die Phosphorsäure, welche 2 At. Basis bei der gewöhnlichen Temperatur aufnimmt, auch genau 2 basische Wasseratome, und diejenige, welche 1 At. Basis aufnimmt, genau 1 basisches Wasseratom enthält.

Endlich ist noch zu bemerken, dass es scheint, die Phosphorsäure könne auch noch in andern, als den genannten Verhältnissen, mit Wasser, und somit überhaupt mit Basen sich verbinden. Das interessanteste aller phosphor-

sauren Salze namentlich, der phosphorsaure Kalk der Knochen (Knochenerde), besteht aus 1 At. Säure und $2\frac{2}{3}$ At. Basis; es scheint demnach auch eine Phosphorsäure zu geben, die auf 1 At. Säure $2\frac{2}{3}$ Atome basisches Wasser enthält, und in der That hat Graham gefunden, dass wenn wässrige Phosphorsäure bei $+ 238^\circ$ in einem offenen Tiegel erhitzt wird, sie schnell so viel Wasser verliert, dass eine nahe $2\frac{2}{3}$ Atome Wasser enthaltende Säure zurückbleibt.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, dass das Wasser sowohl in der Phosphorsäure selbst, als in den phosphorsauren Salzen die Rolle einer Basis spielt, und dass es wirklich als Basis vollkommen gleichen Werth hat, wie jede andere entschiedene Basis, z. B. Natron, *in Beziehung auf die Reaction einer phosphorsauren Verbindung gegen andere Salze*. Die Phosphorsäure mag z. B. mit 3 At. Wasser (gewöhnliche Phosphorsäure), oder mit 2 At. Wasser und 1 At. Natron (gewöhnliches doppelphosphorsaures Natron), oder mit 1 At. Wasser und 2 At. Natron (gewöhnliches neutrales phosphorsaures Natron), oder endlich mit 3 At. Natron (basisches phosphorsaures Natron) verbunden seyn: in allen Fällen schlägt sie aus salpetersaurem Silberoxyd eine Verbindung von 1 At. Säure mit 3 At. Silberoxyd nieder. Es kommt nun aber in Betracht, dass durch höhere Temperatur dieses basische Wasser, nicht aber eine fixe Basis, wie das Natron, ausgetrieben wird. Wenn daher von zwei phosphorsauren Salzen, welche beide die gleiche Anzahl von Atomen Basis enthalten, mithin hinsichtlich ihrer Reaction gegen andere Salze, z. B. salpetersaures Silberoxyd, vollkommen gleich sich verhalten, von denen aber das eine nur Atome einer fixen Basis, das andere neben der fixen Basis zugleich basisches Wasser enthält, so werden sie sich, wenn man sie glüht und nachher wieder in Wasser löst, in ihrer Reaction gegen andere Salze verschieden verhalten,

indem das erstere keine Veränderung in dieser Beziehung erleiden kann, das letztere aber das eine oder die zwei verlorenen Wasseratome, bei seiner Wiederauflösung in Wasser, nicht wieder aufzunehmen vermag. — Phosphorsaures Natron z. B., welches 3 At. Natron enthält, und phosphorsaures Natron, welches 2 At. Natron und 1 At. Wasser enthält, schlagen beide eine Verbindung von 1 At. Phosphorsäure mit 3 At. Silberoxyd nieder; werden aber beide Salze geglüht und wieder in Wasser gelöst, so bildet ersteres, wie vorher, den gleichen Niederschlag, letzteres aber, welches nur noch 2 At. Natron und kein basisches Wasseratom mehr enthält, schlägt eine Verbindung von 1 At. Säure mit 2 At. Silberoxyd nieder.

Die Beziehung der Phosphorsäure zu dem basischen Wasser einerseits und zu einer fixen Basis andererseits ist noch ferner darin eine verschiedene, dass wenn die Phosphorsäure nur mit 1 oder 2 At. basischen Wassers verbunden ist, und mit keinem Atom einer fixen Basis, sie in Berührung mit Wasser, bei der gewöhnlichen Temperatur, noch 2 oder 1 At. Wasser aufnimmt, so dass nach einiger Zeit eine Verbindung von 1 At. Säure mit 3 At. basischem Wasser sich gebildet hat, dass dagegen die Phosphorsäure, so wie sie einmal auch nur mit 1 At. einer fixen Basis sich verbunden hat, bei der gewöhnlichen Temperatur weder weitere Atome von dieser fixen Basis, noch selbst weitere Atome von basischem Wasser mit sich zu verbinden vermag. Glüht man dagegen ein solches phosphorsaures Salz mit 1 At. Basis, z. B. phosphorsaures Natron, mit mehr Basis, so erhält man, wie schon erwähnt wurde, Verbindungen von Phosphorsäure mit 2 oder 3 At. Natron.

Es ist oben angeführt worden, dass man unter a, b, c Phosphorsäure eine Säure verstehe, die auf 1 At. wasserfreier Säure beziehungsweise 1, 2, 3 Atome basisches Wasser enthält. Da nun aber die verschiedenen Eigenschaften der Phosphorsäure blos von der verschiedenen Anzahl der

mit der wasserfreien Säure verbundenen Atome Basis, nicht von der verschiedenen *Natur* der Basis abhängen, so versteht man unter a, b, c Phosphorsäure überhaupt eine Säure, welche beziehungsweise mit 1, 2, 3 Atomen irgend einer Basis verbunden ist, so dass z. B. ^a phosphorsaures Natron eine Verbindung von 1 At. wasserfreier Phosphorsäure mit 3 At. Basis ist, wobei entweder alle 3 Atome Natron sind, oder 2 Atome Natron und 1 At. Wasser, oder 1 At. Natron und 2 At. Wasser sind; die ^a Phosphorsäure selbst sollte eigentlich ^a phosphorsaures Wasser genannt werden. Wird aus einem eigentlichen phosphorsauren Salz, d. h. aus einem solchen, welches wenigstens 1 Atom einer *fixen* Basis enthält (denn man könnte auch der a, b, und c Phosphorsäure selbst den Namen *Salz* geben), die Phosphorsäure ausgeschieden, so tritt sie immer zunächst in Verbindung mit nur so vielen Atomen Wasser auf, als das Salz Atome Basis (diese mögen nun entweder blos in fixer Basis oder zugleich in basischem Wasser bestehen) enthält. Wird z. B. irgend ein ^b phosphorsaures Natron durch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen, so fällt eine Verbindung von 1 At. Phosphorsäure mit 2 At. Bleioxyd nieder; wird diese durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man zunächst ^b Phosphorsäure, d. h. eine Verbindung von 1 At. Phosphorsäure mit 2 At. basischem Wasser, indem sich die 2 At. Bleioxyd gegen 2 At. basisches Wasser austauschen. Diese Säure nimmt dann allerdings, in Berührung mit Wasser, allmählig ein 3tes basisches Wasseratom, und zwar schon bei der gewöhnlichen Temperatur, auf.

Die Phosphorsäure, in ihren dreierlei Verbindungen mit basischem Wasser, erhält man auf folgende Weise.

^a *Phosphorsäure* (Graham's *metaphosphoric acid*) erzeugt sich beim Verbrennen des Phosphors in Sauerstoffgas, oder wenn gewöhnliche Phosphorsäure oder gewöhn-

liches doppelt-phosphorsaures *) Natron, oder überhaupt 1 Atom Phosphorsäure in Berührung mit nicht mehr als 1 Atom einer feuerbeständigen Basis geglüht wird. Beim Verbrennen des Phosphors in trockenem Sauerstoffgas wird zwar zunächst wasserfreie Phosphorsäure (P^{III}) gebildet; 1 Atom dieser wasserfreien Säure nimmt aber in Berührung mit Wasser zuerst immer nur 1 At. Wasser, und wenn sie in Wasser gelöst und dann sogleich mit einer Basis gesättigt wird, nur 1 At. Basis auf, wobei zu bemerken ist, dass ein Theil der P^{III} Phosphorsäure bei der Sättigung mit Basen schnell in P^{V} Phosphorsäure übergeht. Gewöhnliche P^{V} Phosphorsäure gibt beim Glühen ebenfalls P^{V} Phosphorsäure, weil sie entweder alles Wasser verliert oder nur 1 At. Wasser behält. Gewöhnliches doppelt-phosphorsaures Natron ($\text{P}^{\text{V}} + (\text{Na} + 2\text{H})$ mit Krystallwasser) verliert beim Glühen alles Wasser und wird $\text{P}^{\text{V}} + \text{Na}$; dieses Salz ist jetzt P^{V} phosphorsaures Natron. Schlägt man aus diesem Salz die Phosphorsäure durch ein Bleisalz nieder, so erhält man P^{V} phosphorsaures Bleioxyd, $\text{P}^{\text{V}} + \text{Pb}$, und wenn man aus dem Bleisalz die Säure durch Schwefelwasserstoff ausscheidet, so ist es P^{V} Phosphorsäure.

Die P^{V} Phosphorsäure ist durch folgende Eigenschaften ausgezeichnet. Sie bildet, wie schon angeführt wurde, bloß solche Salze, welche 1 Atom Basis auf 1 Atom Säure enthalten. Gewöhnliches doppelt-phosphorsaures Natron verwandelt sich, wie schon angeführt wurde, durch Glühen in (nicht krystallisirbares) P^{V} phosphorsaures (metaphosphorsau-

*) Unter *gewöhnlicher Phosphorsäure* verstehe ich hier immer die Säure mit 3 At. basischen Wassers, d. h. eine Säure, welche einige Zeit lang in wässriger Lösung sich befunden hatte, und unter *gewöhnlichen phosphorsauren Salzen* die Verbindungen dieser Säure mit Basen, welche, mithin 3 Atome irgend einer Basis enthalten.

res) Natron, $\overset{a}{P} + \overset{a}{Na}$. Uebergiesst man letzteres Salz mit kaus-
stischer Natronlauge und kocht es selbst damit, so erleidet
die Säure desselben nicht die geringste Veränderung, und
ungeachtet sie Gelegenheit hat, durch Aufnahme von zwei
weiteren Natron-Atomen in das schon erwähnte basische
° phosphorsaure Natron, $\overset{a}{P} + 3 \overset{a}{Na}$, überzugehen, so erfolgt
doch dieser Uebergang beim blossen Kochen nicht, sondern
nur erst dann, wenn man die Salzlösung mit der Natron-
lauge eindampft und den Rückstand *scharf* trocknet. —

^a Phosphorsaurer Baryt jedoch, der ein im Wasser unlösliches
Salz ist, wird, wenn er *sehr lange Zeit* mit Wasser gekocht
wird, im Wasser löslich und verwandelt sich dabei in doppelt-
° phosphorsauren Baryt, denn die Lösung fällt salpetersaures Sil-
beroxyd gelb. — Die ^a Phosphorsäure gibt mit salpetersaurem
Silberoxyd einen *weissen* Niederschlag, der aus 1 At. Sil-
beroxyd und 1 Atom Phosphorsäure besteht. *Sie fällt den*
in Wasser gelösten Eiweissstoff, eine Eigenschaft, welche
weder der ^b Phosphorsäure, noch der ° Phosphorsäure zu-
kommt. Sie fällt die Lösungen der Barytsalze und die mei-
sten Erd- und Metallsalze und bildet mit den Salzbasen häu-
fig nicht krystallisirbare, klebrige, terpenthinartige Salze.

Die ^a Phosphorsäure kann sowohl in ^b Phosphorsäure
als in ° Phosphorsäure verwandelt werden. In Berührung
mit Wasser erhält sie sich einige Zeit lang als ^a Phosphor-
säure, d. h. sie behält die Eigenschaft, Eiweiss zu fällen,
einige Zeit lang bei, geht aber allmählig in ° Phosphorsäure
über. Wird ein ^a phosphorsaures Salz z. B. ^a phosphorsaures
Natron mit einem Ueberschuss seiner Basis eingedampft und
scharf getrocknet oder geglüht, so geht die ^a Phosphorsäure
in ° Phosphorsäure über, und man erhält basisch ° phosphor-
saurer Natron.

^b Phosphorsäure (Clark's Pyrophosphorsäure). Wenn
eine wässerige Lösung der gewöhnlichen ° Phosphorsäure
abgedampft und der Rückstand einer bedeutend erhöhten

Temperatur ausgesetzt wird, so verwandelt sich die Säure in ^a Phosphorsäure. Erhitzt man schwächer, so zeigt es sich, dass in einer gewissen Periode ^b Phosphorsäure sich gebildet hat, indem, wenn man die Säure mit Natron sättigt, ^b phosphorsaures Natron neben ^c phosphorsauerm Natron krystallisirt. Durch das Erhitzen der ^c Phosphorsäure kann nemlich so viel Wasser ausgetrieben werden, dass eine Säure zurückbleibt, die nur noch 2 At. Wasser als Basis enthält, d. h. ^b Phosphorsäure ist. Am besten erhält man diese Säure, wenn man gewöhnliches phosphorsaures Natron (neutrales ^c phosphorsaures Natron) glüht. Das Salz verliert dann, ausser den 24 Wasseratomen, die schon bei mässiger Erwärmung fortgehen, auch noch das letzte, die Rolle einer Basis spielende Wasseratom, und ist in geglühtem Zustand $\overset{b}{P} + 2\overset{a}{Na}$, d. h. neutrales ^b phosphorsaures (pyrophosphorsaures) Natron. Die Verschiedenheiten dieses Salzes von dem neutralen ^c phosphorsaueren Natron sind bereits oben angegeben worden.

Schlägt man eine wässerige Lösung dieses ^b phosphorsaueren Natrons durch essigsaures Bleioxyd nieder, und zersetzt den Niederschlag (^b phosphorsaures Bleioxyd) durch Schwefelwasserstoff, so erhält man ^b Phosphorsäure, d. h. eine Verbindung von 1 At. Phosphorsäure mit 2 At. basischem Wasser in Wasser gelöst, und diese Säure behält eine Zeit lang in diesem Zustand ihre Eigenschaften bei, verliert sie aber allmählig, indem sie, durch Aufnahme von einem dritten basischen Wasseratom, in ^c Phosphorsäure übergeht.

Es ist oben angeführt worden, dass ^b phosphorsaures Natron durch Kochen mit Natronlauge nicht in ^c phosphorsaures Natron verwandelt werden kann; setzt man dagegen zu ^b phosphorsauerm Natron eine Säure, z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure, kocht die Flüssigkeit, und sättigt sie dann wieder mit Natron, so krystallisirt ^c phosphorsaures Natron aus der Flüssigkeit heraus; durch die

zugesetzte Säure wird nemlich die ^b Phosphorsäure in Freiheit gesetzt und in Berührung mit kochendem Wasser schnell in ^a Phosphorsäure verwandelt.

Die ^b Phosphorsäure ist wesentlich dadurch ausgezeichnet, dass sie in den Salzen, welche sie bildet, immer mit 2 At. Basis verbunden ist, wobei entweder beide Atome eine fixe Basis sind, oder das eine derselben Wasser ist. Sie gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen *weissen*, erdigen Niederschlag, der aber nicht, wie der von ^a Phosphorsäure gebildete, in der Wärme zusammenklebt, auch, wie bereits angeführt wurde, eine andere Zusammensetzung hat. Sie fällt weder Barytsalze noch Eiweiss *), und lässt sich dadurch sehr leicht von der ^a Phosphorsäure unterscheiden. Sie ist noch ferner, wie Stromeyer gezeigt hat, dadurch ausgezeichnet, dass neutrales ^b phosphorsaures Natron mit mehreren unlöslichen ^b phosphorsauren Salzen lösliche Doppelsalze bildet, wesswegen auch die Niederschläge, die dieses Salz in verschiedenen Erd- und Metallsalzen hervorbringt, sich wieder lösen, wenn man einen grossen Ueberschuss des Salzes zusetzt.

^a Phosphorsäure (*gewöhnliche Phosphorsäure*) erzeugt sich, wenn Phosphor bei Gegenwart von Wasser zu Phosphorsäure oxydirt wird, oder wenn ^a Phosphorsäure oder ^b Phosphorsäure mehr oder weniger lange Zeit mit Wasser in Berührung sich befinden. Wird eine wässerige Lösung von ^b Phosphorsäure gekocht, so verwandelt sich die Säure in

*) Gay-Lussac gibt an, dass Phosphorsäure, welche auf die Weise erhalten wird, dass man calcinirtes phosphorsaures Natron durch essigsaures Bleioxyd niederschlägt, und den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, den Eiweissstoff fälle. — Wahrscheinlich enthielt das phosphorsaure Salz etwas überschüssige Phosphorsäure, welche zur Bildung von etwas ^a Phosphorsäure Veranlassung geben musste.

wenigen Augenblicken in ^c Phosphorsäure; bei der gewöhnlichen Temperatur geht diese Umwandlung langsam, erst nach einigen Tagen vollständig, vor sich. Auch die in Salzen z. B. in phosphorsaurem Natron enthaltene ^a Phosphorsäure und ^b Phosphorsäure lässt sich in ^c Phosphorsäure dadurch umwandeln, dass man das Salz mit einem Ueberschuss von Basis glüht. Wird aus dem geglühten Salz die Säure ausgeschieden, so ist sie schon im Moment ihres Freiwerdens ^c Phosphorsäure.

Der wesentliche Charakter der ^c Phosphorsäure ist der, dass sie mit 3 Atomen Basis sich verbindet, wobei entweder alle 3 Atome Wasseratome oder Atome einer fixen Basis, oder theils Wasseratome, theils Atome einer fixen Basis seyn können. Sie selbst sowohl, als ihre Verbindungen mit Basen bringen in wässrigem salpetersaurem Silberoxyd einen *gelben*, aus 3 At. Silberoxyd und 1 Atom Phosphorsäure bestehenden Niederschlag hervor. Die ^c Phosphorsäure fällt, wie die ^b Phosphorsäure, weder Eiweiss noch Barytsalze. Durch stärkeres Erhitzen wird sie zuerst in ^b Phosphorsäure, dann in ^a Phosphorsäure verwandelt.

Man könnte behaupten, dass Alles, was bisher von den verschiedenen Verhältnissen der Phosphorsäure und der phosphorsauren Salze angeführt wurde, nicht hierher gehöre, sofern sich alle diese Verschiedenheiten erklären lassen, ohne dass man nöthig hätte, zu der Voraussetzung sogenannter isomerer Zustände seine Zuflucht zu nehmen, d. h. (um atomistisch zu sprechen) ohne dass man nöthig hätte anzunehmen, dass z. B. die gegenseitige Lage der Sauerstoff- und Phosphor-Atome in den verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure eine verschiedene sey. In der That lassen sich alle diese Verschiedenheiten in der Voraussetzung (die wir auch seither stillschweigend gemacht

haben) erklären, dass die Phosphorsäure immer eine und dieselbe Substanz sey, die aber nur unter ganz bestimmten Umständen sich entweder mit einem, oder mit 2, oder mit 3 At. Basis verbinde, und dann diese bestimmte Anzahl von Atomen gegen eine gleich grosse Anzahl von Atomen einer andern Basis austauschen könne, dagegen nur unter ganz bestimmten Umständen, entweder noch weitere Atome Basis aufnehmen (wenn sie nemlich weniger als 3 Atome mit sich verbunden hatte), oder ein oder zwei Atome Basis abgeben könne (wenn sie sich nemlich mit 2 oder 3 Atomen Basis verbunden hatte). In der That scheint die Ursache dieser Verschiedenheiten nicht auf einer Verschiedenheit in der Beschaffenheit der Phosphorsäure als solcher, sondern auf der verschiedenen Menge von Basis-Atomen zu beruhen, mit welcher sich die Phosphorsäure verbindet, und das Auffallende, was diese Verhältnisse auf den ersten Blick an sich zu haben scheinen, verschwindet wenigstens einem grossen Theil nach, wenn man zugleich die Verschiedenheit hinsichtlich der Natur des Körpers, der die Rolle der Basis übernimmt — ob nemlich die Basis eine schwache, durch Hitze verflüchtigbare, wie das Wasser, oder eine starke, durch Hitze nicht verflüchtigbare, wie Natron, Kali u. s. f. ist — ins Auge fasst.

Wir können jetzt, nachdem wir uns mit den einzelnen Verhältnissen bekannt gemacht haben, den Zusammenhang aller leicht übersehen.

Gehen wir von der ganz wasserfreien Phosphorsäure aus, welche durch Verbrennen von Phosphor in trockenem Sauerstoffgas erhalten wird. Diese Säure hat noch keinen bestimmten Charakter angenommen, sie ist weder ^o Phosphorsäure, noch ^b Phosphorsäure, noch ^a Phosphorsäure; man führt sie aber gewöhnlich als ^a Phosphorsäure auf, weil sie in Berührung mit Wasser zunächst durch Aufnahme von 1 At. Wasser in ^a Phosphorsäure sich verwandelt, und mit

einer Basis z. B. Natron verbunden, auch wenn diese im Ueberschuss zugesetzt wird, ^a phosphorsaures Natron, d. h. eine Verbindung von 1 Atom Phosphorsäure mit 1 At. Natron bildet, wovon die Ursache die zu seyn scheint, dass sie wiederum zuerst mit einem Atom von dem Wasser, worin das Natron gelöst ist, sich verbindet, und dieses gegen 1 At. Natron austauscht. Es ist nun allerdings eine auffallende Erscheinung, dass dieses Salz, selbst beim Kochen mit überschüssigem Natron, nicht eine grössere Menge Natron mit sich zu verbinden vermag, ungeachtet es doch ein phosphorsaures Natron gibt, welches auf ein Doppelatom Phosphorsäure 2, und ein anderes, welches 3 Atome Natron enthält. Bei der gewöhnlichen Temperatur ist die ^a Phosphorsäure nur dann fähig, in ^b und ^c Phosphorsäure überzugehen, wenn sie mit Wasser in Berührung ist, nicht aber, wenn sie mit einer fixen Basis verbunden ist; das heisst: die Phosphorsäure, welche mit 1 At. Wasser verbunden ist, vermag in Berührung mit Wasser, bei der gewöhnlichen Temperatur, noch ein zweites und drittes Wasseratom mit sich zu verbinden, nicht aber, wenn sie mit 1 At. einer fixen Basis verbunden ist; vielmehr vermag sie bei der gewöhnlichen oder bei wenig erhöhter Temperatur bloss dann mit 1, 2, oder 3 At. einer fixen Basis sich zu verbinden, wenn sie mit einer gleich grossen Anzahl von Wasseratomen zuvor verbunden worden war, so dass ihre Verbindung mit der fixen Basis durch einen Austausch aller oder einiger Wasseratome gegen eine gleich grosse Anzahl von Atomen der fixen Basis erfolgt. — Wird aber Phosphorsäure, die nur 1 At. Wasser enthält, mit 2, oder mit 3 oder mit mehr als 3 Atomen einer fixen Basis (Natron) stärker, bis zum Glühen erhitzt, so wird die ^a Phosphorsäure im ersten Fall in ^b Phosphorsäure, in den beiden letzteren Fällen in ^c Phosphorsäure verwandelt, d. h. es entstehen Verbindungen von 1 Atom Phosphorsäure, im ersten Fall mit 2 Atomen Natron (neu-

(neutrales ^b phosphorsaures oder pyrophosphorsaures Natron), im letzteren mit 3 At. Natron (basisches ^c phosphorsaures Natron).

Wenn die mit mehr als einem Atom Wasser verbundene Phosphorsäure mit einer fixen Basis (Natron) bei der gewöhnlichen oder bei wenig erhöhter Temperatur in Berührung kommt, so tauscht sie entweder ihre sämtlichen Wasseratome gegen eine gleich grosse Anzahl von Atomen der fixen Basis aus, oder sie behält ein oder zwei Atome Wasser, welche fortfahren, die Rolle einer Basis zu spielen, mit sich verbunden, und tauscht nur die noch übrigen gegen eine gleich grosse Anzahl von Atomen der fixen Basis aus. Hieraus lassen sich nun mehrere Erscheinungen, die an den ersten Blick befremden, leicht begreifen und man wird zugleich in den Stand gesetzt, sich über die Bezeichnung der verschiedenen Sättigungszustände der phosphorsauren Salze zu verständigen, welche Bezeichnung, je nach den verschiedenen Rücksichten, die man dabei beachtet, oder nicht beachtet, sehr verschieden ausfällt und dadurch so leicht zu Verwirrungen Veranlassung gibt.

Wird Phosphorsäure, die 3 At. Wasser als Basis enthält (^c Phosphorsäure) mit kohlensaurem Natron gesättigt, so dass ein kleiner Ueberschuss von kohlensaurem Natron in der Flüssigkeit sich befindet, so krystallisirt gewöhnliches phosphorsaures Natron, welches auf 1 At. Phosphorsäure 2 At. Natron und 1 At. Wasser als Basis enthält. Durch Glühhitze wird dieses Wasseratom verjagt und man erhält daher ein Salz, welches auf 1 Atom Phosphorsäure wiederum 2 At. Natron enthält, welches aber das verlorene Wasseratom beim Wiederauflösen in Wasser und Krystallisiren nicht wieder aufnimmt. Sofern man nun alle phosphorsauren Salze, in welchen der Sauerstoff der Säure zu dem Sauerstoff der eigentlichen (fixeren) Basis sich wie 5:2 verhält, *neutrale* Salze zu nennen übereingekommen ist, und sofern man

bei der Bezeichnung des Sättigungszustandes dieser Salze auf das die Rolle einer Basis spielende Wasser gar keine Rücksicht nehmen will, bekommt das gewöhnliche phosphorsaure Natron, ungeachtet es, neben den 2 Natronatomen, 1 Atom Wasser als Basis enthält, ebenso die Benennung „neutrales Salz“, wie das zuletzt genannte (pyrophosphorsaure) Salz, welches kein Wasser als Basis enthält; beide Salze sind aber, wie wir gesehen haben, sehr wesentlich von einander verschieden, indem ersteres eigentlich basischer ist als letzteres, sofern z. B. aus salpetersaurem Silberoxyd ersteres eine Verbindung von 1 Atom Phosphorsäure mit 3 Atomen, letzteres mit 2 At. Silberoxyd niederschlägt.

Wird Phosphorsäure, welche 3 At. Wasser als Basis enthält, mit überschüssiger Natronlauge gekocht, so erhält man ein phosphorsaures Salz, welches auf 1 Atom Säure 3 At. Natron, aber kein Wasser als Basis, enthält. Dieses Salz nennt man *basisch phosphorsaures Natron*, sofern man, wie schon erwähnt, bei der Benennung des Sättigungszustandes dieser Salze bloß auf die Menge der *fixen*, stärkeren Basis Rücksicht nimmt. In seinen Reactionen auf andere Salze verhält es sich übrigens wie das gewöhnliche neutrale phosphorsaure Natron, das statt des fehlenden dritten Atoms Natron ein Atom Wasser als Basis enthält; es schlägt namentlich, wie dieses letztere, aus salpetersaurem Silberoxyd eine Verbindung von 1 Atom Phosphorsäure mit 3 At. Silberoxyd nieder, weil sich seine 3 Atome Natron, gerade wie die 2 Atome Natron nebst dem 1 At. Wasser des gewöhnlichen Salzes, gegen 3 Atome Silberoxyd austauschen. Es kann daher auch nicht mehr befremden, dass dieses Salz durch Glühen nicht die Eigenschaften erhält, welche das gewöhnliche Salz durch Glühen erhält, d. h. dass es nicht in pyrophosphorsaures Natron verwandelt wird, denn es kann dabei keines von seinen drei (fixen) Natronatomen

aus der Verbindung ausgeschieden werden, und das wieder im Wasser gelöste Salz schlägt, wie zuvor, 3 At. Silberoxyd aus Silbersalzen nieder, während das gewöhnliche phosphorsaure Natron sein drittes Atom Basis — das flüchtige Wasser — beim Glühen verliert, und beim Wiederauflösen in Wasser nicht wieder aufzunehmen vermag.

Wird zu gewöhnlichem neutralem phosphorsaurem Natron, welches 2 Atome Natron und 1 At. Wasser als Basis enthält, noch einmal so viel Phosphorsäure hinzugefügt, als das Salz schon enthält, und die Auflösung zur Krystallisation abgedampft, so erhält man ein Salz, welches auf 1 Atom Phosphorsäure 1 At. Natron und 2 At. Wasser (oder auf 2 Atome Phosphorsäure 2 At. Natron und 4 At. basisches Wasser) als Basis enthält, sofern das krystallisirte Salz, welches auf 1 Atom Phosphorsäure 1 At. Natron und 4 Atome Wasser enthält, beim Erhitzen bis auf 100° die Hälfte seines Wassergehalts, d. h. 2 Atome verliert (die es beim Wiederauflösen in Wasser und Krystallisiren als eigentliches Krystallwasser wieder aufnimmt), zum Austreiben der andern Hälfte aber (die daher die Rolle der Basis spielt) eine höhere Temperatur erfordert wird. Dieses Salz pflegt man *doppeltphosphorsaures* Natron (saures phosphorsaures Natron) zu nennen, sofern es auf ein Atom Phosphorsäure nur 1 At. Natron) zu nennen, sofern es auf 4 Atom Phosphorsäure nur 1 At. Natron enthält; seine Zusammensetzung ist aber im Grunde der des basischen sowohl als des gewöhnlichen neutralen phosphorsauren Natrons ganz analog, sofern es, wie diese beiden Salze, auf 1 Atom Säure 3 At. Basis enthält, nur dass von diesen 3 Atomen, 2 Wasser sind und bloß eines Natron ist, während alle 3 Atome Basis bei dem basischen phosphorsauren Salz Natron sind, und von den 3 Atomen Basis des gewöhnlichen neutralen phosphorsauren Natrons zwei Natron und nur eines Wasser ist. In seinen Reactionen gegen andere Salze, z. B. gegen salpetersaures

Silberoxyd verhält sich daher dieses sogenannte saure phosphorsaure Natron wie das basische und das neutrale, es schlägt nemlich, wie diese, eine Verbindung von 1 Atom Phosphorsäure mit 3 Atomen Silberoxyd nieder, indem es seine drei Atome Basis (2 At. Wasser und 1 At. Natron) gegen 3 At. Silberoxyd austauscht.

Wird nun aber das krystallisirte saure phosphorsaure Natron stärker erhitzt, so wird (nach der gewöhnlichen Vorstellung) die ^c Phosphorsäure, welche es enthält, zuerst in ^b Phosphorsäure, nachher in ^a Phosphorsäure verwandelt. Die beiden Wasseratome nemlich, die in dem sauren Salz als Basis enthalten sind, können durch *höhere* Temperatur verjagt werden. Erhitzt man das Salz bis auf 190° bis 206°, so wird *nur eines* von den beiden basischen Wasseratomen ausgetrieben, und es bleibt daher eine Verbindung von 1 Atom Phosphorsäure mit 1 At. Natron und 1 At. Wasser als Basis zurück. Wird dieses Salz in Wasser gelöst, so nimmt es das durch Hitze ausgetriebene basische Wasseratom nicht mehr auf und enthält daher auf 1 Atom Phosphorsäure nur 2 At. Basis, nemlich 1 At. Natron und 1 At. Wasser. Dieses Salz enthält mithin, nach der gewöhnlichen Vorstellung, diejenige Modification der Phosphorsäure, welche man ^b Phosphorsäure genannt hat, denn die Säure desselben tauscht die 2 Atome Basis, mit welchen sie verbunden ist, gegen 2 Atome einer andern Basis aus, und bildet z. B. in salpetersaurem Silberoxyd einen *weissen*, aus 1 Atom Phosphorsäure und 2 Atomen Silberoxyd bestehenden Niederschlag, gerade wie das *neutrale* phosphorsaure Natron, welches auf 1 Atom Säure 2 Atome Natron aber kein Wasser als Basis enthält. Sofern man nun aber auch hier wieder, bei der Bezeichnung des Sättigungszustandes, bloß auf die *stärkere* Basis, das Natron, nicht aber auf das basische Wasser Rücksicht nimmt, wird das Salz, von dem hier die Rede ist, ein saures Salz, und zwar

doppelt ^b phosphorsaures Natron genannt. Wird die Auflösung dieses Salzes mit kohlensaurem Natron vermischt, so tauscht sich das basische Wasseratom gegen 1 At. Natron aus, das Salz verwandelt sich daher in *neutrales* ^b phosphorsaures Natron, welches aus 1 Atom Säure und 2 At. Natron besteht.

Dieses doppelt ^b phosphorsaure Natron tritt in einer merkwürdigen Modification auf. Wird nemlich das Salz über $+ 206^{\circ}$, aber nicht über $+ 245^{\circ}$ erhitzt, so wird ein Theil desselben in die nachher anzuführende Verbindung zersetzt, indem nemlich allmählig ein Theil des Salzes auch sein letztes basisches Wasseratom verliert, so dass man ein Gemenge von zweierlei Salzen erhält, in variirenden Verhältnissen, je nachdem die Hitze längere oder kürzere Zeit eingewirkt hat, nemlich von doppelt ^b phosphorsaurem Natron (das sein basisches Wasseratom noch nicht verloren hat) und von einem Salz, welches aus einem Atom Säure und 1 At. Natron (ohne basisches Wasser) besteht. Wird nun dieses Gemenge mit Wasser übergossen, so bleibt letzteres Salz ungelöst, denn es befindet sich, wenn es bei diesem Grad der Temperatur entstanden ist, in einem in Wasser gänzlich unlöslichen Zustand. Das unzersetzt gebliebene doppelt ^b phosphorsaure Natron aber löst sich im Wasser auf, *reagirt jetzt aber durchaus nicht mehr sauer auf Pflanzenfarben*, während doch sowohl doppelt ^c phosphorsaures Natron, als das vorhin erwähnte, durch Erhitzen des doppelt ^c phosphorsauren Natrons *blos bis auf höchstens $+ 206^{\circ}$ gebildete doppelt ^b phosphorsaure Natron sauer reagiren*. Dass aber die Zusammensetzung dieses nicht sauer reagirenden Salzes von der des gewöhnlichen doppelt ^b phosphorsauren Salzes nicht verschieden seyn könne, ergibt sich daraus, dass beide in wässrigem salpetersaurem Silberoxyd den gleichen Niederschlag hervorbringen, und dass das Salz, welches ungelöst zurückbleibt, die Phosphorsäure und das Natron in demselben Verhältniss enthält, wie das doppelt ^b phosphorsaure

Natron, nemlich aus 1 Atom Säure und 1 At. Natron besteht.

Wird endlich das krystallisirte doppelt ^c phosphorsaure Natron noch stärker erhitzt, so verliert es seine *beiden* basischen Wasseratome und es bleibt eine Verbindung von 1 Atom Phosphorsäure mit 1 At. Natron, ohne basisches Wasser, ^a *phosphorsaures Natron* (Graham's *metaphosphorsaures Natron*) zurück. Auch dieses Salz kommt in zweierlei Modificationen, nemlich in einer löslichen und in einer unlöslichen vor. Die *unlösliche* Modification wird gebildet, wenn das doppelt-^c phosphorsaure Natron so stark erhitzt wird, dass es der Glühhitze nahe kommt, ohne aber wirklich zu glühen. Das so erhaltene Salz scheint im Wasser ganz unlöslich zu seyn und der kleine Theil, der sich bei längerer Digestion in heissem Wasser löst, in doppelt ^b phosphorsaures Natron überzugehen. — Möglich ist es auch, dass in den Fällen, wo siedendes Wasser einige Einwirkung zeigt und einen Theil des Salzes löst, die Hitze (welche mit Vorsicht gesteigert werden muss, damit nicht die lösliche Modification gebildet werde), nur nicht hinreichend stark gewesen war, dass mithin dem Salz noch etwas doppelt ^b phosphorsaures Natron blos beigemengt war; wenigstens wird doppelt phosphorsaures Kali, welches in der Hitze ebenfalls seine basischen Wasseratome verliert und unlöslich wird, ohne, wie das Natronsalz, bei Einwirkung einer noch stärkeren Hitze wieder löslich zu werden, folglich um in diesen unlöslichen Zustand versetzt zu werden, der stärksten Hitze ausgesetzt werden darf, von siedendem Wasser nicht im mindesten gelöst. — Die *lösliche* Modification erhält man, wenn das saure Salz bis zum dunklen Rothglühen erhitzt wird, wobei es in Fluss kommt und beim Erkalten ein durchsichtiges Glas darstellt, das nicht nur im Wasser sehr löslich ist, sondern sogar in einer feuchten Atmosphäre zerfließt. Die wässrige Lösung dieses Salzes reagirt, verglichen mit der des gewöhnlichen doppelt ^c phosphorsauren Natrons und des doppelt

^b phosphorsauren Natrons sehr schwach sauer, und auch diese schwache Reaction scheint nur zufällig zu seyn, denn sie geht in eine deutlich alkalische über, wenn man zu 100 Theilen des Salzes nur 4.3 Th. wasserfreies kohlen-saures Natron zusetzt. Das Salz zeigt die Reactionen, wie sie der ^a Phosphorsäure zukommen, bildet in salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, aus 1 Atom Phosphorsäure und 1 At. Silberoxyd bestehenden Niederschlag, der bei 100° zu einer weichen Masse zusammenbackt u. s. f. Durch Kochen mit Wasser erleidet das Salz keine Veränderung; selbst wenn es mit kaustischem Natron gekocht wird, entsteht kein Salz von einer andern Sättigungsstufe, denn es fährt fort, in andern Salzen Niederschläge zu erzeugen, die nur 1 Atom Basis enthalten. Wird die Lösung des Salzes abgedampft, so bleibt ein klebriger, terpenthinartiger Rückstand, der zuletzt zu einer durchsichtigen, gummiartigen Masse eintrocknet, welche 1 At. Wasser als Basis zurückzuhalten scheint vermöge eines Uebergangs in doppelt ^b phosphorsaures (pyrophosphorsaures) Natron. Wird das trockene Salz eine Zeit lang bis auf 204° erhitzt, so verwandelt es sich, wenigstens theilweise, wieder in die unlösliche Modification.

Es lässt sich jetzt leicht übersehen, wie aus dem gewöhnlichen neutralen ^c phosphorsauren Natron, welches 1 Atom Phosphorsäure, 2 At. Natron und 1 At. Wasser (als Basis) enthält, alle übrigen Salze nebst deren Modificationen hervorgehen.

1) Wird neutrales ^c phosphorsaures Natron mit Natronlauge gekocht, so tauscht sich sein basisches Wasseratom gegen 1 At. Natron aus und man erhält eine Verbindung von 1 At. Phosphorsäure mit 3 At. Natron, *basisch* ^c phosphorsaures Natron.

2) Wird zu neutralem ^c phosphorsaurem Natron so viel Phosphorsäure hinzugefügt, als das Salz bereits enthält, so

addirt sich diese Phosphorsäure mit den 3 Atomen Wasser, welche sie als Basis enthält, zu dem Salz, und man erhält mithin eine Verbindung von 2 At. Phosphorsäure mit 4 At. Wasser und 2 At. Natron, oder also eine Verbindung von 1 At. Phosphorsäure mit 2 At. Wasser und 1 At. Natron, *doppelt* ^c *phosphorsaures Natron*.

3) Wird neutrales ^c phosphorsaures Natron geglüht, so verliert es sein basisches Wasseratom, und man erhält daher eine Verbindung von 1 At. Phosphorsäure mit 2 At. Natron, die beim Wiederauflösen in Wasser das verlorene basische Wasseratom nicht wieder aufzunehmen vermag — *neutrales* ^b *phosphorsaures Natron*, *Clark's pyrophosphorsaures Natron*.

Aus dem *doppelt* ^c phosphorsaurigen Natron, welches 1 At. Säure, 2 At. Wasser und 1 At. Natron enthält, gehen dann ferner folgende Salze hervor:

1) Wird das Salz bis $+190^{\circ}$ — 206° erhitzt, so verliert es bloß das eine seiner basischen Wasseratome, man erhält daher eine Verbindung von 1 At. Säure mit 1 At. basischem Wasser und 1 At. Natron, welche beim Wiederauflösen in Wasser das verlorene basische Wasseratom nicht wieder aufzunehmen vermag — *doppelt* ^b *phosphorsaures Natron*, *Clark's doppelt pyrophosphorsaures Natron*.

2) Wird das *doppelt* ^c phosphorsaure Natron über $+206^{\circ}$, aber nicht über $+245^{\circ}$ erhitzt, so wird aus einem Theil des zuerst gebildeten *doppelt* ^b phosphorsaurigen Natrons das basische Wasseratom ausgetrieben, und man erhält ein Gemeng von einem Salz, das aus 1 At. Phosphorsäure und 1 At. Natron (ohne basisches Wasser) besteht — ^a *phosphorsaures Natron*, *Graham's metaphosphorsaures Natron* — und einem andern Salz, welches nichts anderes ist, als *doppelt* ^b phosphorsaures Natron, jedoch *mit der besonderen Modification*, dass seine wässerige Lösung nicht mehr sauer reagirt.

3) Wird *doppelt* ^c phosphorsaures Natron bis nahe zum

Glühen erhitzt; so verliert er seine beiden basischen Wassermoleküle, und es bleibt die schon erwähnte Verbindung von 1 At. Säure mit 1 Atom Natron (metaphosphorsaures Natron) in ihrer im Wasser unlöslichen Modification zurück.

4) Wird endlich das Salz geglüht, so wird dieselbe Verbindung in ihrer im Wasser löslichen Modification gebildet.

Aus Allem, was über die verschiedenen Zustände der Phosphorsäure und ihrer Salze angeführt wurde, ergibt sich, dass wenigstens die meisten derselben nicht eigentlich zu der Kategorie der sogenannten *isomeren* Verhältnisse zu gehören scheinen. Man sagt von einem Körper nur dann, dass er eine isomere Modification eines andern sey, oder umgekehrt, wenn beide bei gleicher procentischer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften besitzen. Die meisten phosphorsauren Salze aber, welche verschiedene Eigenschaften besitzen, sind in der That auch verschieden zusammengesetzt, sofern sie entweder gar kein basisches Wasser, oder eine verschieden grosse Menge basisches Wasser enthalten; ja es ist, wie aus dem Vorhergehenden erhellt, höchst wahrscheinlich, dass die Verschiedenheiten, welche die Phosphorsäure selbst zeigt, blos auf der verschiedenen Menge des innig gebundenen Wassers beruhen. Man darf auch nicht ausser Acht lassen, dass in der Regel die Verschiedenheiten in den Eigenschaften der Phosphorsäure und ihrer Salze durch die *Hitze an sich* nicht hervorgerufen werden, sondern blos, sofern durch die Hitze eine Veränderung in der Zusammensetzung bewirkt werden kann und wirklich bewirkt wird, sofern namentlich basisches Wasser ausgetrieben werden kann und ausgetrieben wird. So wird zwar das gewöhnliche neutrale ^c phosphorsaure Natron durch Einwirkung einer höheren Temperatur wesentlich verändert und in neutrales ^b phosphorsaures Natron verwandelt, sofern

sein basisches Wasseratom ausgetrieben wird; das basische ^cphosphorsaure Natron dagegen erleidet dadurch keine Veränderung, weil keines seiner (fixen) Natron-Atome durch Hitze ausgetrieben werden kann. Auffallend ist es allerdings, dass die Phosphorsäure, wenn sie mit einer gewissen Menge von Basis, z. B. mit 2 At. Natron, bereits verbunden ist, nur dann noch ein weiteres Atom Natron bei der gewöhnlichen Temperatur oder in der Siedhitze aufzunehmen vermag, wenn zugleich 1 basisches Wasseratom in der Verbindung sich befindet, das sich dann gegen 1 Natron-Atom austauscht, dass sie aber, wenn kein basisches Wasseratom in der Verbindung enthalten ist, dieses weitere Natron-Atom nur in höherer Temperatur mit sich zu verbinden vermag, so dass z. B. neutrales ^cphosphorsaures Natron, nicht aber neutrales ^bphosphorsaures Natron durch Kochen mit Natronlauge in basisches ^cphosphorsaures Natron verwandelt wird, neutrales ^bphosphorsaures Natron aber erst bei stärkerem Erhitzen mit Natron in dieses Salz übergeht.

Wirklich isomere Verbindungen aber sind das metaphosphorsaure Natron in seiner löslichen und unlöslichen Modification, ferner das doppelt ^bphosphorsaure Natron, sofern es in einer Modification sauer reagirt, in einer andern aber nicht sauer reagirt, so wie das doppelt ^cphosphorsaure Natron, sofern es, wie Mitscherlich schon vor längerer Zeit gezeigt hat, bei völlig gleicher Zusammensetzung, namentlich auch hinsichtlich des Gehalts an Krystallwasser, in zweierlei, nicht auf einander reducibaren Formen zu krystallisiren vermag.

Was endlich die Bezeichnung der verschiedenen Sättigungszustände der phosphorsauren Salze betrifft, so wird diese nach den verschiedenen Ansichten eine verschiedene, und es könnte daher dadurch leicht Verwirrung entstehen.

Nimmt man wirklich 3 verschiedene Modificationen von Phosphorsäure an, deren Verschiedenheit in irgend einer physischen Ursache, wie namentlich, nach der atomistischen Hypothese, in einer verschiedenen gegenseitigen Lage der Phosphor- und Sauerstoff-Atome begründet wäre, so ist ferner anzunehmen, dass jede dieser verschiedenen Säuren, vermöge ihrer besonderen Natur, nur mit einer bestimmten Anzahl von Atomen Basis, die eine mit einem, die zweite mit zwei, die dritte mit drei Atomen Basis sich verbinden könne. In dieser Ansicht würde es dann eigentlich gar keine verschiedene Sättigungsgrade bei den Salzen geben, welche die drei verschiedenen Phosphorsäuren bilden, denn auf 1 At. Säure enthalten alle ^a phosphorsauren Salze 1, alle ^b phosphorsauren Salze 2, alle ^c phosphorsauren Salze 3 At. Basis. Es könnte dann also überhaupt von keinen basischen, neutralen oder sauren Salzen die Rede seyn, sofern man, was ganz consequent wäre, das basische Wasser wirklich auch als Basis gelten liesse. Alle diese Salze könnten dann ganz einfach so bezeichnet werden, dass man die besondere Modification der Säure etwa durch die Buchstaben a, b, c bezeichnete, ausserdem aber noch die Anzahl der Atome entweder der fixen Basis oder des Wassers angeben würde, womit dann zugleich die Anzahl der Atome der andern Basis angegeben seyn würde. Das gewöhnlich sogenannte basische ^c phosphorsaure Natron z. B. würde ^c phosphorsaures Natron mit 3 At. Natron, das neutrale ^c phosphorsaure Natron: ^c phosphorsaures Natron mit 2 At. Natron, das saure ^c phosphorsaure Natron: ^c phosphorsaures Natron mit 1 At. Natron seyn; es wäre überflüssig, noch besonders anzugeben, dass das zuerst genannte Salz kein Atom basisches Wasser, das zweite 1 Atom, das dritte 2 Atome basisches Wasser enthalte, indem sich dieses von selbst verstehen würde, da die ^c Phosphorsäure immer mit 3 Atomen Basis sich verbindet u. s. f. —

Will man aber bei der Bezeichnung des Sättigungszustandes dieser Salze bloß die Atome der fixen Basis, die basischen Wasseratome aber gar nicht berücksichtigen, so gibt es dann allerdings neutrale, basische und saure Salze, und man ist übereingekommen, diejenigen Salze neutral zu nennen, in welchen die Sauerstoffmenge der Säure zu der Sauerstoffmenge der fixen Basis sich wie 5 : 2 verhält, welche also 1 Atom (Doppelatom) Phosphorsäure auf 2 At. fixer Basis enthalten (sofern wenigstens in den meisten Basen 1 At. Sauerstoff vorausgesetzt wird); dann wird ^c phosphorsaures Natron mit 3 At. Natron: *basisch* ^c phosphorsaures Natron, ^c phosphorsaures Natron mit 1 At. Natron: *doppelt-*^c *phosphorsaures Natron*, ^c phosphorsaures Natron mit 2 At. Natron: *neutrales* ^c *phosphorsaures Natron*, ebenso ^b phosphorsaures Natron mit 2 At. Natron (folglich ohne basisches Wasser) *neutrales* ^b *phosphorsaures Natron* u. s. f. Consequenterweise müsste dann das ^a phosphorsaure Natron mit 1 At. Natron (metaphosphorsaures Natron) *doppelt* ^a *phosphorsaures Natron* genannt werden. Berzelius nennt nun aber letzteres Salz *neutrales* ^a *phosphorsaures Natron*, sofern allerdings die Benennung „doppelt ^a phosphorsaures Natron“ voraussetzen würde, dass auch ein *neutrales* ^a *phosphorsaures Natron* möglich sey, was doch nicht der Fall ist, da die ^a Phosphorsäure mit nicht weniger als 1 Atom einer Basis sich verbinden kann. — Es würde vielleicht am besten seyn, bei der Benennung aller ^a phosphorsäuren Salze jedes Wort, das einen besondern Sättigungszustand andeutet, also auch das Wort *neutral* wegzulassen, sofern alle ^a phosphorsäuren Salze auf 1 At. Säure nur 1 At. Basis enthalten, wenn nicht allerdings die Existenz von Verbindungen der ^a Phosphorsäure selbst, mit ^a phosphorsäuren Salzen, also z. B. die Existenz einer Verbindung von 1 At. ^a Phosphorsäure (welches aus 1 At. Phosphorsäure und 1 At. Wasser besteht) mit 1 At. ^a phosphorsäurem Natron als möglich gedacht werden müsste. Eine solche Verbindung würde aus 2 At. Phosphorsäure, 1 At. Natron und 1 At.

Wasser bestehen, folglich den ^a phosphorsauren Salzen analog zusammengesetzt seyn; man würde sie aber, sofern das basische Wasser bei der Benennung unberücksichtigt bliebe, *doppelt* ^a phosphorsaures Natron nennen (sofern das metaphosphorsaure Natron als neutrales Salz betrachtet wird), ungeachtet sie mehr den Charakter eines Doppelsalzes haben würde, bestehend aus 1 At. ^a phosphorsaurem Natron und 1 At. ^a phosphorsaurem Wasser.

Bei der *Arseniksäure* und den *arseniksauren Salzen* hat man keine solche Verhältnisse wie bei der Phosphorsäure und den phosphorsauren Salzen beobachtet, ungeachtet zwischen diesen beiderlei Säuren und ihren Salzen eine so merkwürdige Analogie hinsichtlich der Zusammensetzung besteht. Dieses scheint damit zusammenzuhängen, dass die Arseniksäure eine schwächere Verwandtschaft zum Wasser zeigt, als die Phosphorsäure, und sich durch Hitze leicht wasserfrei machen lässt, was bei der Phosphorsäure nicht der Fall ist. Hünefeld gibt übrigens an, dass eine Auflösung von frischgeglühter Arseniksäure in Wasser das Eiweiss fälle, dass dagegen diese Säure, wenn sie längere Zeit in wässriger Lösung sich befunden hat, so gut wie keinen Niederschlag hervorbringe.

Die geschmolzene, glasartige *arsenige Säure* wird allmählig undurchsichtig, und die wahrscheinlichste Erklärung dieser Erscheinung ist die, dass hier, wie bei dem Schwefel, der Krystall von der einen Form in ein Aggregat vieler Krystallindividuen der anderen Form umgewandelt wird. Wöhler hat auch wirklich nachgewiesen, dass die arsenige Säure in zwei wesentlich von einander verschiedenen Formen krystallisiren kann, eine Verschiedenheit, die bei dieser Säure um so auffallender hervortritt, da ihre gewöhnliche Form dem regulären System angehört.

Die *Kieselsäure* zeigt nicht blos in ihren chemischen Verhältnissen, sondern, in geringerem Grade, selbst hin-

sichtlich ihrer Form, isomere Verhältnisse, sofern es sowohl rechts als links gewundene Bergkrystalle gibt, die bei völlig gleicher chemischer Zusammensetzung und Grundform der Krystallgestalt in ihrem Verhalten zum Licht und in Hinsicht auf die Ausbildung secundärer Flächen sich verschieden verhalten. — Was die verschiedenen chemischen Verhältnisse der Kieselsäure betrifft, so verweise ich auf das, was S. 277. angeführt worden ist.

Man hat noch bei verschiedenen andern Säuren, wie Titansäure, tellurige Säure, Zinnoxid (Zinnsäure) u. s. f. isomere Modificationen wahrgenommen, von welchen diejenige, welche das Zinnoxid zeigt, als das allererste, von Berzelius nachgewiesene Beispiel von Isomerie besonders bemerkenswerth ist. Ich begnüge mich übrigens hier mit der blossen Anzeige der Existenz dieser isomeren Modificationen. —

Auch bei Salzbasen sind isomere Modificationen beobachtet worden, namentlich bei der Zirkonerde, dem Chromoxyd u. s. f., welche darin bestehen, dass die Salzbasis in der einen Modification von Säuren gelöst wird, in der andern sehr schwierig oder gar nicht. Wird Zirkonerdehydrat erhitzt, so geht zuerst das Wasser weg; nachher tritt eine Feuererscheinung ein, welche den Uebergang der löslichen Modification in die unlösliche bezeichnet. Dasselbe ist bei dem Chromoxydhydrat der Fall, welches vom Wasser durch eine gelinde Hitze befreit werden kann, und dann, wenn es in einem Tiegel bis zum Glühen erhitzt wird, bei einer gewissen Temperatur auf einen Augenblick in vollen Brand geräth, und dabei in Absicht auf sein Gewicht keine Veränderung erleidet, aber eine andere Farbe annimmt und seine Löslichkeit in Säuren verliert.

3. Verbindungen höherer Ordnungen.

Auch viele Salze zeigen isomere Modificationen, welche sich auf Verschiedenheit in der Form, Löslichkeit im

Wasser, und zum Theil auf Verschiedenheit in Absicht auf Farbe beziehen. Solche isomere Modificationen können entweder durch die Isomerie der Säure oder der Basis bedingt seyn, oder unabhängig von einer solchen Isomerie bestehen; es kann auch der Fall vorkommen, dass die Isomerie einer Säure z. B., durch ihre Verbindung mit Basen zerstört wird. So zeigen die Verbindungen der beiden isomeren Modificationen des Zinnoxyds mit Salzsäure verschiedene Eigenschaften, sind mithin isomer, und diese Isomerie ist durch die des Zinnoxyds bedingt; so werden wir später sehen, dass verschiedene isomere organische Säuren auch isomere Salze bilden; die schon erwähnte Isomerie gewisser phosphorsäuren Salze, namentlich des doppelt e phosphorsäuren Natrons, des kohlen-säuren Kalks (als Arragonit und Kalkspath) u. s. f. scheint jedoch unabhängig von einer Isomerie der Säure oder der Basis zu bestehen.

Das Doppelsalz, welches das (grüne) Chromoxyd mit Schwefelsäure und Kali bildet (Chromalaun), ist schön violett, seine wässrige Lösung wird aber bei ungefähr $+60^{\circ}$ grün, und kann dann nicht mehr in die violette Modification zurückgeführt werden; auch diese Isomerie scheint von einer Isomerie eines Bestandtheils des Doppelsalzes unabhängig zu seyn, ungeachtet beim Chromoxyd in der That isomere Verhältnisse beobachtet worden sind. — Die Isomerie der unlöslichen Cyanursäure wird durch die Verbindung dieser Säure mit Kali, wie wir später sehen werden, zerstört.

4. *Organische, und an diese sich anschliessende Verbindungen.*

Am häufigsten kommen isomere Modificationen bei den organischen, so wie bei denjenigen Verbindungen vor, in welchen das Cyan eine Rolle spielt, und welche in Absicht auf Entstehungsweise und Zusammensetzung in einer nahen Beziehung zu den organischen Verbindungen stehen. Wir

haben aller dieser isomeren Modificationen bereits am gehörigen Ort Erwähnung gethan, und wollen hier die wichtigsten derselben nur noch einmal übersichtlich zusammenstellen.

Die *Knallsäure* ist eine höchst merkwürdige isomere Modification der *Cyansäure* (S. 266). Die *Cyanursäure* verwandelt sich in der Hitze in *wasserhaltige Cyansäure*, und diese letztere metamorphosirt sich von selbst, unter starker Wärmeentwicklung, in die *unlösliche Cyanursäure*, welche sich selbst wieder beim Erhitzen in *wasserhaltige Cyansäure* metamorphosirt und mit Kali ein mit dem cyanursäuren Kali identisches Salz bildet, mithin bei ihrer Verbindung mit Kali die isomere Modification wieder ablegt, durch welche sie sich von der Cyanursäure unterschieden hatte (S. 263 — 265.).

Lässt man das Gas der wasserhaltigen Cyansäure mit Ammoniakgas zusammentreten, so erhält man ein wirkliches Salz, in welchem Cyansäure und Ammoniak als Bestandtheile nachgewiesen werden können. Dieses Salz verwandelt sich beim Erhitzen, unter Entwicklung von Ammoniak, in *Harnstoff*. — Der Harnstoff ist in der That so zusammengesetzt, wie neutrales cyansaures Ammoniak, d. h. eine Verbindung von 1 At. Cyansäure, 1 At. Ammoniak und 1 At. Wasser (denn alle neutralen sauerstoffsäuren Ammoniak-Salze enthalten (vgl. S. 217.) 1 At. Wasser als wesentlichen Bestandtheil) zusammengesetzt seyn würde. Ob aber cyansaures Ammoniak im neutralen Zustand existire, ist noch nicht ganz entschieden. Dasjenige Salz, welches sich beim Zusammentreten des Gases der wasserhaltigen Cyansäure mit Ammoniakgas bildet, enthält überschüssiges Ammoniak. Würde das cyansaure Ammoniak in neutralem Zustand gar nicht existiren können, so könnte, streng genommen, auch der Harnstoff nicht als eine isomere Modification des neutralen wasserhaltigen cyansauren Ammoniaks, sondern müsste vielmehr als ein Zersetzungsproduct des basischen wasserhaltigen cyansauren Ammoniaks betrachtet werden.

Bei den organischen Verbindungen, d. h. bei solchen

Ver-

Verbindungen, welche nur unter dem Einfluss der Lebenskraft, oder doch vorzugsweise unter dem Einfluss dieser Kraft erzeugt werden, kommen isomere Verhältnisse, wie wir gesehen haben, besonders häufig vor, und man kann sagen, dass sie bei den Verbindungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs (welche wir, sofern sie blos unter dem Einfluss der Lebenskraft gebildet werden können, der Einfachheit ihrer Zusammensetzung ungeachtet, zu den organischen Verbindungen zählen) recht eigentlich einheimisch seyen. Die bei den zuletzt genannten Verbindungen vorkommende Isomerie bietet auch insofern ein ganz besonders grosses Interesse dar, als sehr viele dieser Verbindungen in gasförmigem Zustand gemessen und gewogen werden können, und man in diesem Fall einen Fingerzeig erhält, welcher zur Erkenntniss wenigstens *einer* der hauptsächlichsten Ursachen der Isomerie führt.

Die wichtigsten unter den Verbindungen, welche der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff bildet, sind diejenigen, in welchen, nach unseren Voraussetzungen, die Anzahl der Kohlenstoffatome der der Wasserstoffatome gleich ist. — Wir nennen aus diesem Grunde alle diese Verbindungen *Einfachkohlenwasserstoff*, ungeachtet ihr wirkliches Mischungsverhältniss nicht gerade aus 1 At. Kohle und 1 At. Wasserstoff, sondern vielmehr aus mehreren Atomen Kohle und eben so vielen Atomen Wasserstoff, z. B. aus 2 oder aus 4 At. Kohle und aus 2 oder aus 4 At. Wasserstoff u. s. f. besteht. Nach den Voraussetzungen von Berzelius dagegen verhält sich die Anzahl der Atome des Kohlenstoffs zu der des Wasserstoffs in diesen Verbindungen = 1 : 2, weil nach diesen das At. der Kohle eben so gross, das des Wasserstoffs aber nur halb so gross angenommen wird.

Der Einfach-Kohlenwasserstoff tritt in einer sehr grossen Menge isomerer Modificationen, als ölbildendes Gas, festes und flüssiges Aetherin (S. 1281.), als Methylen (S. 1368.), als Ceten (S. 1378 und 1465.), als Faraday's Einfachkoh-

lenwasserstoff (S. 1661.), als Stearöpten des Rosenöls (S. 1408.) und als Paraffin (S. 1683.), auf. Das ölbildende Gas und das feste und flüssige Aetherin sind als solche isomere Modificationen des Einfachkohlenwasserstoffs zu betrachten, deren Mischungsgewicht das gleiche ist, denn man erhält alle drei bei Zersetzungen des Alkohols, Aethers, leichten Salzäthers u. s. f., und sofern z. B. der leichte Salzäther als eine Verbindung von 1 Mischungsgewicht Salzsäure und 1 Mischungsgewicht Kohlenwasserstoff betrachtet wird, so muss, da in demselben 1 Mischungsgewicht Salzsäure mit 4 M. G. Kohle und 4 M. G. Wasserstoff verbunden ist, 1 M. G. dieses Einfachkohlenwasserstoffs aus 4 M. G. Kohle und 4 M. G. Wasserstoff bestehen.

Das Mischungsgewicht des mit dem ölbildenden Gas oder Aetherin isomeren Methylen ist nun aber nur halb so gross, als das Mischungsgewicht dieses letzteren; denn sofern wiederum der dem leichten Salzäther entsprechende Methylenäther (salzsaures Methylen S. 1374.) aus 1 M. G. Salzsäure und 1 M. G. Methylen besteht, so besteht das Mischungsgewicht des Methylen nur aus 2 M. G. Kohlenstoff und 2 M. G. Wasserstoff, da in dem salzsauren Methylen 1 M. G. Salzsäure mit 2 M. G. Kohle und 2 M. G. Wasserstoff verbunden ist. Man kann dieses auch auf die Weise ausdrücken, dass man sagt, die Sättigungscapazität des Methylen sey doppelt so gross als die des Aetherins. Hieraus folgt dann weiter, dass der Alkohol mit dem Holzgeistäther isomer ist; der Alkohol besteht nemlich aus 1 M. G. Aether und 1 M. G. Wasser, d. h. aus 4 M. G. Kohle, 4 M. G. Wasserstoff und 2 M. G. Wasser; der Holzgeistäther aber besteht aus 1 M. G. Methylen und 1 M. G. Wasser, d. h. aus 2 M. G. Kohle, 2 M. G. Wasserstoff und 1 M. G. Wasser, oder also ebenfalls aus 4 M. G. Kohlenstoff, 4 M. G. Wasserstoff und 2 M. G. Wasser. Diese Isomerie des Alkohols und Holzgeistäthers befremdet auf den ersten

Blick, sofern das specif. Gewicht der Dämpfe beider Verbindungen das gleiche ist; bei genauerer Betrachtung fällt jedoch alles Auffallende der Sache weg, wie oben S. 1367. gezeigt worden ist. — Aus der Isomerie des Holzgeistäthers und Alkohols folgt dann ferner, dass der essigsäure Holzgeistäther dem ameisensauren (Alkohol-) Aether isomer ist (S. 1371.).

Aus demselben Grunde, aus welchem das wirkliche Mischungsgewicht des Aetherins durch C^4H^4 , so wie das des Methylen durch C^2H^2 bezeichnet wird, müssen wir das Mischungsgewicht des Cetens = $C^{32}H^{32}$ setzen (ungeachtet auch diese Verbindung, wie das Aetherin und Methylen, Einfachkohlenwasserstoff ist), sofern nemlich der Aethyl als eine dem Alkohol und Holzgeist analoge Flüssigkeit betrachtet, folglich angenommen wird, dass er aus 1 At. Ceten und 2 At. Wasser bestehe, wie diese aus 1 At. Aetherin oder Methylen und 2 At. Wasser bestehen, und sofern wirklich der Aethyl auf 2 At. Wasser 32 At. Kohlenstoff und 32 At. Wasserstoff enthält.

Die Ursache der Isomerie (d. h. der verschiedenen Eigenschaften bei gleicher procentischer Zusammensetzung) des ölbildenden Gases und des Methylen scheint die zu seyn, dass 1 Maass Kohlenstoffdampf mit 2 Maassen Wasserstoffgas nur 1 Maass ölbildendes Gas, dagegen 2 Maasse Methylen gas bildet (vergl. 1374. 1375.); die Mischungsgewichte des ölbildenden Gases und des Methylen gases verhalten sich daher wie ihre specif. Gewichte, sofern 1 Maass von ölbildendem Gas sowohl als von Methylen gas, 1 Maass salzsaures Gas sättigt. Nimmt man nun ferner an, dass die Mischungsgewichte des ölbildenden Gases und des Einfachkohlenwasserstoffs von Faraday (S. 1661.) sich ebenfalls wie ihre specif. Gewichte verhalten, so ist das Mischungsgewicht des Einfachkohlenwasserstoffs von Faraday doppelt so gross als das Mischungsgewicht des ölbildenden Ga-

ses und muss daher durch C^5H^8 bezeichnet werden. Für obige Annahme spricht die Thatsache, dass sich 1 Maass Einfachkohlenwasserstoff von Faraday mit 1 Maass Chlorgas zu einer ätherartigen Flüssigkeit verbindet, gerade wie sich auch 1 Maass ölbildendes Gas mit 1 Maass Chlorgas zu Chloräther (S. 1327.) verbindet.

Was die weiteren isomeren Modificationen des Einfachkohlenwasserstoffs, das Stearopten des Rosenöls und das Paraffin betrifft, so ist das specif. Gewicht ihres Dampfes bis jetzt nicht untersucht, und da auch keine bestimmte Verbindungen dieser Körper mit andern Körpern bekannt sind, so fehlt es noch an Thatsachen, aus welchen hinsichtlich der Grösse ihres Mischungsgewichtes ein Schluss gezogen werden könnte.

Nächst dem Einfachkohlenwasserstoff ist derjenige Kohlenwasserstoff, in welchem die Anzahl der Kohlenstoffatome zu der Anzahl der Wasserstoffatome sich wie 5:4 verhält, d. h. der *Fünfviertelkohlenwasserstoff* durch die vielen isomeren Modificationen, in welchen er auftritt, merkwürdig.

Die wichtigste dieser isomeren Modificationen des Fünfviertelkohlenwasserstoffs ist das *Terpenthinöl*. Wenn man den künstlichen Campher (S. 1406.), seiner Neutralität wegen, als eine Verbindung von 1 At. Salzsäure und 1 At. Terpenthinöl betrachtet, so muss das Atom des Terpenthinöls durch $C^{10}H^{16}$ bezeichnet werden. Betrachtet man dagegen den künstlichen Campher als eine Verbindung von 1 At. Salzsäure mit 4 At. Terpenthinöl (sofern auch der leichte Salzäther als eine Verbindung von 1 At. Salzsäure mit 4 At. ölbildendem Gas dann betrachtet wird, wenn man das Atom des ölbildenden Gases durch CH bezeichnet, und sofern man die Zusammensetzung des künstlichen Camphers mit der des leichten Salzäthers vergleichen darf), so muss das Atom des Terpenthinöls durch C^5H^8 bezeichnet werden.

Das Terpenthinöl selbst aber hat man (vergl. S. 1406.)

als ein Gemeng von wenigstens 2 (vielleicht von 3) verschiedenen isomeren Oelen zu betrachten, deren Atomgewichte gleich gross sind, wenn, wie es wahrscheinlich ist, die flüssige Verbindung der Salzsäure mit Terpenthinöl dieselbe Zusammensetzung hat wie die feste (künstlicher Campher).

Eine zweite isomere Modification des Fünfviertelkohlenwasserstoffs ist das *Citronenöl*. Dieses steht zu dem Terpenthinöl in derselben Beziehung, in welcher das Methylen zum ölbildenden Gas steht; sein Atomgewicht ist nemlich nur halb so gross, als das Atomgewicht des Terpenthinöls, mithin seine Sättigungscapacität doppelt so gross, als die des Terpenthinöls. Wenn daher das Atom des Terpenthinöls durch $C^{20}H^{16}$ bezeichnet wird, so muss das Atom des Citronenöls durch $C^{10}H^8$ bezeichnet werden.

Weitere isomere Modificationen des Fünfviertelkohlenwasserstoffs sind das *Wachholderbeerenöl*, der nicht saure Antheil des *Nelkenöls* und des *Baldrianöls*, so wie das *Copaivaöl*. Die Verbindung dieses letzteren mit Salzsäure (Copaivaöl-Campher) hat ganz dieselbe Zusammensetzung, wie der Citronenölcampher, woraus folgt, dass das Atom des Copaivaöls ebenso viel wiegt wie das Atom des Citronenöls, mithin, unter obigen Voraussetzungen, ebenfalls durch $C^{10}H^8$ bezeichnet werden muss.

Endlich hat man auch eine isomere Modification bei demjenigen Kohlenwasserstoff, in welchem sich die Anzahl der Kohlenstoffatome zur Anzahl der Wasserstoffatome = 5:2 verhält — bei dem *Fünfwertelkohlenwasserstoff* — beobachtet. Das Paranahtalin nemlich ist eine isomere Modification des Naphtalins, deren Ursache darauf zu beruhen scheint, dass der Kohlenstoffdampf und das Wasserstoffgas bei ihrer Verbindung zu Paranahtalindampf eine grössere Verdichtung erleiden, als bei ihrer Verbindung zu Naphtalindampf, denn 3 Maasse Naphtalindampf wiegen

nur so viel, wie 2 Maasse Paraphthalindampf (vergl. S. 1676.).

Die isomeren Verhältnisse, welche bei den organischen Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff vorkommen, könnten als Beispiele von isomeren organischen Salzbasen in Anspruch genommen werden, sofern diese Verbindungen in der That grösstentheils die Rolle von Salzbasen spielen, wenn sie gleich allerdings keine eigentliche Salzbasen sind, so wenig als ihre Verbindungen mit Säuren wirkliche Salze genannt zu werden verdienen.

Von eigentlichen *organischen Salzbasen* können bis jetzt keine hinreichend constatirte Beispiele isomerer Verhältnisse aufgeführt werden; nach Pelletier soll das Paramorphin mit dem Morphin, und nach Pelletier und Couerbe das Paramenispermin mit dem Menispermin isomer seyn (vergl. S. 1094 und 1106.).

Um so häufiger dagegen hat man isomere Verhältnisse bei organischen Säuren nachgewiesen.

Das erste Beispiel einer isomeren organischen Säure lieferte die Traubensäure (S. 989.). Die krystallisirte Traubensäure enthält zwei Atome Wasser, von welchen sie eines (Krystallwasser) verliert, wenn man sie an der Luft verwittern lässt; das zweite Atom ist Hydratwasser und kann nur durch Basen ausgetrieben werden. Die krystallisirte Weinsäure dagegen enthält kein Krystallwasser, sondern, wie die verwitterte Traubensäure, welcher sie isomer ist, nur 1 At. Hydratwasser. Die Verschiedenheit beider isomeren Säuren besteht nicht blos darin, dass die Traubensäure, nicht aber die Weinsäure, 1 At. Krystallwasser mit sich zu verbinden vermag, sondern es finden auch zwischen den Salzen, welche beide Säuren mit Basen bilden, bei völliger gleicher Zusammensetzung, Verschiedenheiten statt, wenn gleich auf der andern Seite eine Aehnlichkeit in den Eigen-

schaften der beiden Reihen von Salzen nicht zu verkennen ist, wie denn z. B. das doppelt traubensaure Kali, gerade wie das doppelt weinsaure Kali, ein im Wasser schwerlösliches Salz ist u. s. f. — Dass die Krystallform der Traubensäure von der der Weinsäure verschieden ist, so wie dass sich erstere Säure schwieriger im Wasser löst, als letztere, kann nicht als ein isomeres Verhältniss in Anspruch genommen werden, sofern die krystallisirte Traubensäure 1 Atom Wasser mehr als die krystallisirte Weinsäure enthält, und, wenn auch verwitterte Traubensäure im Wasser gelöst wird, diese Säure zunächst in krystallisirte Säure sich verwandelt und als solche sich löst, mithin eine in Absicht auf Zusammensetzung von der krystallisirten Weinsäure verschiedene Verbindung vom Wasser gelöst wird. — Dass aber die zwischen beiden Säuren statt findende Verschiedenheit keine *sehr* bedeutende sey, ergibt sich fürs erste daraus, dass das Mischungsgewicht beider das gleiche ist, besonders aber auch noch daraus, dass beide Säuren bei Einwirkung einer höheren Temperatur *die gleichen Zersetzungsproducte*, nemlich die gleichen Brenzsäuren liefern, gerade wie sowohl die gewöhnliche Cyanursäure, als die unlösliche Cyanursäure, in der Hitze in wasserhaltige Cyansäure zersetzt werden (vergl. S. 265.).

Ein anderes ganz interessantes Beispiel von Isomerie liefert die Citronensäure und Aepfelsäure.

Die wasserfreie Aepfelsäure ist isomer mit der wasserfreien Citronensäure, und die wasserhaltige Aepfelsäure ist isomer mit derjenigen wasserhaltigen Citronensäure, welche aus einer bei 100° gesättigten Lösung dieser Säure beim Erkalten anschießt (die Citronensäure krystallisirt nemlich in Verbindung mit verschiedenen Wassermengen), und beide Säuren haben wieder ebenfalls ein gleich grosses Mischungsgewicht. Die Eigenschaften beider Säuren, so wie der Salze, welche sie bilden, sind aber höchst verschieden, und diese Verschiedenheit spricht sich auch noch in den durch Einwirkung einer höheren Temperatur erzeugten

Zersetzungsproducten derselben aus. Die wasserhaltige Aepfelsäure verwandelt sich beim Erhitzen in Wasser und wasserhaltige Maleinsäure oder wasserhaltige Paramaleinsäure. Diese beiden krystallisirten (wasserhaltigen) Säuren sind nicht nur mit einander selbst, sondern auch mit der wasserfreien Aepfelsäure und mit der wasserfreien Citronensäure isomer; beim Erhitzen verlieren sie aber ihr Wasser, und ihre Zusammensetzung hat dann mit der der wasserfreien Aepfelsäure oder Citronensäure keine Analogie mehr. Ganz verschiedene Producte liefert beim Erhitzen die Citronensäure; sie zerfällt nemlich dabei in die von der Maleinsäure und Paramaleinsäure durchaus verschiedene Brenzcitronensäure, brenzliches Oel, u. s. f. (vgl. S. 994. 998. 999.)

Auch die Aethionsäure könnte als eine isomere Modification der Aetherschwefelsäure (Weinschwefelsäure) in Anspruch genommen werden, sofern beide Säuren die gleiche Menge von Schwefel, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff enthalten (vergl. S. 1283.). Sofern jedoch die Aetherschwefelsäure als eine unmittelbare Verbindung von 2 At. Schwefelsäure und 1 At. Aether, die Aethionsäure dagegen als eine unmittelbare Verbindung von 1 At. Unterschwefelsäure mit 1 At. Wasser und einem Atom Aether, welchem 1 At. Wasserstoff entzogen wurde, betrachtet werden muss, so erscheint die Annahme, dass die Aethionsäure eine isomere Modification der Aetherschwefelsäure sey, sehr gezwungen. Wir werden bald hierauf zurückkommen.

Bei indifferenten organischen Substanzen sind bis jetzt nur sehr wenige Fälle von Isomerie beobachtet worden; das dem Bittermandelöl isomere Benzoin kann als ein Beispiel angeführt werden. Auch bei fetten Substanzen, Harzen u. s. f. scheinen isomere Verhältnisse vorzukommen, die jedoch noch nicht hinreichend constatirt sind.

Endlich könnte auch von isomeren Verhältnissen die Rede seyn, die bei gewissen stickstoffhaltigen organischen,

zumal thierischen Substanzen vorkommen, sofern solche Substanzen, ohne eine Veränderung in der Zusammensetzung zu erleiden, theils von selbst vom flüssigen, im Wasser gelösten, in den festen, im Wasser unlöslichen Zustand übergehen, wie der Faserstoff (S. 1608.), theils von selbst eine dünnflüssige Beschaffenheit gegen eine dickflüssige vertauschen, wie die Samensubstanz (S. 1655.), theils in der Wärme gerinnen und unauflöslich werden, wie Eiweissstoff und Farbstoff des Bluts u. s. f.

Mit dem Ausdruck *isomer* haben wir bis jetzt alle diejenigen Zustände von Körpern bezeichnet, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften besitzen. Diese Ungleichheit in den Eigenschaften, welche bei Körpern wahrgenommen wird, denen eine gleiche procentische Zusammensetzung zukommt, ist jedoch, wie schon oben bemerkt worden ist, dem Grad und der Art nach sehr verschieden. Bei den Elementarstoffen beschränkt sie sich auf Krystallform, Farbe, Härte, kurz auf die sogenannten physischen Eigenschaften, und verschwindet gänzlich, sobald man diese Stoffe veranlasst, irgend eine chemische Verbindung einzugehen, selbst wenn die Kraft, welche die Verbindung bewirkt, eine ganz schwache ist; die Schwefelsäure z. B., die aus den verschiedenen isomeren Modificationen des Schwefels dargestellt wird, die Kohlensäure, die man durch Verbrennung des Diamants oder des Graphits u. s. f. erzeugt, ist immer eine und dieselbe Substanz, und man bemerkt auch nicht, dass z. B. die verschiedenen isomeren Modificationen des Schwefels in verschiedenem Grade im Alkohol u. s. f. löslich seyen.

Bei zusammengesetzten Körpern beschränkt sich die Ungleichheit in den Eigenschaften häufig auch blos auf die Form und andere physikalische Verhältnisse, wie Farbe, Härte u. s. f.; dieses ist z. B. bei dem doppelt phosphorsau-

ren Natron, dem Doppelschwefeleisen, dem kohlsauren Kalk der Fall.

Bei andern zusammengesetzten Körpern beschränkt sich die Ungleichheit in den Eigenschaften nicht auf Form und andere physikalische Verhältnisse, sondern dehnt sich auch auf chemische Verhältnisse, aber in einem sehr verschiedenen Grade, aus. — Die Cyanursäure und die unlösliche Cyanursäure z. B. zeigen sich blos in Absicht auf gewisse minder bedeutende chemische Verhältnisse, wie Löslichkeit in Wasser u. s. f. verschieden; lässt man aber beide Säuren innigere Verbindungen eingehen, verbindet man sie z. B. mit Kali, so hört alle Verschiedenheit auf, der isomere Zustand ist vernichtet. Auch verwandeln sich beide Säuren beim Erhitzen in die gleiche Substanz, in wasserhaltige Cyansäure. — Bei der Traubensäure und Weinsäure z. B. ist die Verschiedenheit in den chemischen Eigenschaften schon bedeutender; der isomere Zustand wird durch die Verbindung dieser Säuren mit Basen nicht vernichtet, denn die Salze beider Säuren sind verschieden, und es lassen sich aus denselben die unveränderten Säuren wieder ausscheiden; übrigens sind die traubensauren Salze den entsprechenden weinsauren im Ganzen noch ziemlich ähnlich. Beide Säuren liefern ferner bei Einwirkung einer höheren Temperatur die gleichen Zersetzungsproducte, auch ist das Mischungsgewicht beider gleich gross. — Noch bedeutender wird die Verschiedenheit in den chemischen Verhältnissen bei der Citronensäure und Aepfelsäure: nicht nur die Salze, welche beide Säuren bilden, sondern auch die Zersetzungsproducte, welche bei Einwirkung einer höheren Temperatur aus diesen Säuren hervorgehen, sind durchaus verschieden; das Mischungsgewicht der Säuren bleibt aber immer noch das gleiche.

Noch viel bedeutungsvoller erscheint die Verschiedenheit in den chemischen Verhältnissen isomerer Körper, wenn auch

die Grösse des Mischungsgewichts eine verschiedene wird, wie dieses namentlich bei mehreren isomeren Verbindungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs der Fall ist. Entweder besitzen diese überhaupt ein Mischungsgewicht, d. h. sie vermögen sich mit andern Körpern in bestimmten Verhältnissen zu verbinden, und dann ist die Grösse dieses Mischungsgewichtes eine verschiedene (Aetherin, Methylen, Ceten), oder sie besitzen kein Mischungsgewicht, oder vielmehr, es lässt sich kein bestimmtes Mischungsgewicht für sie angeben, sofern sie mit andern Körpern keine bestimmte Verbindungen eingehen (Paraffin). Nach der atomistischen Volumenstheorie verhalten sich die Atomgewichte solcher isomeren Verbindungen wie die specifischen Gewichte ihrer Dämpfe, und wirklich findet man auch, dass das spec. Gew. des Methylen-gases halb so gross als das specif. Gew. des ölbildenden Gases, und ebenso das Atomgewicht des ersteren nur halb so gross ist als das Atomgewicht des letzteren. Nach dieser Theorie lässt sich daher das Atomgewicht auch einer solchen indifferenten Verbindung bestimmen, wenn man sie nur in ihrem gasförmigen Zustand wägen kann.

Endlich können in zwei Verbindungen, welche dieselben Elemente in der gleichen relativen Menge enthalten, *diese Elemente auf eine verschiedene Weise zusammen gruppiert* auftreten, so dass z. B. eine jede der beiden isomeren Verbindungen aus zwei Verbindungen besteht, welche man als fertig gebildet in derselben anzunehmen berechtigt ist, diese Verbindungen aber in der einen isomeren Verbindung verschieden sind von denen in der andern; oder dass die eine isomere Verbindung als eine binäre, aus zwei andern Verbindungen bestehende, die andere aber als eine ternäre oder quaternäre d. h. als eine solche zu betrachten ist, in welcher alle Elemente *unmittelbar* mit einander zu einer Einheit verbunden sind. So ist der essigsäure Holzgeistäther mit dem Ameisenäther isomer: der erstere besteht aber aus

wasserfreier Essigsäure und Holzgeistäther, der letztere aus wasserfreier Ameisensäure und Aether; so ist ferner der Harnstoff mit dem cyansauren Ammoniak isomer, ersterer aber als eine quaternäre Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, letzteres als eine Verbindung von Cyansäure, Ammoniak und Wasser, oder von Cyansäure und Ammoniumoxyd ($\text{NH}^+ + \text{O}$) zu betrachten.

Man kann demnach bei der Unterscheidung der verschiedenen Grade (oder, wenn man will, Arten) von Isomerie etwa folgende Anhaltspunkte feststellen.

1) Der niedrigste Grad von Isomerie ist die *Dimorphie*, wobei sich die Verschiedenheit in den Eigenschaften blos auf eine Verschiedenheit in der Form beschränkt, mit welcher jedoch zugleich andere Verschiedenheiten in den physikalischen Verhältnissen der Körper, wie Farbe, Pellucidität, Härte, coëxistiren können. Beispiele: Schwefel, Kohle, doppelt ° phosphorsaures Natron u. s. f.

2) Es finden nicht nur in Absicht auf Krystallform, Härte und andere physikalische Eigenschaften, sondern auch in Absicht auf chemische Verhältnisse Verschiedenheiten statt. *Die gleichen Elemente sind aber in derselben absoluten und relativen Anzahl zu, mit verschiedenen Eigenschaften begabten, Einheiten verbunden*, so dass das Atomgewicht dieser Einheiten, ihrer verschiedenen Eigenschaften ungeachtet, das gleiche ist. Für solche isomere Zustände gebraucht Berzelius die Benennung *isomer* ausschliessend, also in beschränkter Bedeutung. In diesem Sinn wären also Weinsäure und Traubensäure; Citronensäure und Aepfelsäure; Cyansäure und Knallsäure; Cyanursäure und unlösliche Cyanursäure; die beiden isomeren Modificationen von flüchtigem Oel, welche das Terpenthinöl constituiren; Citronenöl und Copaivaöl u. s. f. isomer; die Elemente sind nemlich in diesen Körpern in gleicher absoluter und relativer An-

zahl zu, in Absicht auf Eigenschaften verschiedenen, Einheiten verbunden.

3) Es finden nicht blos in Absicht auf physikalische Verhältnisse, und in Absicht auf chemische Verhältnisse überhaupt, Verschiedenheiten statt, sondern es tritt noch die weitere Verschiedenheit hinzu, dass die Atome der beiden Körper verschieden gross sind, indem sie zwar immer noch aus der gleichen *relativen* Anzahl der sie constituirenden Elemente bestehen, die *absolute* Anzahl der Elemente aber eine verschiedene ist, so dass z. B. das Atom des einen Körpers aus p Atomen des Elementes A und aus q Atomen des Elementes B, das Atom des andern Körpers aber aus $n \times p$ Atomen des Elementes A und aus $n \times q$ Atomen des Elementes B zusammengesetzt ist. Solche Zustände, welche bei den Verbindungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs so häufig beobachtet werden, bezeichnet Berzelius durch das Wort *polymer* (von *πολυμερος*, vieltheilig); sie können zwar wohl in *Beziehung auf procentische Zusammensetzung* als isomere bezeichnet werden, nicht aber in *Beziehung auf die Mischungsgewichte*, deren Zusammensetzung in der That eine ungleiche ist.

Daher kommt es auch, dass durch die Verbindung eines Atoms solcher polymerer Körper mit einer bestimmten Anzahl von Atomen eines andern Körpers Verbindungen von ungleicher procentischer Zusammensetzung entstehen, während die Verbindungen eines Atoms von isomeren Körpern (n°. 2) mit einer bestimmten Anzahl von Atomen eines andern Körpers die gleiche procentische Zusammensetzung zeigen. Die procentische Zusammensetzung einer Verbindung von 1 Atom Methylen und 1 At. Salzsäure z. B. ist nicht die gleiche, wie die procentische Zusammensetzung einer aus 1 Atom Aetherin und 1 At. Salzsäure bestehenden Verbindung; aber traubensaures und weinsaures, citronensaures und äpfelsaures, knallsaures und cyansaures Bleioxyd haben die gleiche procentische Zusammensetzung.

4) Die Elemente sind auf eine verschiedene Weise grup-

pirt. Beispiele: Harnstoff und cyansaures Ammoniak, essigsaurer Holzgeistäther und ameisensaurer Aether. Solche Zustände bezeichnet Berzelius durch das Wort *metamer* (von *μετα*, welches Wort eine Umsetzung bedeutet).

In der atomistischen Ansicht werden alle diese Verhältnisse aus einer verschiedenen gegenseitigen Lage der Atome erklärt und insofern könnte man allerdings mit Dumas eine einzige Art von Isomerie annehmen, die blos verschiedene Grade haben würde. Der niedrigste Grad von Isomerie würde die *Dimorphie* seyn, bei welcher die Ungleichheit in der relativen Lage der Atome noch so unbedeutend ist, dass keine Verschiedenheit in den chemischen Eigenschaften daraus entspringt. Dieser Grad von Isomerie kommt z. B. bei dem doppelt ^o phosphorsauren Natron vor, und bei Elementarstoffen scheint überhaupt ein höherer Grad von Isomerie gar nicht vorkommen zu können, wenn man nicht etwa in der verschieden grossen Leichtigkeit, mit welcher isomere Elemente chemische Verbindungen mit andern Elementen eingehen können, einen höheren Grad von Isomerie erblicken will.

Der höchste Grad von Isomerie, d. h. eine sehr grosse Aenderung in der relativen Lage der Atome, kommt bei den sogenannten polymeren und metameren Körpern vor.

Was übrigens die *metameren* Verhältnisse betrifft, so hat man gewiss alle Ursache, eine sehr wesentliche Verschiedenheit zwischen ihnen und den eigentlich isomeren Verhältnissen vorauszusetzen. Die Isomerie der Traubensäure und Weinsäure z. B. war eine höchst unerwartete Thatsache, sofern in beiden Säuren die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatome als unmittelbar mit einander verbunden anzunehmen sind, und die Säuren dennoch verschieden sind; dagegen kann der Umstand, dass aus der Verbindung verschiedener Körper neue Verbindungen hervor-

gehen, welche die gleiche relative Anzahl der gleichen Elementaratomme enthalten, und dennoch höchst verschiedene Eigenschaften besitzen, nicht im Geringsten befremden. Wenn es z. B. zwei organische Salzbasen geben würde, die so zusammengesetzt wären, dass das Atom der einen 1 Atom Sauerstoff mehr enthielte, als das Atom der andern, im Uebrigen aber die Zusammensetzung beider vollkommen gleich wäre, so würde in einer Verbindung eines Atoms der ersteren Basis mit 1 At. schwelliger Säure und in einer Verbindung eines Atoms der letzteren Basis mit 1 At. Schwefelsäure, die absolute und relative Anzahl der Elementaratomme die gleiche, die Eigenschaften beider Salze aber verschieden seyn, und man würde sich über diese Verschiedenheit in den Eigenschaften nicht nur nicht wundern, sondern es vielmehr unbegreiflich finden, wenn sie nicht statt finden sollte. — Die Existenz eines eigentlichen isomeren Zustandes, wie er z. B. bei der Traubensäure und Weinsäure, oder bei der Cyansäure und Knallsäure statt findet, lässt sich nicht a priori erkennen; denn man weiss (um atomistisch mich auszudrücken) nicht im Voraus, ob, wenn eine gewisse Anzahl von Atomen zu einer Einheit, d. h. zu einem zusammengesetzteren Atom sich verbindet, jene Atome nur in Einer, oder aber in mehreren gegenseitigen Lagen zusammentreten können. Dasselbe lässt sich von den polymeren Zuständen sagen. Kennt man dagegen die Zusammensetzung verschiedener Körper, so sieht man z. B. sogleich, mit welchen andern Körpern zwei verschieden zusammengesetzte Körper sich verbinden müssten, wenn die Verschiedenheit ihrer Zusammensetzung durch die Verbindung sich ausgleichen, wenn also in den so zu bildenden Verbindungen höherer Ordnung die relative Anzahl der gleichen Elementaratomme die gleiche seyn soll, d. h. wenn letztere Verbindungen metamer seyn sollen. Wenn z. B. die Zusammensetzungen des Holzgeistes, Holzgeistäthers, des

Alkohols, des Aethers, des Zuckers, der Ameisensäure, der Essigsäure, der Citronensäure u. s. f. bekannt sind, so springt von selbst in die Augen, dass der ameisensaure Holzgeistäther mit der krystallisirten Essigsäure, der essigsäure Holzgeistäther mit dem ameisensauren Aether, der citronensaure Holzgeistäther mit dem wasserfreien Zucker metamer ist u. s. f. Die metameren Verhältnisse bieten nur dann ein grosses Interesse dar, wenn die Metamerie nicht bloß *gedacht* werden kann, sondern wenn sie wirklich existirt, d. h. wenn eine solche metamere Verbindung unter bestimmten Umständen wirklich in die andere übergehen kann, wie dieses z. B. bei dem wasserhaltigen cyansauren Ammoniak der Fall ist, welches beim Erhitzen in Harnstoff sich verwandelt, so wie bei der Cyanursäure, welche sich beim Erhitzen in wasserhaltige Cyansäure zersetzt. Im entgegengesetzten Fall, wenn nemlich eine solche Verbindung auf keinerlei Weise durch Umsetzung ihrer Bestandtheile in die andere umgewandelt werden kann, bieten diese Verhältnisse kein besonderes Interesse dar, und man wird sie überhaupt hauptsächlich aus dem Grunde beachten, um den Versuch zu machen, ob nicht in der That eine solche Umwandlung unter gewissen Umständen statt finde, womit dann ein neuer Weg für die Bildung gewisser Verbindungen eröffnet würde.