XI. *Ueber Phosphorwasserstoff;*
von Heinrich Rose.

Leverrier ¹⁾ hat vor einigen Jahren mehrere Versuche über die beiden Modificationen des Phosphorwasserstoffgases, des selbstentzündlichen und des nicht selbstentzündlichen, bekannt gemacht, durch welche er zu zeigen gesucht hat, daß das selbstentzündliche Gas mit einer geringen Menge eines Phosphorwasserstoffgases gemengt sey, das, weniger Wasserstoff enthaltend, aus einem Atom Phosphor und zwei Atomen Wasserstoff besteht. Dieses Gas, von welchem das gewöhnliche selbstentzündliche Gas ungefähr $\frac{1}{15}$ seines Volumens enthalten soll, hat er weder isolirt dargestellt, noch seine Zusammensetzung durch Versuche bestimmt; er nimmt indessen an, daß es an der Luft sich von selbst entzünde, und daß die Selbstentzündlichkeit des gewöhnlichen Gases durch die Gegenwart dieser hypothetischen Gasart bedingt würde. Durch den Einfluß des Lichtes wird nach ihm dieses Gas in festes Phosphorhydrür (aus einem Atom Phosphor und einem Atom Wasserstoff bestehend) und in gewöhnliches Phosphorwasserstoffgas zersetzt. Die einzigen Versuche, welche ihn zur Annahme dieser hypothetischen Substanz berechtigen, sind die, daß er bei der Analyse des gewöhnlichen selbstentzündlichen Gases eine sehr geringe Menge Phosphor mehr erhalten hat, als die Zusammensetzung, aus der Formel $P + 3H$ berechnet, angeht.

Leverrier scheint bei der Ausarbeitung seiner Abhandlung und bei Aufstellung seiner, durch fast keine Versuche unterstützten, gewagten Hypothesen ganz unbekannt mit den mannigfaltigen Versuchen gewesen zu

1) *Annales de chimie et de physique*, T. LX p. 174.

seyn, die vor ihm mehrere Chemiker angestellt haben, um die Ursach der Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases aufzufinden. Namentlich scheint er die interessante Arbeit von Graham ¹⁾ nicht gekannt zu haben, welche längere Zeit vor der seinigen erschienen ist. Auch hinsichtlich des festen Phosphorhydrürs, scheint Hrn. Leverrier die Untersuchung des Hrn. Magnus ²⁾ unbekannt gewesen zu seyn, der dasselbe durch Zersetzung des Phosphorkaliums mittelst Wasser dargestellt hat.

Bei den mannigfaltigen Untersuchungen, welche ich mit dem selbstentzündlichen Gase anstellte, leitete ich dasselbe, um es von beigemengten Phosphordämpfen zu reinigen, und um es zugleich vollständig zu trocknen, zuerst durch eine tubulirte Vorlage, die Chlorcalcium enthielt, und darauf durch eine 4 bis 5 Fufs lange Röhre, die ebenfalls mit Chlorcalcium angefüllt war ³⁾. Wenn nur eine geringe Hitze bei der Bereitung des Gases angewandt wurde, so setzten sich die Phosphordämpfe, welche dem Gase und den Wasserdämpfen folgen, nur, wie ich dieß schon früher bemerkte ⁴⁾, auf das Chlorcalcium der Vorlage, und auf die Chlorcalciumstücke in dem vorderen Ende der Röhre ab, nie aber auf die Stücke in dem Theil der Röhre, welcher von dem Entwicklungsgefäße am entferntesten war. Das auf diese Weise getrocknete Gas war vollkommen frei von Phosphordämpfen, und konnte, wenn durch vorsichtige Entwicklung des Gases keine Detonation in der Röhre

1) *Philosoph. Magazine*, T. V p. 401.

2) *Poggendorff's Annalen*, Bd. XVII S. 527.

3) Die Vorsichtsmaßregeln, welche man bei Bereitung des Phosphorwasserstoffgases aus Kalilösung und Phosphor anzuwenden hat, besonders wenn man dasselbe durch zusammengesetzte Apparate leiten will, habe ich in diesen *Annalen*, Bd. XXII S. 470, beschrieben.

4) *Poggendorff's Annalen*, Bd. XXIV S. 123.

stattgefunden hatte, im Dunkeln, im Tageslichte und im Sonnenlichte, so lange wie man wollte, aufbewahrt werden, ohne Phosphor oder Phosphorhydrür abzusetzen.

Nur mit einem auf diese Weise gereinigten Phosphorwasserstoffgase habe ich die Versuche angestellt, welche ich früher beschrieben habe. Es ist möglich, ja sogar wahrscheinlich, daß der Phosphor, welcher sich auf die Chlorcalciumstücke der Vorlage und des vorderen Theils der Röhre absetzt, Wasserstoff enthalten kann, und Phosphorhydrür sey. Ich habe ihn nie darauf untersucht, weil man ihn in zu kleiner Menge erhält. Aber nie folgt dieser Phosphor dem Gase, wenn es auf die beschriebene Weise gereinigt wird.

Schon vor längerer Zeit nahm man an, daß das selbstentzündliche Gas durch's Stehen und besonders durch Einwirkung des Sonnenlichts einen Theil seines Phosphors verlöre, und sich in nicht selbstentzündliches Gas verwandele, von welchem man früher glaubte, daß es weniger Phosphor als das selbstentzündliche Gas enthielte. Ich habe indessen früher bei mehreren Gelegenheiten bemerkt, daß ein auf die oben angeführte Weise gereinigtes Gas nie Phosphor absetzt. Nach dem Erscheinen der Abhandlung von *Leverrier* indessen stellte ich darüber noch einige Versuche an. Ich entwickelte Phosphorwasserstoffgas durch Behandlung von Kalilösung mit Phosphor, so wie durch's Erhitzen der phosphorichten Säure. Beide Modificationen des Phosphorwasserstoffgases wurden auf dieselbe Weise durch Chlorcalcium getrocknet und gereinigt, und theils über Quecksilber, theils über ausgekochtem Wasser in mehreren Flaschen aus weißem Glase aufgefangen, die mit fest eingeriebenen Stöpseln und zur Sicherheit noch mit einem Kite vollkommen verschlossen wurden. Mehrere der Flaschen enthielten noch einen Theil der Flüssigkeit, über welcher das Gas aufgefangen worden war. Ein Theil der Flaschen wurde an einem dunkeln Orte

aufbewahrt, ein anderer Theil während zweier Jahre hinter einander dem Sonnenlichte ausgesetzt, sobald dieses intensiv einwirken konnte. Aber obgleich die Einwirkung des Lichtes bisweilen durch eine sehr starke Sommerhitze unterstützt wurde, die in den Mittagsstunden von einer weißen Wand auf die Flaschen reflectirt wurde, so blieb das Gas in allen Flaschen, sowohl wenn es über Quecksilber, als auch über Wasser stand, vollkommen unverändert, und dem gleich, das in Flaschen an einem dunkeln Orte aufbewahrt wurde. Nie hatte sich Phosphor ausgeschieden.

Diese Versuche widerlegen die Ansicht des Hrn. Leverrier, die übrigens ganz im Widerspruch mit den Versuchen steht, die ich vor längerer Zeit angestellt hatte. Es war mir geglückt das Phosphorwasserstoffgas mit einigen flüchtigen Chloriden, namentlich mit dem Titanchlorid, Zinnchlorid, Antimonsuperchlorid, Aluminiumchlorid und selbst mit dem Chlorwasserstoff zu verbinden. Das vermittelst Kochen von Kalilösung mit Phosphor bereitete Gas gab dieselben Verbindungen wie das durch Erhitzen der wasserhaltigen phosphorichten Säure erhaltene. Aus diesen Verbindungen konnte das Gas in selbstentzündlichen Zustande ausgetrieben werden, wenn sie mit Ammoniakflüssigkeit übergossen; im nicht von selbst an der Luft entzündlichen Zustande, wenn sie mit allen anderen wässrigen Flüssigkeiten übergossen wurden. Auf diese Weise konnte das aus der phosphorichten Säure entwickelte Gas selbstentzündlich, und das vermittelst Kochen von Phosphor und Kaliauflösung erhaltene nicht selbstentzündlich gemacht werden, was übrigens Graham auch auf andere Weise gelang.

Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff. — Als ich diesen Körper analysirte, stellte ich die Vermuthung auf,

dafs aus der analogen Zusammensetzung desselben mit der des Salmiaks, und aus dem Grunde, dafs beide in Würfeln krystallisiren, ein Isomorphismus des Phosphorwasserstoffs und des Ammoniaks abgeleitet werden könnte, obgleich nur mit einer gewissen Unsicherheit, da die Krystallformen des regulären Krystallisationssystems von den verschiedenartigsten Körpern angenommen werden können ¹).

Als ich meine Versuche über das Phosphorwasserstoffgas im Anfange des Jahres 1832 bekannt machte, nahm ich an, dafs dasselbe aus $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphordampf und $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff, zu 1 Vol. condensirt, bestände, da allgemein die specifischen Gewichte der elementaren Gase und Dämpfe den Atomgewichten derselben proportional angenommen wurden. Kurze Zeit darauf indessen machte Dumas seine Wägungen des Phosphordampfs bekannt, aus denen sich ergab, dafs das, was man beim Phosphor einen Atom nennt, $\frac{1}{2}$ Volum des Dampfes entspricht ²). Nach dieser Zeit mufste man im Phosphorwasserstoff $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphordampf und $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas, beide zu 1 Vol. condensirt, annehmen, wenn man nicht die gewagte Ansicht aufstellen will, die sich übrigens durch nichts beweisen läfst, dafs der Phosphordampf im Phosphorwasserstoffgas noch einmal so leicht wäre, als im reinen Zustande.

Wenn indessen $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas im Phosphorwasserstoffgas mit $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphordampf, im Ammoniak hingegen mit $\frac{1}{2}$ Vol. Stickstoffgas verbunden, und daher auch die Verdichtungsverhältnisse beider Gase nicht die nämlichen sind, so ist es nicht wahrscheinlich, dafs sie in ihren festen krystallisirbaren Verbindungen isomorph sind.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXIV S. 156.

2) Ebendasselbst, Bd. XXV S. 396.

Man erhält gewöhnlich die Krystalle des Phosphorwasserstoff-Jodwasserstoffs von nicht bedeutender Größe, und deshalb hat man sie immer für Würfel gehalten. Ich hatte indessen vor länger als 8 Jahren eine Quantität dieses Körpers bereitet, und denselben in einer an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre aufbewahrt. Ich hatte durch die Flamme einer Spirituslampe öfters den Körper von einer Stelle der Glasröhre zur andern getrieben, und an der einen möglichst concentrirt, darauf sehr lange Zeit stehen lassen. Durch locale Umstände begünstigt, hatten sich nach langer Zeit Krystalle des Körpers von ausgezeichneter Schönheit angesetzt, die vollkommen klar und durchsichtig waren, und einen starken Demantglanz hatten. Die Seiten der Krystalle hatten eine Länge von einer, indessen auch bei vielen von einigen Linien. Aber obgleich die größten Krystalle nur durch das Glas betrachtet werden konnten, und kleinere, zu einer andern Zeit dargestellte Krystalle, sich wegen ihrer Flüchtigkeit nicht zur Messung eigneten, so konnte man sich doch deutlich überzeugen, daß sie keine Würfel bildeten. Nach den Untersuchungen meines Bruders sind die großen Krystalle Combinationen eines quadratischen Prisma mit der geraden Endfläche. Diefs ergibt sich daraus, daß an manchen Krystallen auch Abstumpfungsflächen der Endkanten und der Endecken, also die Flächen eines Quadratoctaëders erster und eines Quadratoctaëders zweiter Ordnung zu sehen sind. Die Abstumpfungen der Endkanten bilden auf den Abstumpfungen der Endecken parallele Kanten, daher diese letzteren die Flächen des ersten stumpferen Octaëders von dem Quadratoctaëder sind, welches die ersteren Flächen bildet.

Es ist bekannt, daß wenn man Salmiakkrystalle durch Erkalten einer reinen heißen concentrirten Auflösung bereiten will, man sie nie von bestimmbarer Form erhalten kann. Aber durch Sublimation kann man den Salmiak bisweilen in ausgezeichneten Würfeln erhalten, und

in der Natur besonders an noch brennenden Steinkohlenflötzen, kommt er in sehr deutlichen regulären Octaedern oder vielmehr in Combinationen des Octaëders mit dem Leucitoëder vor. — Hieraus ergibt sich unzweideutig, daß Phosphorwasserstoff und Ammoniak in ihren Verbindungen nicht isomorph seyn können.

XII. Ueber die rothen Abänderungen des Gelbbleierz; von Gustav Rose.

Das Gelbbleierz von Retzbanya im Bannat zeichnet sich bekanntlich von den übrigen Abänderungen des Gelbbleierz, wie z. B. von denen von Bleiberg in Kärnthen, durch seine Farbe aus, die, während sie bei diesen gelblichgrau, wachsgelb bis höchstens honiggelb, bei jenen morgenroth, fast vollkommen wie die Farbe des Rothbleierz oder des chromsauren Bleioxydes ist. Dennoch stimmen aber die Krystalle von Retzbanya in der Form mit denen von Bleiberg völlig überein; sie bilden zwar nur kleine, überaus dünne Tafeln, haben aber dabei sehr glänzende und glatte Flächen, so daß sich ihre Winkel, ungeachtet ihrer großen Dünne, mit Genauigkeit bestimmen lassen.

Diese Krystalle sind neuerdings der Gegenstand einiger chemischen Versuche von Johnston geworden, der sie in der Mineraliensammlung von Brooke in London sah, und wegen ihrer Farbe vermuthete, daß sie nicht sowohl molybdänsaures, sondern chromsaures Bleioxyd seyn möchten. Die Versuche, welche nur mit einer äußerst geringen Menge, noch nicht $\frac{1}{3}$ Gran, angestellt sind, beschreibt er ¹⁾ auf folgende Weise:

»Mit Borax geschmolzen (vor dem Löthrohr), gab

1) *London and Edinburgh philosophical magazine and Journal of science, Vol. XII p. 387.*