
I. *Zur Kenntniss des Phosphors;*
von W. Hittorf.

§. 1.

Schrötter¹⁾ stellte bekanntlich die Thatsache fest, daß der rothe Körper, den die Chemiker für ein Oxyd des Phosphors angesehen hatten, eine Isomerie dieses Elementes ist, welche aus dem farblosen Zustande desselben langsam entsteht, wenn die Temperatur auf 210° bis 260° C. erhalten wird. Um eine möglichst vollständige Umwandlung zu erzielen, liefs er den gewöhnlichen Phosphor, in der Atmosphäre eines indifferenten Gases eingeschlossen, 8 Tage lang unverändert nahe bei 260° C. und gewann alsdann eine zusammenhängende rothbraune Masse²⁾. Ein höherer Wärmegrad als 260° C. wurde von dem Entdecker vermieden, weil er gefunden, daß bei dieser Temperatur der rothe Phosphor sich wieder in den farblosen umwandelt. Unterhalb 200° C. hört der freiwillige Uebergang des farblosen Zustandes in den rothen auf, findet aber noch unter der Einwirkung des Lichtes statt. In dem rothen Zustande hat das Element eine gröfsere Dichte, die Schrötter zu 2,106 bestimmte, und ist indifferent gegen Sauerstoff, so lange nicht seine Temperatur diejenige, bei welcher es sich verwandelt, erreicht. Es ist ferner ganz unlöslich in Schwefelkohlenstoff, welcher den farblosen Phosphor in so grofser Menge löst und dadurch ein vortreffliches Mittel, die beiden Isomerien von einander zu trennen, abgiebt. Schrötter nannte den neuen Zustand des Phosphors, an dem

1) Pogg. Ann. Bd. 81, S. 276.

2) Pogg. Ann. Bd. 81, S. 300.

keine Spur einer Krystallisation sich zeigt, den amorphen, im Gegensatze zu dem farblosen, der im regulären Systeme krystallisirt.

Als ich kurz nach der Veröffentlichung der Arbeiten von Schrötter meine Beobachtungen über die Umwandlung des amorphen und krystallinischen Sels in diesen Annalen¹⁾ mittheilte, erlaubte ich mir einige Vermuthungen über den Zusammenhang zwischen den Isomeren des Phosphors anzuknüpfen²⁾, ohne dieselben dem Versuche unterworfen zu haben. Ich behauptete, daß die Verwandlung des farblosen Zustandes in den rothen von einer Entwicklung von Wärme begleitet seyn müsse, welche bei der Rückkehr des rothen Phosphors in den farblosen wieder gebunden werde. Wenn dieselbe sich nicht durch eine Temperaturerhöhung in den Versuchen, wie sie Schrötter beschrieben, geltend mache, so rühre dieß bloß von der Langsamkeit her, mit welcher der Uebergang erfolgt, und welche die Anhäufung der Wärme verhindert. Irrthümlicher Weise nahm ich hierbei an, die Rückkehr des rothen Phosphors in den farblosen Zustand erfolge, indem letzterer tropfbar flüssig auftrete. Ich hielt es ferner für wahrscheinlich, daß, wenn es gelänge, den neuen Zustand des Phosphors krystallisirt zu erhalten, die Form desselben mit derjenigen des Arsens, welches ihm in chemischer Beziehung so nahe steht, übereinstimmen werde.

Die elektrochemischen Arbeiten, welche ich damals begonnen, führten mich von dem Gegenstande ab, und ich unterließ es, meine Auffassung durch das Experiment zu erhärten. Brodie beobachtete bald darauf³⁾ die Wärmentwicklung bei dem Uebergang des farblosen Phosphors. Dieser wird nämlich sehr beschleunigt und tritt bereits bei Temperaturen unterhalb 200° C. ein, wenn dem erhitzten geschmolzenen Phosphor eine kleine Quantität Iod oder Iodphosphor zugesetzt wird. Die Masse erwärmt sich als-

1) Pogg. Ann. Bd. 84 S. 214 (1851).

2) Ebendasselbst S. 219.

3) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1852, S. 329.

dann, indem sie zu rothem Phosphor erstarrt, und zwar wenn die benutzte Temperatur 200° C. erreichte, so bedeutend, daß durch die Vergasung des noch nicht veränderten Theiles eine Art Detonation entstehen kann.

Ein Jahr später theilte Favre eine quantitative Bestimmung der Wärmegröße mit, welche bei der Umwandlung des farblosen Phosphors frei wird. Ich kenne seine Arbeit nur aus dem Auszuge, welchen der Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie ¹⁾ giebt, indem die Zeitschrift, *Journal de pharm. et de chim.*, welche den Originalaufsatz ²⁾ enthält, mir unzugänglich geblieben ist. Favre oxydirte nach einander durch unterchlorige Säure den farblosen und den rothen Phosphor, und erhielt bei der Bildung eines Aequivalentes Phosphorsäurehydrats für die freigewordene Wärme im ersten Falle 209476 und im zweiten 181230 Einheiten. Im farblosen Phosphor finden sich also auf das Aequivalentgewicht: 28246 Wärmeeinheiten, und auf die Einheit des Gewichtes: 911 Wärmeeinheiten mehr, wie im rothen. Da Regnault für letzteren die specifische Wärme 0,1698 oder in runder Zahl 0,17 ermittelt hat, so würde, wenn die Umwandlung des farblosen Phosphors momentan erfolgte, durch diese außerordentlich große freiwerdende Wärmemenge die Temperatur des rothen Phosphor um 5359° C. sich steigern. Ist diese Zahl auch wahrscheinlich zu hoch, jedenfalls wird eine bedeutende lebendige Kraft nöthig, um die Theilchen des rothen Phosphors in den Zustand des farblosen zu versetzen. Die fühlbare Wärmebewegung derselben erleidet keine Aenderung, indem sich nach den letzten Bestimmungen von Regnault die specifische Wärme des farblosen Phosphors für Temperaturen, welche hinreichend weit von dem Schmelzpunkt desselben abstanden, gleich 0,174 oder so gut als identisch mit der des rothen ergeben hat.

1) 1853, S. 24.

2) XXIV, 241.

§. 2.

Durch die Bemühungen von Schrötter und nach seinem oben angegebenen Verfahren¹⁾ wird der rothe Phosphor schon seit längerer Zeit im Großen in den chemischen Fabriken dargestellt und als Pulver in den Handel gebracht. Ich benutzte dieses Material, welches die Dichte 2,16 bei 12,5° C. besaß, und begann damit, die Verhältnisse, welche die Rückkehr des rothen Phosphors in den farblosen Zustand bedingen, etwas genauer zu erforschen. Zu dem Ende wurde das ausgewaschene und getrocknete rothe Pulver in eine Glasröhre, aus welcher die Luft durch die vortreffliche Geißler'sche Quecksilberpumpe vollständig entfernt war, eingeschmolzen und Temperaturen über 260° C. unterworfen. Mit großem Vortheile benutzte ich die Dämpfe, welche folgende Substanzen beim Sieden liefern:

Benzoësäurehydrat	(Siedep. 255° C.)
Quecksilberchlorid	(" 307° C.)
Quecksilberbromid	(" 324° C.)
Quecksilberjodid	(" 358° C.)
Schwefel	(" 447° C.)
Schwefelphosphor (P ₈ S ₆)	(" 530° C.)

Der Siedepunkt des Quecksilberjodids liegt nur wenig höher wie derjenige des Quecksilbers. Ich habe ihn vorgezogen, weil das Sieden viel gleichmäßiger und ruhiger wie beim Quecksilber, vor sich geht. Den Schwefel habe ich auch unter geringerem Drucke als demjenigen der Atmosphäre, sieden lassen, da von Regnault eine Tabelle über die Siedetemperaturen dieses Elementes bei verschiedenem Drucke vorliegt²⁾. Den Schwefelphosphor bereitet man sich leicht, indem man eine abgewogene Quantität Schwefel in einem Glaskolben über 300° C. erhitzt, während die Luft durch einströmende Kohlensäure verdrängt wird, und die nach der Formel nöthige Menge Phosphor als rothes Pulver allmählich zusetzt. Unter Zischen verbinden sich die beiden Elemente sogleich mit einander, und

1) Jahresbericht 1852, S. 329.

2) *Mémoires de l'academie des sciences* T. XXVI p. 526.

man erhält bei raschem Erkalten eine braungelbe glasartige, bei langsamer Abkühlung eine krystallinische Masse. Wenn man mit etwas größern Quantitäten arbeitet, sind im letzten Falle die Höhlen im Innern mit schönen Krystallen ausgekleidet.

Die genannten Substanzen wurden in cylindrischen, etwas weiten und langen, dünnwandigen, unten zugeschmolzenen Glasröhren, wie sie als Probirgläser bei chemischen Arbeiten dienen, über der Gasflamme erhitzt, und die evacuirte, ebenfalls cylindrische Glasröhre mit dem rothen Phosphor darin an dem locker aufgesetzten Kork, so durch einen Draht befestigt, daß die Dämpfe sie überall umspülten. Wurde Schwefelphosphor benutzt, so ragte durch den Kork ein Glasröhrchen in das Probirglas und hielt durch einströmende Kohlensäure die Luft ab. Sollte der Schwefel unter geringerem Drucke siedeln, so wurde das Probirglas länger gewählt und ein Kork mit einem durchgehenden Glasröhrchen dicht aufge kittet. Letzteres stand in Verbindung mit der Luft einer grdsen Flasche und eines Quecksilbermanometers, welches die bekannte, von Regnault bei seinen Arbeiten benutzte, Einrichtung besaß. Durch die Luftpumpe liefs sich die Luft beliebig verdünnen, und das Sieden des Schwefels unter dem gewünschten Drucke unterhalten. Das beschriebene einfache Verfahren hat zwei große Vorzüge vor der Anwendung von Flüssigkeiten, um hohe Temperaturen zu erzielen. Einmal sind die gewonnenen Temperaturen ganz constant und erhalten sich ohne die geringste Mühe beliebig lange. Sodann bleibt das Innere der evacuirten Röhre den Augen zugänglich. Denn selbst wenn die Dämpfe stark gefärbt sind, oder wenn, wie beim Schwefel, eine dünne Schicht der dunkeln Flüssigkeit sich an den Wänden des Reagentenglases hinaufzieht, wird die Beobachtung des Innern noch möglich, sobald man gegen eine hellleuchtende Flamme, die hinter der Röhre aufgestellt ist, blickt.

Indem ich die Röhre mit dem rothen Phosphor in die-

ser Weise in die Dämpfe des Quecksilberchlorids und -bromids ganz eintauchte, nahm derselbe bloß eine schwarz violette Farbe an, welche beim Erkalten wieder in die rothe überging. Als die Siedhitze des Quecksilberjodids benutzt worden war, erschienen nach dem Herausnehmen in der Röhre, welche etwa 20 Cubcent. faßte, und zwar in dem obersten Theile, der zuerst erkaltete, einige kleine Tröpfchen farblosen Phosphors. Die Masse desselben blieb constant, wie lange auch die Temperatur 358°C. eingewirkt hatte. Sie vergrößerte sich jedoch bedeutend, als die Siedhitze des Schwefels oder des Schwefelphosphors angewandt worden war. Während die Glasröhre in den Dämpfen hing, füllte diese Quantität farblosen Phosphors als Gas das Innere derselben. In einem gegebenen Raume bildet sich daher bei gegebener Temperatur eine bestimmte Quantität Dampf aus dem rothen Phosphor, ohne daß der letztere den flüssigen Aggregatzustand angenommen hat. Sobald dieses Maximum der Dichte und Spannkraft eingetreten ist, bleibt der übrige Phosphor unverändert. Beim Erkalten kehrt der Dampf nicht in den Zustand des rothen Phosphors zurück, sondern condensirt sich als farbloser. Bestimmen wir die Menge dieses farblosen Phosphors, der sich bei gegebener Temperatur in einem Röhrchen von bekanntem Volumen bildet, so erhalten wir damit das Maximum seiner Dichte. Da der Phosphordampf 62mal so schwer als Wasserstoffgas bei gleichem Drucke und derselben Temperatur ist, so berechnet sich aus der gefundenen Dichte auch das Maximum der Spannkraft, wenn wir die Annahme machen, daß die Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac noch gültig bleiben.

Nach diesem Verfahren habe ich das Maximum der Dichte und Spannkraft des Dampfes, der sich aus rothem Phosphor in den Temperaturen 358°C. , 409°C. , 447°C. und 530°C. erzeugt, bestimmt. Die Glasröhren, welche die gewogene Quantität Phosphor aufnahmen, hatten die Form von Fig. 1 Taf. III. In der kleinen, etwas abgeplatteten Kugel läßt sich der gebildete farblose Phosphor sam-

melu, wenn man sie kalt hält, während das cylindrische Rohr bis gegen 200° C. erhitzt ist. Die Kugel wird dann abgesprengt und jeder Theil gewogen. Damit die Röhre während des Siedens nicht gegen die Wandungen des Probirglases gedrückt wird und hier eine niedere Temperatur annimmt, waren drei Drähte in der Mitte des cylindrischen Theiles zu einem Ringe umgelegt, deren zusammengeschlungene Enden hervorragten.

I. Siedhitze des Quecksilberjodids 358° C.

Die Glasröhre faßte bei $15,7^{\circ}$ C. 19,942 Grm. Wasser und wurde mit 0,258 Grm. rothen Phosphors beschickt. Nach einstündigem Erhitzen enthielt sie 0,002 Grm. farblosen Phosphors.

Daher wogen 20,08 Cubikcent. dieses Phosphordampfes bei 358° C.: 0,002 Grm.

oder das Gewicht des Liters betrug 0,0996 Grm.

Die Spannkraft war $31,5^{\text{mm}}$ Quecksilber.

II. Siedhitze des Schwefels unter dem Drucke von 388^{mm} , Temperatur 409° C.

Das Gläschen faßte bei $17,4^{\circ}$ C.: 10,153 Grm. Wasser und erhielt 0,3766 Grm. rothen P.

Nach $\frac{3}{4}$ stündigem Erhitzen beträgt der farblose Phosphor 0,011 Grm.

Daher wogen 10,135 Cubikcent. dieses Dampfes von 409° C.: 0,011 Grm.

und das Gewicht des Liters ist 1,085 Grm.

Die Spannkraft beträgt $370,6^{\text{mm}}$.

III. Siedhitze des Schwefels bei 447° C.

a) Das Glasröhrchen faßte bei $15,5^{\circ}$ C.: 19,461 Grm. Wasser und wurde mit 0,6085 Grm. rothen Phosphors beschickt. Nachdem es 35 Minuten in den Dämpfen gewesen war, hielt es 0,0885 Grm. farblosen Phosphors.

Demnach wogen 19,53 Cubcent. des Dampfes von 447° C. 0,0885 Grm.

und das Gewicht des Liters ist 4,531 Grm.

Die Spannkraft beträgt $1634^{\text{mm}} = 2 \text{ Atm. } 114^{\text{mm}}$.

b) Das Gläschen faßte bei $15,8^{\circ} \text{ C.}$: 19,401 Grm. Wasser und nahm 0,526 Grm. rothen Phosphors auf.

Nach 3stündiger Erhitzung enthielt es 0,0687 Grm. farblosen Phosphors.

Daher wogen 19,51 Cubcent. des Dampfes von 447° C. : 0,0687 Grm.

Das Gewicht des Liters ist 4,546 Grm.

Die Spannkraft beträgt $1639^{\text{mm}} = 2 \text{ Atm. } 119^{\text{mm}}$.

IV. Siedhitze des Schwefelphosphors (530° C.).

Inhalt des Gläschens bei 18° C. : 20,331 Grm. Wasser, Gewicht des benutzten rothen Phosphors 0,510 Grm.

Dauer der Erhitzung $\frac{1}{2}$ Stunde

Der roth gebliebene Phosphor wog: 0,1953 Grm.

Daher wiegt der farbl. gewordene Phosphor: 0,3147 Grm. und nimmt als Dampf von 530° C. das Volumen 20,616 Cubcent. ein.

Das Liter Dampf wiegt demnach 15,265 Grm.

und die Spannkraft ist $6139^{\text{mm}} = 8 \text{ Atm. } 59^{\text{mm}}$.

(Die gefundene Dichte und Spannung in diesem letzten Versuche wird etwas zu groß seyn, indem die Dämpfe des Schwefelphosphors sich nicht rasch genug bis über die kleine Kugel der evacuirten Glasröhre bringen ließen. Dadurch condensirte sich hier im Anfange etwas farbloser Phosphor, der sich später in rothen umwandelte).

Die mitgetheilten Zahlen werden genügen, das Verhalten des rothen Phosphors im Allgemeinen zu übersehen. Es hat keine Schwierigkeit, dieselben beliebig zu ergänzen, da wir den Schwefel unter verschiedenen Druckverhältnissen sieden lassen und die so gewonnenen constanten Temperaturen benutzen können. Bei einer solchen eingehenden Untersuchung wird man das Volumen des Dampfes größer zu nehmen haben, als es von mir geschehen ist, um eine größere Genauigkeit der Zahlen zu erlangen. Dieser Gesichtspunkt war für mich nicht maßgebend, sondern

meine Arbeit bezweckt bloß, das so merkwürdige Verhalten des Phosphors mit groben Strichen zu skizziren.

Die Temperatur des siedenden Quecksilberjodids 358° C. ist nicht als diejenige aufzufassen, bei welcher die Verdampfung des rothen Phosphors beginnt, da ja die Dämpfe hier bereits eine Spannkraft von 31^{mm} annehmen. Es ist kaum möglich, diese Temperatur mit Genauigkeit festzusetzen. Als der rothe Phosphor der Siedhitze des Quecksilberchlorids 307° C. unterworfen, und ein Theil der evacuirten Glasröhre, aus den Dämpfen hervorragend, kalt gehalten wurde, entstanden und vermehrten sich deutlich die Tröpfchen des farblosen Phosphors. Schrötter giebt in seiner Arbeit 260° C. als diejenige Temperatur an, bei welcher der rothe Phosphor sich wieder in den farblosen umzuwandeln beginnt. Ich konnte, als ich das evacuirte Glasrohr in der eben angegebenen Weise den Dämpfen des Benzoësäurehydrates (255° C.) über 4 Stunden aussetzte, in dem kalt gehaltenen Theile kein Tröpfchen farblosen Phosphors finden. Auch erfolgte keine Verbrennung, als Sauerstoffgas bei dieser Temperatur über den rothen Phosphor geleitet wurde. Ich möchte vermuthen, daß der rothe Phosphor, welcher Schrötter zu den Versuchen diente, noch Spuren von farblosem enthielt. Wenigstens deutet darauf das kleinere specifische Gewicht hin. Jedenfalls steht fest, daß der rothe Phosphor unterhalb 260° nichtflüchtig ist und von da an Dämpfe von stetig wachsender Dichte und Spannung giebt.

Die Verdampfung des rothen Phosphors erfolgt außerordentlich langsam, wenn wir sie mit der eines flüssigen Körpers vergleichen. Als ich in einer evacuirten Glasröhre das rothe Pulver der Siedhitze des Schwefels 447° C., bei welcher die Spannkraft seines Dampfes bereits zwei Atmosphären überschreitet, aussetzte, während ein Theil des Rohres herausragte und kalt blieb, destillirte in 3 Stunden nur etwa die Hälfte desselben als farbloser Phosphor über.

Es war von großem Interesse zu erforschen, wie sich der rothe Phosphor in noch höheren Temperaturen verhalte,

ob er in den flüssigen Aggregatzustand überführbar sey. Da der Dampf hier große Spannkraft annimmt, so wurde das rothe Pulver in eine dickwandige, schwerflüssige, evacuirte Glasröhre eingeschmolzen. Ein eisernes Rohr, dessen Enden mit aufgeschraubten Deckplatten verschlossen werden konnten, nahm in der Axe die Glasröhre auf, und der Zwischenraum wurde durch eingestampfte gebrannte Magnesia ausgefüllt. Die Erhitzung des horizontal aufgehängten Rohres geschah durch 5 Bunsen'sche Gasbrenner, deren Flammen allmählich verstärkt wurden. In den Fällen, in welchen die Glasröhre ausgehalten hatte, erschien das rothe Pulver nach dem Erkalten nur stark zusammengesintert, aber ungeschmolzen, neben den farblosen Tropfen, welche aus dem Dampfe entstanden waren.

Dieses Verhalten des rothen Phosphors stimmt vollständig mit demjenigen überein, welches das Arsen, das in chemischer Beziehung so nahe stehende Element, zeigt, sobald wir von dem Umstande absehen, daß der Dampf des erstern beim Erkalten den farblosen Zustand annimmt. Ohne flüssig zu werden, verdampft das Arsen und die Spannkraft nimmt stetig mit der Temperatur zu. Wie den rothen Phosphor, so habe ich auch das Arsen der Glühhitze in schwerflüssigen Glasröhren, welche zwischen Magnesia gebettet, die Axe des eisernen Rohres einnahmen, unterworfen. Die Oberfläche der benutzten Stücke war glänzend metallisch und dadurch gereinigt worden, daß man die Masse in der evacuirten Glasröhre vor dem Zuschmelzen bis nahe zum Glühen erhitzt hatte. Die dunkle Oxydschicht, welche von der Luft herrührt, verschwindet und destillirt als arsenige Säure vor dem Metalle über. Da das Arsen schwerflüchtiger als der rothe Phosphor ist, so ertrugen die Röhren eine stärkere Glühhitze. Ich habe keine Spur einer Schmelzung erkennen können, obschon ich mir Mühe gegeben, sie zu finden, da noch in der neuesten Zeit die Schmelzbarkeit des Arsens behauptet worden ist. Das Metall hatte die unterste Stelle der Glasröhre, die immer etwas wärmer

wird, verlassen und an der obersten in schönen Krystallen mit scharfen Ecken und Kanten sich sublimirt.

§. 3.

Nachdem ich das beschriebene Verhalten des rothen Phosphors kennen gelernt hatte, zweifelte ich keinen Augenblick, daß die Temperaturen unter 260° C. nicht die vortheilhaftesten für die Umwandlung des farblosen Phosphors sind. In der That erfolgt der Uebergang der flüssigen farblosen Masse in kurzer Zeit und unter bedeutender Wärmeentwicklung, wenn man sie Temperaturen über 300° C. aussetzt. Da der Siedepunkt des gewöhnlichen Phosphors bei 290° C. liegt, so kann dieß nicht in offenen Gefäßen geschehen. Am einfachsten bringt man den farblosen Phosphor in ein unten zugeschmolzenes Glasrohr, das mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt wird, entfernt die Luft und das anhängende Wasser und schmilzt alsdann zu. Setzt man die Röhre nur wenige Minuten jenen Temperaturen aus, so findet man beim Herausnehmen eine harte, braunrothe, durch die Dampfblasen poröse Masse und einige Tropfen farblosen Phosphors, welche aus dem gasförmigen Zustande zurückgekehrt sind. Die Glasröhren müssen, besonders wenn größere Quantitäten dargestellt werden sollen, starke Wandungen haben, da durch die bedeutende Temperaturerhöhung große Dampfspannungen eintreten können. Statt der gläsernen Gefäße kann man auch eiserne wählen, da dieses Metall erst in der Glühhitze mit dem Phosphor sich verbindet. Den Chemikern, welche sich mit der Darstellung des rothen Phosphors befassen, wird diese Abkürzung des Verfahrens willkommen seyn.

Um die Wärmeentwicklung bei der Umwandlung zu beobachten, brachte ich in ein dickwandiges Glaskölbchen von der Form Fig. 2 Taf. III, dessen Gewicht 8,5 Grm. betrug, etwa 6 Grm. farblosen Phosphors, verjagte, nachdem ein Kork mit Glasröhre aufgesetzt war, durch Evacuiren und Erwärmen die anhängende Feuchtigkeit und ließ alsdann Kohlensäure eintreten. Der Kork wurde entfernt und ein anderer, welcher ein Thermometer umschloß, eingesetzt und

mit Draht festgebunden. Das Thermometer enthielt über dem Quecksilber comprimirtes Wasserstoffgas und konnte bis 380° C. benutzt werden. Die Erwärmung des Kölbchen geschah im Luftbade, und zwar in einem kupfernen Trockenkasten. Als das Thermometer in der Luft 295° C. zeigte, hatte sich dasjenige im Phosphor auf 282° C. erhoben. Letzteres begann nun rasch zu steigen, und erreichte in wenigen Minuten 370° C. Leider hielt der Kork, der zu verkohlen begann, nicht mehr dicht; es drangen Phosphordämpfe hindurch und zwangen den Versuch zu unterbrechen.

Ich beabsichtigte ihn in einem eisernen Gefäße und mit einem Luftthermometer zu wiederholen. Ein eiserner mit einem Boden versehener Cylinder (Fig. 3 Taf. III) nimmt den farblosen Phosphor auf. Der Deckel, welcher eingeschliffen ist und durch Schrauben befestigt werden kann, umschließt in der Mitte einen engern, unten geschlossenen oben offenen Cylinder, in welchem das Luftthermometer seinen Platz findet. Von der Ausführung dieses Vorhabens bin ich zurückgetreten, nachdem zwei Cylinder, die ich anfertigen ließ, unganze Stellen gezeigt hatten, und die Erwägung, daß auf diese Weise doch keine einigermaßen zuverlässige Bestimmung der freiwerdenden Wärmegröße erzielt werden könne, Ueberhand gewann. Das von Favre eingeschlagene Verfahren wird am genauesten die Wärmeentwicklung quantitativ feststellen; nur dürfte statt der Oxydation durch die Lösung der interchlorigen Säure die rasche Verbrennung der beiden Phosphorarten im Sauerstoff vorzuziehen seyn.

Eine Bemerkung muß ich mir an dieser Stelle über die Beobachtung von Brodie erlauben. Dieser Forscher hält es für wahrscheinlich, daß die rasche Umwandlung des farblosen Phosphors, welche eine kleine Quantität Iod unterhalb 200° C. bewirkt, dadurch bedingt sey, daß sich Iodphosphor, in welchem unser Element in der rothen Modification enthalten sey, bilde; diese Verbindung zersetze sich unter Ausscheidung dieses Phosphors und Bildung eines höheren Iodids, welches seinerseits auf eine

neue Menge Phosphor einwirke, um damit die zersetzbare Verbindung zu bilden und sofort. Wenn man den Versuch in einer langen Verbrennungsröhre anstelle, so könne man die allmähliche Umwandlung von einem Ende der Röhre bis zum andern verfolgen¹⁾. Ich habe diesen Versuch mit einer kleinen Abänderung ausgeführt und ein negatives Resultat erhalten: Aus einer Röhre von der Form (Fig. 4 Taf. III) wurde ein abgekürztes Heberbarometer, dessen Flüssigkeit der farblose Phosphor war, hergestellt. Der oben zugeschmolzene Scheukel war ganz gefüllt, der offene zum dritten Theil. Als die Glasröhre im Oelbade bis 200° C. erhitzt war, (Kohlensäure hielt die Luft ab) und Iod hineinfiel, erstarrte die Quantität Phosphor, welche im offenen Schenkel war, sogleich zu rothem. Der Inhalt des andern Schenkels blieb jedoch unverändert und flüssig. Das zugesetzte Iod verbindet sich mit dem Phosphor und der rothe Iodphosphor (PJ_2) löst sich im geschmolzenen Phosphor auf. Wählt man eine Temperatur, welche die Siedhitze des Wassers wenig überschreitet, so steht der Proceß hier still; die Umwandlung erfolgt gar nicht oder äußerst langsam. Sowie die Temperatur bis gegen 160° steigt, tritt die Erstarrung unter Wärmeerzeugung ein. Ich halte diesen Vorgang für analog mit denjenigen, welche gewöhnlich Wirkungen des Contactes genannt werden. Der farblose Phosphor, dessen Molecüle in Temperaturen oberhalb 220° C. ihre Bewegungsverhältnisse von selbst ändern und einen Theil ihrer lebendigen Kraft als fühlbare Wärme abgeben, erleidet diese Aenderung bereits bei niedrigerer Temperatur, wenn er sich in Berührung mit Iodphosphor befindet. Die Ursache hiervon ist uns gegenwärtig ebenso unbekannt, wie diejenige, welche die Entstehung einer chemischen Verbindung an bestimmte Temperaturgränzen knüpft. Da der Iodphosphor specifisch schwerer als der geschmolzene Phosphor ist, so kann derselbe in dem Inhalte des zugeschmolzenen Schenkels nicht aufsteigen und die Umwandlung be-

1) Conf. Odling, Handbuch der Chemie, deutsche Bearbeitung Bd. I, S. 292.

schränkt sich auf den Phosphor des offenen Schenkels. Wären Bildung und Zersetzung der zwei Iodverbindungen, wie Brodie annimmt, maafsgebend, so würde die Umwandlung sich auch aufwärts im zugeschmolzenen Schenkel fortpflanzen.

Der durch Iod bereitete rothe Phosphor hält Iodphosphor eingeschlossen. Der Dampf, den er beim Erhitzen giebt, condensirt sich nach Brodie nicht als farbloser Phosphor, sondern als harte braunrothe Masse. Es mengt sich nämlich der Dampf des Iodphosphors (PJ_2), welcher bei 330°C . siedet, bei, und bewirkt beim Erkalten die Annahme des rothen Zustandes.

Aus dem zweifach Iodphosphor läßt sich übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur Phosphor von der Schrötter'schen Modification gewinnen, wenn man ihn mit Wasser zusammenbringt. Er zersetzt sich mit demselben unter Abscheidung von orangegelben Flocken und Bildung von Iodwasserstoff und phosphoriger Säure [$3(\text{PJ}_2) + 6(\text{HO}) = \text{P} + 2(\text{PO}_3) + 6(\text{JH})$]. Der orangegelbe Niederschlag läßt sich vollständig auswaschen, sintert beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zusammen und nimmt die Farbe des rothen Phosphors an.

Ich habe eine zweite Substanz gefunden, welche, wie Iod, die Verwandlung des farblosen Phosphors unterhalb 200°C . bewirkt, nämlich Selen. Die Verhältnisse sind ganz dieselben, nur erfolgt die Veränderung nicht ganz so rasch.

§. 4.

Vergleicht man die Spannkkräfte des farblosen Phosphors ¹⁾, die bei 290°C . bereits 760^{mm} erreichen, mit denjenigen des rothen, welche bei 358°C . erst 31^{mm} sind, und berücksichtigt das Ergebnifs des vorigen Paragraphen, dafs oberhalb 300°C . der flüssige farblose Phosphor nicht mehr dauernd bestehen kann, so scheint eine Folgerung unvermeidlich, welche im Gegensatze mit Allem steht, was das Verhalten der Körper zur Wärme bis jetzt ergeben hat. Es scheint möglich, den Phosphor von einer Stelle niede-

1) Schrötter, Pogg. Ann. Bd. 81, S. 287.

rer Temperatur nach einer von höherer zu destilliren, also Wärme von niederer Temperatur in die von höherer zu verwandeln und gleichzeitig Arbeit zu gewinnen. Wir brauchen blofs unser Element im farblosen Zustande in eine evacuirte Röhre einzuschliessen, diese den Dämpfen des Benzoësäurehydrates oder im Oelbade einer Temperatur unter 300° C. zu unterwerfen und einen Theil derselben in die Dämpfe des Quecksilberjodids zu halten. Der farblose Phosphor wird gasförmig werden und müfste sich als rother an den heifsern Stellen condensiren. Wenn wir darauf die Temperatur des leer gewordenen Theiles auf die gewöhnliche sinken lassen, wird der condensirte rothe Phosphor wieder langsam sich hier als farbloser ansammeln, und beliebig oft liefse sich der Vorgang wiederholen. Die Ausführung dieses Versuches ist so leicht, dafs ich sie nicht unterlassen wollte. Eine etwas weite Glasröhre wurde an dem zugeschmolzenen Ende mit einer engeren rechtwinklig verbunden und erhielt an dem offenen Ende einen einwärts gehenden Tubulus zum Einsetzen eines Korkes angeschmolzen. Zwei solcher Röhren nahmen die evacuirte cylindrische Röhre mit dem farblosen Phosphor auf, wie die Zeichnung Fig. 5 Taf. III darthut, und gaben den beiden Hälften derselben dauernd die Temperaturen 255° C. und 358° C. nachdem die eine Röhre mit Benzoësäurehydrat, die andere mit Quecksilberjodid beschickt worden war, und das Sieden dieser Substanzen durch Erwärmen im Sandbade unterhalten wurde. Der flüssige Phosphor konnte aus der Hälfte der evacuirten Röhre, welche von den Dämpfen des Benzoësäurehydrats umspült war, nicht wegfliefsen, weil dieselbe etwas tiefer als die andere lag. Das oben angegebene Resultat stellt sich jedoch nicht ein: die heifssere Hälfte bleibt vollständig leer, kein rother Phosphor setzt sich hier ab. Daraus folgt, dafs der Phosphordampf in der Temperatur 358° C. eine höhere Spannkraft und Dichte, als sich aus dem rothen erzeugen kann, bleibend zu behalten vermag. Wir gewinnen in der That für die Temperaturen, welchen wir §. 2 den rothen Phosphor unterwarfen, viel höhere Spannkraft und

Dichtigkeiten, wenn wir vom farblosen ausgehen und diesen in die evacuirten Glasröhrchen Fig 1 Taf. III einschliessen.

I. Siedhitze des Quecksilberiodids 358° C.

a) Das Gläschen faßte bei 5° C.: 9,56 Grm. Wasser und wird, während es mit Kohlensäure gefüllt war, mit 0,1717 Grm. farblosen Phosphors beschickt. Es blieb 7 Minuten von den Dämpfen des Iodids ganz eingehüllt und wurde dann rasch herausgezogen. Der farblose Phosphor wurde durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen und der roth gewordene gewogen. Das Gewicht betrug 0,0435 Grm. Daher wog der farblos gebliebene Phosphor 0,1282 Grm. und füllte bei 358° C.: 9,658 Cubcent.

1 Liter dieses Dampfes wog also 13,274 Grm.

und die Spannkraft war $4195^{\text{mm}} = 5 \text{ Atm. } 395^{\text{mm}}$.

b) Das Gläschen faßte bei 5° C.: 19,162 Grm. Wasser und wurde mit 0,2002 Grm. farblosen Phosphors beschickt. Es blieb $\frac{1}{2}$ Stunde den Dämpfen unterworfen. Der roth gewordene Phosphor wog 0,0555 Grm. Die Menge des farblos gebliebenen Phosphors betrug daher 0,1447 Grm. und nahm bei 358° C. als Dampf das Volumen 19,372 Cubikcentimeter ein.

Demnach wiegt das Liter dieses Dampfes 7,47 Grm.

und die Spannkraft ist $2361^{\text{mm}} = 3 \text{ Atm. } 81^{\text{mm}}$.

c) Inhalt des Gefäßes bei 5° C.: 14,001 Grm. Wasser. Gewicht des benutzten farblosen Phosphors: 0,2115 Grm.

Das Gläschen blieb 1 Stunde in den Dämpfen

Der roth gewordene Phosphor wog 0,115 Grm.

Daher beträgt der farblos gebliebene 0,0965 Grm. und nahm als Dampf von 358° das Volumen 14,12 Cubikcentimeter ein.

Das Liter wiegt also 6,834 Grm.

und die Spannkraft ist $2160^{\text{mm}} = 2 \text{ Atm. } 640^{\text{mm}}$

d) Inhalt des Gläschens bei 5° C.: 8,205 Grm. Wasser

Gewicht des benutzten farblosen Phosphors 0,169 Grm.

Dauer der Erhitzung 2 Stunden.

Der roth gewordene Phosphor wog 0,125 Grm.

Der farblos gebliebene betrug daher 0,044 Grm. und nahm als Dampf von 358° C. das Volumen 8,248 Cubikcentimeter ein.

Das Liter wiegt also 5,335 Grm.

und die Spannkraft ist $1686^{\text{mm}} = 2 \text{ Atm. } 166^{\text{mm}}$.

e) Inhalt des Gläschens bei 17,7° C.: 19,224 Grm. Wasser.

Gewicht des benutzten farblosen Phosphors 0,292 Grm.

Dauer der Erhitzung $6\frac{1}{4}$ Stunden.

Gewicht des roth gewordenen Phosphors 0,1873 Grm.

Der farblos gebliebene Phosphor beträgt daher 0,1047 Grm. und hatte als Dampf von 358° C. das Volumen 19,392 Cubikcentimeter.

Das Liter wog 5,399 Grm.

und die Spannkraft ist $1706^{\text{mm}} = 2 \text{ Atm. } 186^{\text{mm}}$.

II. Siedblitze des Schwefels (447° C.).

Die Glasröhrchen mit dem farblosen Phosphor waren nicht unmittelbar von den Dämpfen des Schwefels bespült, sondern befanden sich in einer anschließenden dünnwandigen, unten geschlossenen Cylinderröhre. Auf diese Weise konnten sie rasch herausgezogen werden, ohne dafs Schwefel anhaftete, der sich an der Luft entzündet und dann einzelnen Theilen höhere Temperaturen gegeben hätte.

a) Inhalt des Gläschens bei 4° C.: 8,758 Grm. Wasser.

Gewicht des benutzten farblosen Phosphors 0,2247.

Dauer der Erhitzung 5 Minuten.

Gewicht des roth gewordenen Phosphors 0,0892.

Daher wog der farblos gebliebene Phosphor 0,1355 Grm. und nahm bei 447° C. als Dampf das Volumen 8,852 Cubikcentimeter ein.

Das Liter dieses Dampfes wiegt daher 15,307 Grm.

und die Spannkraft ist $5520^{\text{mm}} = 7 \text{ Atm. } 200^{\text{mm}}$.

b) Inhalt des Gläschens bei 4° C. 8,518 Grm. Wasser.

Gewicht des benutzten farblosen Phosphors 0,2073 Grm.

Dauer der Erhitzung $\frac{1}{2}$ Stunde.

Gewicht des roth gewordenen Phosphors 0,1052 Grm.

Der farblos gebliebene Phosphor betrug demnach 0,1021 Grm. und nahm bei 447° C. als Dampf das Volumen 8,60 Cubikcentimeter ein.

Das Liter dieses Dampfes wiegt also 11,872 Grm. und die Spannkraft ist $4281^{\text{mm}} = 5 \text{ Atm. } 481^{\text{mm}}$.

c) Inhalt des Gläschens bei 4° C.: 8,507 Grm. Wasser. Gewicht des benutzten farblosen Phosphors 0,2015 Grm. Die Siedhitze dauerte $\frac{3}{4}$ Stunde.

Gewicht des roth gewordenen Phosphors 0,107 Grm.

Daher wog der farblos gebliebene Phosphor 0,0945 Grm. und füllte als Dampf von 447° C. das Volumen 8,369 Cubikcentimeter.

Das Liter dieses Dampfes wiegt also 11,002 Grm. und die Spannkraft ist $3968^{\text{mm}} = 5 \text{ Atm. } 168^{\text{mm}}$.

d) Inhalt des Gläschens bei 4,7° C.: 8,527 Grm. Wasser. Gewicht des benutzten farblosen Phosphors 0,2015 Grm. Dauer der Erhitzung $2\frac{1}{4}$ Stunden.

Gewicht des roth gewordenen Phosphors 0,142 Grm.

Der farblos gebliebene Phosphor wog daher 0,0595 Grm. und nahm bei 447° C. als Dampf das Volumen 8,592 Cubikcentimeter ein.

Das Liter dieses Dampfes wiegt 6,925 Grm. und die Spannkraft ist $2497^{\text{mm}} = 3 \text{ Atm. } 217^{\text{mm}}$.

e) Inhalt des Gläschens bei 7° C.: 17,752 Grm. Wasser. Gewicht des benutzten farblosen Phosphors 0,175 Grm. Dauer der Erhitzung 6 Stunden.

Der roth gewordene Phosphor wog 0,0496 Grm.

Der farblos gebliebene Phosphor betrug also 0,1254 Grm. und hatte als Dampf von 447° C. das Volumen 18,001 Cubikcentimeter.

Das Liter Dampf wiegt 6,966 Grm., und die Spannkraft ist $2512^{\text{mm}} = 3 \text{ Atm. } 232^{\text{mm}}$.

III. Siedhitze des Schwefelphosphors (530° C.)

Inhalt des Gläschens bei 14° C.; 8,146 Grm. Wasser.

Gewicht des benutzten farblosen Phosphors 0,2026 Grm.

Dauer der Erhitzung $2\frac{1}{2}$ Stunden.

Gewicht des roth gewordenen Phosphors 0,037 Grm.

das Steinsalz unter sich und mit dem der parallelen Sonnenstrahlen zu vergleichen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung finden sich in der folgenden Tabelle.

Steinsalze.	Verhältniß der Wärmemengen, welche vor und nach dem Einschalten der Steinsalze zur Thermosäule gelangten, bei					
	durch eine Sammellinse convergirenden	directen parallelen	durch eine Zerstreuungslinse divergirenden	durch einen Brennspiegel convergirenden	durch einen Planspiegel zurückgeworfenen parallelen	durch einen Zerstreuungsspiegel divergirenden
	Sonnenstrahlen.			Sonnenstrahlen.		
klar.	100 : 78	78	78,5	100 : 80	80	80
auf einer Seite matt	100 : 43	43	43,0	100 : 50	50	50
auf beiden Seiten matt.	100 : 31	31	32,0	100 : 35	35	35

Es geht aus diesen (nur innerhalb einer und derselben Versuchsreihe vergleichbaren) Zahlen hervor, daß, *so lange man es wenigstens mit einer Gruppe paralleler oder durch einen Punkt gehender Wärmestrahlen zu thun hat, der Durchgang derselben durch diffundirende Platten von der Richtung der einfallenden Strahlen unabhängig ist.*

Daß dies innerhalb sehr weiter Gränzen gültig sey, ergab sich, als durch Rücken der Linsen oder der Spiegel oder durch Wechsel derselben von verschiedener Brennweite die größte Mannigfaltigkeit in der Convergenz und Divergenz der Strahlen herbeigeführt wurde.

Erschien danach auch die angedeutete *Modification der Melloni'schen Auffassungsweise* als nicht mit der Erfahrung vereinbar, so entstand das neue Problem, ob überhaupt eine ungleiche Zerstreuung an den diffundirenden Körpern nachweisbar sey, und, wenn sie vorhanden, dieselbe in einem Sinne wirke, um daraus die gefundenen Thatsachen ableiten zu können.

später abgesetzte rothe Phosphor von dem zuerst entstandenen welcher aus den Tropfen des flüssig gebliebenen Theiles hervorgeht und in deren Gestalt erstarrt.

Eine größere Quantität farblosen Phosphors wurde in einer Glasröhre mit dem Manometer, der Luftpumpe und einem Entwicklungsapparate für Wasserstoff in Verbindung gesetzt, und verschiedenen Druckkräften dieses Gases, welche bis auf 4 Atmosphären stiegen, unterworfen. Sie gerieth stets beim Erhitzen über der freien Flamme in lebhaftes Sieden. Die Dampfbildung erfolgt schneller, wie die Umwandlung, welche unter starker Röthung gleichzeitig sich einstellte. Die Siedetemperaturen unter verschiedenem Drucke wurden nicht bestimmt, da sie durch die Wärmeentwicklung keine lange Beständigkeit bewahren können.

Ich habe keinen Versuch versäumt, der eine Prüfung der Folgerungen, welche aus den Ergebnissen der evacuirten Glasröhrchen gezogen wurden, gestattete. Nach den Resultaten der Gläschen *d* und *e* in der Versuchsreihe I dieses Paragraphen beträgt das Gewicht des Liters Dampf, der bei 358° C. das stabile Maximum der Dichte angenommen hat, im Mittel 5,367 Grm., ist also größer wie dasjenige, welches der Dampf, der aus rothem Phosphor von 447° C. hervorgeht, erreicht, und welches die Gläschen *a* und *b* der Versuchsreihe III des zweiten Paragraphen im Mittel zu 4,538 Grm. bestimmten. Sind diese Zahlen richtig, so läßt sich der Dampf, den rother Phosphor bei der Siedhitze des Schwefels erzeugt, bis auf 358° C. oder fast um 90° C., abkühlen, ohne den Aggregatzustand zu ändern. Die Siederöhrchen (Fig. 5 Taf. III) verificiren leicht diesen Schluss. Als die leere Hälfte der evacuirten Glasröhre zuerst von den Dämpfen des Quecksilberiodids, die andere mit dem rothen Phosphor sodann von denen des Schwefels umgeben wurde, blieb erstere ohne irgend einen Absatz von Phosphor, wie lange auch der Versuch dauerte. Erst nach dem Erkalten findet man einige Tröpfchen farblosen Phosphors, welche sich nun aus dem Dampfe niederschlagen.

Ganz direct würden sich die Spannungsverhältnisse des

Phosphordampfes feststellen lassen, wenn wir über eine Flüssigkeit verfügten, welche gegen denselben so indifferent wie Quecksilber in Bezug auf die gewöhnlichen Gase wäre, um daraus ein Manometer herzustellen. Ich habe keine Substanz gefunden, welche diesen Ansprüchen vollkommen genügt und für quantitative Messungen geeignet wäre. Allein im geschmolzenen reinen Wismuth liegt ein Körper vor, welcher bei keiner Temperatur mit dem Phosphordampf sich chemisch verbindet, und denselben nur langsam und in geringer Menge aufzulösen vermag. Mit dieser Flüssigkeit lassen sich die Resultate der obigen Versuchsreihen anschaulich machen.

Eine Glasröhre, wie Fig. 6 Taf. III, endigte mit dem kürzern Schenkel in eine kleine Kugel, welche zur Aufnahme des rothen Phosphorpulvers diente. Die Schenkel selbst wurden mit Wismuthstückchen in solcher Menge versehen, daß sie geschmolzen den U-förmigen Theil derselben ausfüllten. Der längere Schenkel stand mit dem Quecksilber-Manometer, der Luftpumpe und einem Entwicklungsapparate für Wasserstoff in Verbindung. Die ganze Röhre endlich war von einem cylindrischen Probinglase umgeben, in welchem Schwefel bis zum Sieden gebracht wurde. Vor der Erwärmung hatte die Evacuierung der Röhre stattgefunden. Sowie die aufsteigenden Dämpfe des Schwefels die kleine Kugel berührten, drückte der Dampf des Phosphors das Wismuth, welches unterdessen geschmolzen war, herab und stieg in dem langen Schenkel auf. Durch allmähliches Einlassen von Wasserstoffgas und Verlängerung der Quecksilbersäule des Manometers läßt sich der Druck im Innern verstärken und beobachten, wann der Phosphordampf die Wismuthsäule des engern Schenkels nicht mehr herabzubewegen vermag. Dieser Stillstand erfolgte bei etwa $1\frac{3}{4}$ Atm., also bevor die Spannung von 2 Atm. 116^{mm}, welche die Versuchsreihe des zweiten Paragraphen ergeben, eingetreten war. Der Unterschied wird von der Absorption des Phosphordampfes durch das geschmolzene Wismuth bedingt seyn. Es ließ sich nun hübsch zeigen, daß trotz des Still-

standes der Vergasung der Dampf nicht die Dichte erreicht hatte, welche er bei der gegebenen Temperatur anzunehmen fähig ist. Denn der Druck des Wasserstoffgases konnte bis auf $3\frac{1}{2}$ Atm. gesteigert werden, ehe der kurze Schenkel und die kleine Kugel sich vollständig mit Wismuth füllten. Wurde der Druck wieder allmählich vermindert, so erfolgte erst bei $1\frac{1}{2}$ Atmosphäre eine wahrnehmbare, sehr langsame Dampfbildung des rothen Phosphors.

§. 5.

Um den rothen Phosphor, der keine Spur einer Krystallisation zeigt, in Krystallen zu erhalten, liefs ich ihn zunächst langsam aus dem gasförmigen Zustande entstehen. Wenn wir in der Siedröhre (Fig. 5 Taf. III), welche die Hälfte der evacuirten Glasröhre mit dem rothen Phosphorpulver enthält, den Dämpfen des Schwefels die des Schwefelphosphors (530°) substituiren, so condensirt sich in der andern Hälfte, wenn sie auf 358° C. sich befindet, der Dampf sogleich als rother Phosphor. Derselbe bildet bei dieser Temperatur einen zusammenhängenden, braunrothen, harten Ueberzug des Glases von muschligem Bruche, dessen Dichte 2,19 bei 11° C. so gut wie identisch mit derjenigen des rothen Pulvers war. Wird in dieser Hälfte das Quecksilberiodid durch Schwefel ersetzt, so erzeugen sich aufser dem amorphen Phosphor rothe Höcker und Warzen, welche bei starker Vergrößerung aus feinen nadelförmigen Krystallen zusammengesetzt erschienen. Es gelang mir nicht, auf diesem Wege gröfsere bestimmbare Krystalle zu erhalten.

Ich verlies ihn bald, da ich eine Substanz antraf, welche den rothen Phosphor löst und in Krystallen absetzt. Als ich nämlich nach einer Flüssigkeit suchte, welche gegen den Phosphordampf im Manometer die Rolle des Quecksilbers übernehmen könne, richtete ich meine Aufmerksamkeit auf diejenigen Metalle, welche niedrige Schmelzpunkte besitzen, und von denen keine chemischen Verbindungen mit dem Phosphor vorliegen. Unter andern wurde Blei mit Phosphor in eine evacuirte Glasröhre eingeschlossen und der

Glühhitze unterworfen. Die Oberfläche des Bleies zeigte sich an einigen Stellen nach dem Erkalten mit metallglänzenden schwarzen Krystallblättchen bedeckt, in denen ich nach dem Auflösen in Salpetersäure reinen Phosphor erkannte.

Auf folgende Weise lassen sich diese Krystalle leicht und in großer Menge gewinnen. Eine schwerflüssige weite Glasröhre, welche an dem einen Ende zugeschmolzen, an dem andern ausgezogen ist, wird, während Kohlensäure durchströmt, mit soviel farblosem Phosphor beschickt, daß er etwa $\frac{1}{4}$ des innern Raumes ausfüllt. Die Bleistücke nehmen den Rest der Röhre ein, welche durch die Pumpe von Gas und Wasser zu befreien und zuzuschmelzen ist. Da der Phosphordampf bei der Erhitzung, welche nöthig wird, bedeutende Spannkraft gewinnt, so kömmt die Glasröhre in die Axe eines eisernen Rohres, auf dessen Enden Deckplatten aufgeschraubt werden können, und der Zwischenraum wird mit eingestampfter gebrannter Magnesia ausgefüllt. Das eiserne Rohr, welches ich benutze, ist 20^{cm} lang und hat 6^{cm} als Durchmesser. Es ist viel weiter, wie das oben bei den Schmelzversuchen des Arsens und Phosphors erwähnte, da die Temperatur jetzt nicht so hoch werden soll. Zur Erwärmung dienten 5 Bunsen'sche Gasbrenner, deren Flammen allmählich verstärkt wurden. Die Erhitzung muß längere Zeit: 8 bis 10 Stunden, unterhalten werden.

Der Phosphor erscheint in schönen, stark metallglänzenden, schwarzen, an der Luft unveränderlichen Krystallblättern auf der Oberfläche des Bleies. Dieselben erreichen oft die Länge mehrerer Linien und sind dann wie Tulpenblätter gebogen. Sie sind immer sehr dünn; die dünnern lassen noch gelbrothes Licht durch, die dünnsten sind nicht schwarz, sondern roth. Sehr häufig erscheinen sie quer gegen ihre Längsrichtung gestreift und leicht nach diesen Streifen trennbar. Es sind Aneinanderlagerungen schmaler prismatischer Krystalle. Niemals habe ich an diesen Blättern Winkel beobachtet. Sie können daher nicht zur Messung benutzt werden, zeigen aber die physikalischen

Eigenschaften dieser Modification, insbesondere den schönen Metallglanz am besten.

Das Blei wird durch die Aufnahme des Phosphors bedeutend schwerflüssiger. Um die Krystallblätter in grosser Menge zu erhalten, ist es zweckmässig, solche Bleistücke zu benutzen, welche schon einmal in einer Röhre gedient haben. Dieselben schmelzen, wenn die Glühbitze nicht zu gross wird, nicht mehr zu einem Klumpen, sondern erweichen blofs mit Beibehaltung ihrer Gestalt und bieten für die Krystallisation eine grosse Oberfläche dar. Von dem untersten Theile der Glasröhre, welcher am heifsesten wird, destillirt der Phosphor nach dem obersten. Es ist zweckmässig, die eiserne Röhre während der Erhitzung von Stunde zu Stunde etwas zu drehen und so allen Theilen einmal die höchste Temperatur zu geben. Am Schlusse verweilt die Röhre dann in der letzten Lage mehrere Stunden. Wird diese Drehung unterlassen, so bleibt der Phosphor, der anfangs die höchsten Stellen einnimmt, hier unverändert im rothen amorphen Zustande liegen und kommt nicht mit dem Blei in Berührung. Die schönsten und grössten Krystallblätter finden sich in den mittleren Zwischenräumen der Bleistücke.

Das Blei enthält übrigens den krystallisirten Phosphor auch in nicht unbedeutender Menge eingeschlossen, ohne dafs man beim Zerschneiden denselben erkennen kann. Er läfst sich isoliren, wenn verdünnte Salpetersäure von der Dichte 1,1 in der Kälte mehrere Tage auf das Blei einwirkt. Ich bringe die Stücke auf ein mit feinen Löchern versehenes Porzellansieb, das an der Oberfläche der verdünnten Säure aufgestellt ist. Das Blei wird viel rascher aufgelöst, wie der Phosphor, welcher als elektronegativer Körper geschützt bleibt. Die schwerere Lösung des salpetersauren Bleioxydes senkt sich auf den Boden, und die freiwerdenden Phosphorkrystalle fallen ebenfalls dahin. Sie werden nach dem Abwaschen einige Zeit mit kochender concentrirter Salzsäure behandelt, welche, indifferent gegen den Phosphor, blofs das anhängende Bleioxyd und noch etwas Blei entfernt. Absolut

frei von Blei lassen sich diese Krystalle nicht herstellen. Man findet immer noch einige Spuren dieses Metalles, wenn man sie in erwärmter Salpetersäure löst, und die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. War das Blei gewöhnliches käufliches, so enthalten sie auch eine Spur Phosphorkupfer. Unter dem Mikroskope erscheinen diese Krystalle, soweit die bloße Beobachtung dies erkennen läßt, als kleine Rhomboëder von beinahe rechten Winkeln, so daß sie dem Würfel sich nähern. Sie sind also wahrscheinlich mit Arsen, Antimon, Wismuth isomorph. Leider wird eine Winkelmessung an ihnen nicht möglich, und bisjetzt habe ich trotz vieler Mühe keine Krystalle gewinnen können, welche dieser Anforderung genügen.

Wir kennen jetzt einen metallischen Phosphor, der amorph in der Schrötter'schen, krystallisirt in der neuen Modification auftritt, und einen nichtmetallischen, den von Brandt entdeckten. In dem neuen Zustande weicht unser Element in seinen Eigenschaften noch mehr vom farblosen Phosphor ab, wie in dem amorphen. Niemand kann in diesen starkglänzenden, schwarzen, metallischen, an der Luft unveränderlichen Krystallblättern dieselbe chemische Substanz vermuthen. Sie besitzen eine höhere Dichte, wie der amorphe Phosphor. Ich bestimmte dieselbe an den Blättern, welche ich von der Oberfläche des Bleies gesammelt hatte, bei der Temperatur $15,5^{\circ}$ C. zu 2,34. Dieselbe Zahl lieferten die aus dem Innern des Bleies isolirten Krystalle, nach dem der kleine Gehalt an Blei bestimmt und in Abrechnung gebracht worden war. Das Atomvolumen des krystallisirten metallischen Phosphors erhält daher die Zahl $\frac{31}{2,34} = 13,25$.

Für das krystallisirte Arsen schwanken die Angaben über die Dichtigkeit sehr. Die folgenden entnehme ich dem Handbuche von Gmelin: 5,628 (Karsten), 5,672 (Herapath), 5,76 (Lavoisier), 5,959 (Guibourt). Die von Herapath gefundene Dichte 5,67 giebt genau das Atomvolumen des krystallinisch metallischen Phosphors:

$$\frac{75}{5,67} = 13,25.$$

Das Arsen besitzt auch einen amorphen metallischen Zustand, worauf schon Berzelius ¹⁾ aufmerksam machte. Man erhält ihn, wenn der Dampf desselben rasch erkaltet. Wird nämlich Arsen im Wasserstoffstrom sublimirt, so setzt es sich in spröden, schwarzgrauen Krusten von muschligem Bruche ab, welche beim Erhitzen vor der Verflüchtigung wahrscheinlich unter Wärmeentwicklung eine hellgraue Farbe annehmen und krystallinisch werden. Nirgends finde ich die Dichte dieses amorphen Zustandes angegeben. Ich fand sie für ganze Stücke der Krusten bei 17° C.: 4,69, und für das Pulver: 4,72, also beträchtlich kleiner, wie die des krystallisirten Arsens.

Der amorphe metallische Phosphor geht ebenfalls, wenn er im fein zertheilten Zustande lange Zeit einer hohen Temperatur unterworfen bleibt, ohne die Einwirkung eines Lösungsmittels in die krystallinische Modification über. Ich beobachtete dies an rothem Pulver, welches über 8 Stunden in meinen Versuchen der Siedhitze des Schwefels unterworfen gewesen war. Es hat bleibend die schwarzviolette Farbe der aus Blei ausgewaschenen Krystalle und dieselbe Dichte 2,33 angenommen. Eine krystallinische Structur ist jedoch nicht daran zu erkennen.

Das elektrische Leitungsvermögen des metallischen Phosphors ist gering, wenn es mit dem der gewöhnlichen Metalle verglichen wird, aber sehr groß, wenn es dem des farblosen Phosphors, der zu den Isolatoren gehört, gegenübersteht. Genaue Messungen sind kaum möglich wegen der Schwierigkeit, eine innige Berührung mit den Leitern des Schließungsbogens herzustellen. Krystallisirt wird der metallische Phosphor wahrscheinlich besser leiten als amorph; doch ist der Unterschied nicht so groß, daß er schon bei roher Prüfung sich geltend macht.

Von Interesse sind die Dampfverhältnisse des krystallisirten metallischen Phosphors. In dieser Modification ist unser Element noch schwerflüchtiger, wie in der amorphen.

1) Pogg. Ann. Bd. 61 S. 7.

Als dieselbe, in einer evacuirten Röhre eingeschlossen, den Dämpfen des Quecksilberbromids (324° C.) unterworfen wurde, während ein Theil der Röhre hervorragte und kalt blieb, waren keine farblosen Tröpfchen zu bemerken. Sie entstanden aber in der Siedhitze des Quecksilberiodids (358° C.). Bei allen Temperaturen ist das Maximum für die Dichte und Spannkraft des Dampfes, welches sich aus der neuen Modification bildet, beträchtlich kleiner, wie dasjenige, welches aus der amorphen hervorgeht. Ich habe mich darauf beschränkt, diese Thatsache für die Siedepunkte des Schwefels (447° C.) und des Schwefelphosphors (530° C.) festzustellen.

I. Siedhitze des Schwefels (447° C.)

Inhalt des Gläschens bei 9° C.: 9,698 Grm. Wasser

Gewicht des benutzten krystallinisch-metallischen Phosphors 0,3225 Grm.

Dauer der Erhitzung 4 Stunden.

Der entstandene farblose Phosphor wog 0,025 Grm. und nahm als Dampf bei 447° das Volumen: 9,715 Cubikcentimeter ein.

Demnach wiegt das Liter Dampf von 447° C.: 2,573 Grm., und die Spannkraft ist $928^{\text{mm}} = 1 \text{ Atm. } 168^{\text{mm}}$.

II. Siedhitze des Schwefelphosphors (530° C.)

	<i>a</i>	<i>b</i>
Inhalt der Gläschen		
bei 16° C.: . . .	7,66 Grm.	7,522 Grm. Wasser
Gewicht des benutzten kryst. metall. P.	0,137 Grm.	0,1235 Grm.
Dauer der Erhitzung	$1\frac{1}{4}$ Stunde	$1\frac{1}{4}$ Stunde
Der unverändert geblieb. P. wog: . .	0,0577 Grm.	0,0455 Grm.
Daher wiegt der entstandene farb. P.	0,0793 Grm.	0,0790 Grm.

und hat als Dampf

von 530° das Vo-

lumen 7,776 Cubcent. 7,641 Cubcent.

1 Liter Dampf wiegt

daher 10,198 Grm. 10,338 Grm.

und die Spannkraft

beträgt 4101^{mm} 4158^{mm}
 = 5 Atm. 301^{mm} = 5 Atm. 358^{mm}

In dem Manometer (Fig. 6 Taf. III) aus geschmolzenem Wismuth habe ich die gefundenen Spannkraften, wie beim amorphen Phosphor verificirt. Es wurde ganz wie früher verfahren. Als der Druck des Wasserstoffgases noch unter einer Atmosphäre war, vermochte der Phosphordampf von der Temperatur 447° C. die Wismuthsäule des kürzern Schenkels nicht mehr hinabzudrücken. Er ertrug aber, ehe die Condensation zu rothem Phosphor eintrat, eine Spannung, die drei Atmosphären überstieg.

Stellen wir für die benutzten Temperaturen die gefundenen Maxima der Dampfspannungen, die aus den verschiedenen Zuständen unseres Elementes hervorgehen, übersichtlich zusammen:

Maxima der Spannkraften.

	230° C.	358° C.
1) Nichtmetall. gewöhnl. P.	514 ^{mm} (Schr.)	labil. > 4195 ^{mm} stabil 1696 ^{mm}
2) Amorpher metall. P.	0 ^{mm}	31,5 ^{mm}
3) Krystall. metall. P.	0 ^{mm}	unbestimmbar
	447° C.	530° C.
1) Nichtmetall. gewöhnl. P.	labil. > 5520 ^{mm} stabil 2504 ^{mm}	8044 ^{mm}
2) Amorpher metall. P.	1636 ^{mm}	6139 ^{mm}
3) Krystall. metall. P.	928 ^{mm}	4130 ^{mm}

Der Phosphor dürfte der erste Körper seyn, bei dem solche Verschiedenheiten seiner Dampfspannungen festgestellt sind. Gay-Lussac¹⁾ und in der neuesten Zeit Regnault²⁾ haben mit der größten Sorgfalt die Maxima der

1) *Annales de chim. de phys.* S. II T. 70, p. 419.

2) *Mémoires de l'academie des sciences*, T. XXVI, d. 751.

Dampfspannungen gemessen, welche bei derselben Temperatur ein Körper giebt, je nachdem er flüssig oder fest ist, und vermochten keinen Unterschied in der Grösse zu finden. Eis und flüssiges Wasser z. B. erzeugen in Temperaturen unterhalb 0° C. dieselben Spannkkräfte im Vacuum des Barometers.

Beachtungswerth scheint mir der Umstand zu seyn, dafs der Dampf, welcher aus dem farblosen Phosphor hervorgeht, jene stabile Dichte und Spannkraft in Berührung mit der amorphen metallischen Modification unsers Elementes, die doch eine viel geringere erzeugt, behauptet. Nach der neuern Auffassung über die Verdampfung, welche namentlich von Clausius¹⁾ entwickelt wurde und so sehr für sich einnimmt, dauert in einem Raume von constanter Temperatur, welcher von einer flüchtigen Substanz und ihrem Dampfe ausgefüllt ist, der Procefs der Dampfbildung fort, auch nachdem das Maximum der Dichte und Spannkraft eingetreten ist. In der Zeiteinheit werden nämlich jetzt ebenso viel Moleculé von der Oberfläche in den Dampfraum geschleudert, als dieselbe aus der Zahl der von dort ankommenden zurückhält. Nach dieser Auffassung mufs der metallische Phosphor unter den Spannungen, welche wir oben als Maxima kennen gelernt, zu verdampfen fortfahren. Das Emissionsvermögen seiner Oberfläche (es sey mir dieser Ausdruck der Kürze wegen gestattet!) ist aber bereits bei dem Maximum, welches sich aus ihm selbst entwickelt (§. 2), dem Absorptionsvermögen gleich. Da letzteres bei gröfserer Dichtigkeit des Dampfes entsprechend wächst, so kann eine solche auf die Dauer an dieser Oberfläche nicht bestehen. Ich versuche zunächst nicht, die Schwierigkeit, welche sich hier der Theorie bietet, aus dem Wege zu räumen. Ich habe mich darauf beschränkt, die Thatsache festzustellen, dafs der Dampf aus dem farblosen Phosphor bei 447° C. auf kein niedrigeres stabiles Maximum der Dichte und Spannung sinkt, wenn er mit dem krystallisirten me-

1) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 361.

tallischen Phosphor, wie wenn er mit dem amorphen in Berührung steht. Zu dem Ende beschickte ich ein Glasröhrchen mit krystallisirtem metallischem Phosphor und soviel farblosem, daß die Menge des letztern etwas weniger betrug, wie diejenige, welche zur Herstellung der stabilen Dampfspannung in dem bekannten Volumen nöthig war. Die Glasröhre blieb 6 Stunden den Schwefeldämpfen unterworfen. Sie enthielt nach dem Erkalten die benutzte Menge des farblosen Phosphors, und die Oberfläche des krystallisirten war ebenfalls im Aussehen unverändert.

§. 6.

Vor etwa drei Jahren zeigte mir Geißler in Bonn Glasröhren mit eingeschmolzenen Platindrähten, in denen er gewöhnlichen Phosphor nach der Evacuirung eingeschlossen und durch den elektrischen Funken in rothen verwandelt hatte. Der letztere bildete einen festanliegenden Ueberzug der Innenwand, welcher da, wo er hinreichend dünn war, die Farbe und den Glanz des Goldes besaß. Als ich in diesem Winter dem Phosphor meine Aufmerksamkeit zuwandte, interessirte mich natürlich diese Thatsache sehr, und ich suchte sie etwas näher kennen zu lernen.

Um die Umwandlung zu erhalten, ist der Phosphor in Dampf überzuführen und der Funke hindurchzuleiten. Glaskugeln von 6 bis 8 Centim. Durchmesser besaßen zwei eingeschmolzene Platindrähte, welche für den Funken die Schlagweite von einigen Millimetern zwischen sich ließen. Sie erhielten soviel farblosen Phosphor, daß derselbe vollständig bei der benutzten Temperatur verdampfen konnte, und wurden nach der Evacuirung zugeschmolzen. Ich durfte die Siedhitze des Benzoësäurehydrats (255° C.) in diesen Versuchen nicht überschreiten, da höhere Temperaturen mein Glas so leitend machten, daß kein Funken mehr entstand. Die Kugel lag in einem großen Glaskolben, in welchem Benzoësäurehydrat siedend erhalten wurde, und die Platindrähte waren mittelst ihrer hervorragenden Enden in den Schließungsbogen des Inductionstromes aufgenommen. Nur

fusion der Strahlen bestätigen, beseitigen sie zugleich die von Forbes angeregten Zweifel, wie weit die Diffraction dabei mitwirke, und lösen in Verbindung mit dem Vorhergehenden alle die Schwierigkeiten, welche die mannigfachen und scheinbar widersprechenden, von Forbes an Pulvern, Gittern, Netzen usw. gemachten Erfahrungen auf diesem Gebiete zurückgelassen.

Die mitgetheilten Wahrnehmungen und die daran sich knüpfenden Betrachtungen führten mich auf eine neue Untersuchung, nämlich die des *Durchgangs der von verschiedenen glatten oder rauhen Oberflächen zurückgeworfenen Wärmestrahlen durch matte und trübe Medien.*

Die Sonnenstrahlen wurden zuerst an *gleichartigen Körpern von ungleichem Grade der Rauheit* reflectirt, an polirtem und mattgeschliffenem *Platin*, polirtem und mattem *Golde* und *Silber* von drei so verschiedenen Oberflächen, dafs die eine hoch polirte fast schwarz, die andere matte grau und die dritte mattere weifs erschien. So, bald unter bestimmtem Winkel und unter sich parallel, bald diffus reflectirt, gelangten sie, der Reihe nach, zur Thermosäule, vor welcher nach einander das einseitig und das zweiseitig matte *Steinsalz* eingeschaltet wurden. Bei den thermischen Eigenschaften dieser Substanz war es von keiner weiteren Bedeutung, dafs nur die vom polirten und rauhen Platin zurückgeworfenen Wärmestrahlen als gleichartig ¹⁾, die vom Gold und Silber bei ungleicher Oberfläche reflectirten aber als unter sich verschiedenartig ²⁾ zu betrachten waren.

Unter Anwendung der mehrgedachten Vorsichtsmafsregeln hat die Beobachtung zu folgenden Werthen geführt, welche, wie bisher, den Durchgang durch jene Schirme auf die vor dem Einschalten wahrgenommene, gleich 100 gesetzte Wärmemenge beziehen; sodann diese Durchgänge unter sich vergleichen, wobei, dem Vorigen entsprechend,

1) Pogg. Annal. Cl, 183, 188, 201, 211, 213.

2) Pogg. Annal. Cl, 183, 188, 196, 197, 212, 213.

des Glases merklich wurde. Es liegt daher die Vermuthung nahe, daß die Umwandlung durch die Einwirkung des Lichtes erfolge, wie ja auch der feste und flüssige farblose Phosphor durch dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam geröthet werden.

Um hierüber Auskunft zu erhalten, unterwarf ich eine Glasröhre, welche von den Dämpfen des Benzoësäurehydrats umspült war und den Phosphor bloß dampfförmig enthielt, den Sonnenstrahlen, die ich durch Linsen concentrirte. Allein es trat keine Aenderung ein, kein rother Phosphor setzte sich ab.

Bedingte die Lichtstrahlung des Funkens die Umwandlung des Phosphordampfes auf der Innenwand der Kugel und der Oberfläche der innern Gegenstände, so müssen die Stellen unbedeckt bleiben, auf welche dieses Licht nicht fallen kann. Das Ende des einen Drahtes wurde daher mit einer senkrecht stehenden Platinplatte, die kreisförmig und concentrisch war, versehen, und zwischen dem Mittelpunkt derselben und der Spitze des andern Drahtes der Funke hervorgerufen. Der rothe Phosphor lagerte sich auf den Rand der Hinterseite der Platte, welchen das Funkenlicht nicht treffen konnte, sowie auf die Theile des Glases ab, welche die Platte als Schirm gegen das Licht schützte.

Die Ablagerung des rothen Phosphors geht am stärksten an den Gegenständen, welche dem Funken zunächst liegen, wie an den Poldrähten selbst, und dann an den obersten Theilen der Glaskugel vor sich. Sie erfolgt am langsamsten an der untern Wandung. Wenn die Schicht des amorphen Phosphors dort bereits rothbraun und undurchsichtig geworden ist, tritt sie hier, obgleich die Stelle in derselben Entfernung vom Funken sich befand, noch gelb und durchscheinend auf. Die Phosphordämpfe, welche zur Leitung der Entladung gedient haben, sind sehr stark erhitzt und steigen in der kältern Umgebung auf. Alle Gegenstände, welche von diesem aufsteigenden Dampfstromen berührt werden, überziehen sich am stärksten mit rothem

Phosphor. Die Abkühlung von der hohen Temperatur auf die der Umgebung (255° C.) erfolgt erst hier, da erst diese feste Massen die Ableitung der Wärme vermitteln können.

Wenn der elektrische Funke bloß dadurch die Umwandlung bewirkt, daß er den Phosphordampf bis zum Glühen bringt und wenn bei der Abkühlung ein Theil stets den metallischen Zustand annimmt, so wird diese Wirkung auch ohne Funken erzielt werden können. Ich habe auf zwei verschiedenen Wegen den elektrischen Funken zu ersetzen vermocht. Ein Porcellanrohr stand an dem einen Ende in Verbindung mit einer kleinen tubulirten Retorte, welche farblosen Phosphor enthielt. Durch den Tubulus ging eine Glasröhre bis auf den Boden der Retorte und führte außerhalb zu einem Entwicklungsapparate für Wasserstoffgas, welcher mit einem Hahne versehen war. Die Hälfte des Porcellanrohres, an welche der kurze Hals der Retorte angefügt war, lag horizontal in einem gutziehenden Windofen; die andere herausragende Hälfte war umgeben von einem eisernen Siederohre, das ähnlich, wie die Fig. 5 Taf. III gezeichneten, an jedem Ende einen einwärts gehenden Tubulus besaß, und in welchem Quecksilber zum Sieden gebracht wurde. An das Porcellanrohr fügte sich endlich eine längere Glasröhre, welche unter Wasser mündete. Als das Porcellanrohr zur Hälfte weißglühte, zur Hälfte auf der Siedhitze des Quecksilbers sich befand, wurde der Phosphor in der Retorte zum Sieden gebracht und der Dampf mittelst des Wasserstoffstromes durch das Röhrensystem getrieben. Der bei weitem größte Theil setzte sich im Glasrohr farblos ab; daneben bildete sich aber ein dünner, gleichmäßiger, rother Ueberzug in der Hälfte des Porcellanrohres, welches die Temperatur der Quecksilberdämpfe besaß; dieser rothe Ueberzug setzte sich noch in dem Glasrohre eine Strecke fort. Der Versuch zeigt, daß, wenn Phosphordampf von der Weißglühhitze erkaltet, ein Theil hierbei sich als metallischer Phosphor verhält, d. h. seine latente Wärme abgibt, als wenn die Maxima der Span-

nungen und Dichte, wie sie der metallische Phosphor entwickelt, allein beständen und keine höhern möglich waren. Die Thatsache wird keineswegs neu, sondern in den Phosphorfabriken sehr bekannt seyn. Wenn aus der weisglühenden Retorte, in der die Kohle unser Element reducirt, der Dampf desselben überdestillirt, so condensirt sich in der Vorlage und in den Röhren neben dem farblosen stets rother Phosphor.

Ich habe auch in möglichst schwerflüssigen evacuirten Glasröhren den farblosen Phosphor eingeschmolzen, dieselben, von Sand umgeben, in hessischen Tiegeln bis zur höchsten Glühhitze, welche das Glas ertragen konnte, gebracht und darauf erkalten lassen. Hier war jedoch nur eine Spur rothen Phosphors entstanden, die sich in einer gelblichen Färbung der condensirten Tropfen äußerte.

Lehrreicher ist der zweite Weg, den ich eingeschlagen habe. Aus gutleitender Kohle wurde ein Cylinder 6^{cm} lang 5^{mm} dick hergestellt, und sein Durchmesser auf einer Strecke der Mitte von 20^{mm} durch Abschaben möglichst verringert. Die dicken Enden umfaßten Klemmschrauben von Stahl, die mir in einer frühern Untersuchung gedient haben und Pogg. Ann. Bd. 84, Fig. 1 Taf. I abgebildet sind. Dicke, sich federnde Platindrähte fügten sich in Löcher der Klemmschrauben und gestatteten, das Ganze in eine Glaskugel einzuschmelzen. (Fig. 8 Taf. III.) Schwächt man den mittleren Theil der Kohle im Durchmesser soweit, als es wünschenswerth ist, so wird derselbe zerbrechlich und läßt sich nicht mehr handhaben. Daher geschah die Einschmelzung, als die Kohle noch hinreichend stark war und dann wurde in der Mitte ein Abbrennen derselben eingeleitet. Die Kugel stand zu dem Ende in Verbindung mit der Luftpumpe, konnte evacuirte und mit Sauerstoffgas gefüllt werden. Ein galvanischer Strom brachte die dünne Strecke der Kohle zum Rothglühen und dadurch zum Verbrennen. Durch Zuführung und Wegnahme der Gase mittelst der Pumpe, ließ sich letzteres regeln und die gewünschte Dünne herstellen. Die Kugel wurde wieder mit so viel farblosen Phosphors beschickt,

dafs derselbe bei 255° C. vollständig verdampfen konnte, und nach der Evacuierung zugeschmolzen.

Während sie von den Dämpfen des Benzoësäurehydrats im grossen Glaskolben umgeben war, leitete ich einen starken galvanischen Strom, in dessen Bahn eine Tangentenbussole und ein Rheostat aufgenommen war, durch die Kohle und steigerte allmählich die Intensität desselben. Die Kohle mußte stark rothglühen, so dafs das Licht am Tage deutlich sichtbar war, wenn die Umwandlung des Phosphors eintreten sollte. Als das Glühen nur in der Dunkelheit erkennbar war, erfolgte der Uebergang nicht. Je stärker die Kohle glühte, desto rascher setzte sich der rothe Phosphor ab. Der Absatz verhielt sich übrigens genau so, wie der durch den elektrischen Funken von Geissler zuerst bewirkte und oben näher beschriebene.

Aus diesen Versuchen müssen wir daher den Schluss ziehen:

Wenn Phosphordampf bis zum Rothglühen erhitzt worden ist und erkaltet, so befolgt ein Theil desselben die Erkaltungsgesetze, welche dem metallischen Phosphor durch seine Maxima der Spannkkräfte und Dichte vorgeschrieben wären, wenn er allein existirte. Je stärker die Glühhitze des Phosphordampfes war, desto gröfser ist die Menge, welche beim Erkalten sich in dieser Weise verhält. Ist die Glühhitze vom Dampfe nicht erreicht worden, so condensirt er sich vollständig als nicht metallischer.

Mit dieser Formulirung der Thatsache drängen sich aber sogleich neue Fragen auf. Welche Veränderungen erfährt der Dampf in jenen hohen Temperaturen? Werden die Maxima der Dampfspannungen und Dichten, welche für die verschiedenen Modificationen unseres Elementes so verschieden gefunden wurden, dort zu einer einzigen convergiren?

Ich vermag gegenwärtig nicht diese Fragen zu beantworten. Durch das Studium von Substanzen, welche analoge Dampfverhältnisse, wie der Phosphor, aber bei niedrigeren Temperaturen besitzen, hoffe ich im künftigen

Winter, wenn Kältemischungen herstellbar sind, Aufklärung zu gewinnen.

Am 28. Juni 1865.

II. Ueber die Theilung des Batteriestromes nach dem Galvanometer; von K. W. Knochenhauer.

Die eigenthümliche Theilung des Batteriestromes, die bei Anwendung des Gaugain'schen Ventils zuerst Feddersen¹⁾ und die nachher Riefs²⁾ ausführlicher untersucht hat, ließ sich mit dem Luftthermometer nicht in gleicher Weise verfolgen, und dies veranlafste mich, den Gegenstand ebenfalls mit dem Galvanometer kennen zu lernen. Die Versuche zeigten aber bald, daß die Angaben dieses Instruments bei überall metallischer Verbindung der Drähte zuvor noch genauer als bisher geprüft werden müssen, wenn anders die durch das Ventil hervorgerufenen Erscheinungen richtig gedeutet werden sollen; so werde ich mich zunächst nur auf diesen einfachern Fall beschränken.

Das Galvanometer ist von Sauerwald in Berlin bezogen und dem von Riefs angewandten und beschriebenen völlig gleich. Die in Millimeter getheilte Scale stand um $6^{\circ} 6' 5'' = 2^{\circ},123$ vom Spiegel entfernt, so daß ein Scaletheil eine Ablenkung desselben um 48,6 Sekunden angab. Der Schließungsbogen war zuerst einfach, und enthielt außer den hinter einander verbundenen Galvanometerrollen 30' Kupferdraht *K* von 0",525 Durchmesser. Die Batterie bestand aus einem Flaschenpaar *A* (zusammen 360 □" Belegung bei gegen 3" dickem Glase) oder aus zwei Flaschenpaaren *A* + *B* oder aus diesen und zwei andern Flaschen *F* (von je 200 □" Belegung bei 1½ bis 2" dickem Glase);

1) Diese Ann. Bd. CXV, S. 336.

2) Diese Ann. Bd. CXX, S. 513.

