VII. *Ueber eine neue, vollkommen gefahrlose Bereitungsweise von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff; von R. Böttger.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Jahresbericht d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1855 bis 1856).

Der Phosphor, obwohl der Klasse der Metalloide angehörend und als vollkommener Nichtleiter der Elektricität bekannt, zeigt dessen ungeachtet in seinem Verhalten zu gewissen Metallsalzlösungen, ein so außerordentlich starkes Reductionsvermögen, dafs man beinahe versucht werden möchte, ihn zu den Elektricitätsleitern zu rechnen, begabt mit Eigenschaften, die wir, wie z. B. beim Zink und Eisen, bisher nur bei stark elektro-positiven Metallen zu finden gewohnt waren. Gedenken wir nur der Eigenschaft, sich inmitten einer Goldchloridlösung in verhältnüßig kurzer Zeit auf seiner ganzen Oberfläche mit einer rein metallischen, spiegelglänzenden, nicht selten *liniendicken* Schicht Goldes zu bekleiden. Es ist in der That etwas ganz Leichtes, durch Einlegen von aus Phosphor geformten Gegenständen, in eine concentrirte Lösung von Goldchlorid, dieselben in wenigen Tagen so stark und dauerhaft zu vergolden, dafs ein solches Verfahren in manchen Fällen vielleicht mit Vortheil wird benutzt werden können, um Schmucksachen aller Art, gleich galvanoplastisch erzeugten Relieffiguren, in der aller kürzesten Zeit und mit verhältnüßig geringen Kosten zu gewinnen. Man hat dabei nur nöthig, den als Kern gedienten Phosphor, nachdem der Goldüberzug eine hinreichende Dicke erlangt hat, durch schwaches Erwärmen unter Wasser und durch nachheriges schließliches Behandeln mit Schwefelkohlenstoff aus der Goldhülle zu entfernen.

Nicht minder bekannt ist die Eigenschaft des Phosphors, aus Kupfersalzen regulinisches, fest zusammenhängendes Kupfer mit Leichtigkeit abzuscheiden. Meines Wissens

hat aber bis jetzt noch Niemand versucht, das Verhalten des Phosphors zu Salzsolutionen, insbesondere zu Kupfersalzen, *in der Siedhitze*, näher zu studiren. Eine solche Untersuchung gab mir bereits vor Jahren schon Veranlassung zur Entdeckung einer neuen, besonders in theoretischer Beziehung höchst interessanten, völlig gefahrlosen und überaus leichten Bereitungsweise von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgase. Ueberschüttet man nämlich in einer gewöhnlichen Porcellanschale wohlgereinigten, d. h. durch Behandeln einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von doppelt chromsaurem Kali, seines weissen Ueberzuges beraubten, Phosphor mit einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol, und erhitzt dann über einer gewöhnlichen Spirituslampe den Inhalt der Schale bis nahe zum Kochen, so gewahrt man Folgendes: Zuerst sieht man metallisches Kupfer sich abscheiden, kurze Zeit darauf verändert sich die Farbe des Kupfer-Phosphorgemisches, und die darüber stehende Flüssigkeit erscheint wasserhell und ungefärbt. Wiederholt man nun das Kochen mit erneuerten Kupfervitriollösungen, indem man von Zeit zu Zeit den immer dunkler gefärbt werdenden Niederschlag mit einem Pistill *tüchtig zerrührt*, um den Phosphor, besonders die noch von Kupfer eingehüllten Partikelchen, auf die Kupfervitriollösung gehörig einwirken lassen zu können, so tritt endlich ein Zeitpunkt ein, wo aller Phosphor in ein schmutzig grauschwarz aussehendes Pulver verwandelt ist. Süfst man dieses Pulver auf einem Filter auch noch so lange aus, so zeigt es dessenungeachtet bei näherer Prüfung eine *saure* Reaction; bringt man es schliesslich, nach oft wiederholtem Aussüßen, schnell zwischen mehrfach zusammengelegte Lagen von Fließpapier, befreit es hierauf mittelst einer Presse von der noch anhängenden Feuchtigkeit und setzt es in einem solchen halbtrocknen Zustande den directen Sonnenstrahlen während eines warmen Sommertages, oder überhaupt einer Temperatur von etwa 30 bis 36° R. einige Minuten lang aus, so sieht man es, unter allmählicher Annahme einer olivengrünen Farbe, *oft von selbst sich entzünden*.

Dieses ursprünglich schmutzig grauschwarz aussehende, un-
gemein leicht sich höher oxydirende Pulver ist ein Gemisch
von Phosphorkupfer und basisch phosphorsaurem Kupfer-
oxyd; es hat in schwach befeuchtetem Zustande einen fa-
den, erdigen Geruch. Behandelt man es in der Siedhitze
anhaltend mit einer durch etwas Schwefelsäure angesäuer-
ten Lösung von doppeltchromsaurem Kali, so sieht man die
darüber stehende Flüssigkeit sich nach und nach intensiv
dunkelgrün färben¹⁾, während *reines grauschwarz* aussehendes
Phosphorkupfer unangegriffen zurückbleibt.

Dieses reine Phosphorkupfer läßt sich sehr leicht, ohne
sich zu säuern, aussüßsen. Die ungefärbte, sehr saure, was-
serhelle Flüssigkeit, welche nach der Behandlung einer
Kupfervitriollösung mit Phosphor zurückbleibt, besteht le-
diglich aus Schwefelsäure, phosphoriger Säure und etwas
Phosphorsäure.

Ganz analog dem schwefelsauren Kupferoxyd, verhält
sich das neutrale essigsäure Kupferoxyd bei der Behand-
lung mit Phosphor in der Siedhitze, nur dafs bei letzterem
Salze allemal zu Anfange der Reaction sich etwas unlös-
liches phosphorsaures Kupferoxyd abscheidet; da indess
gleichzeitig Essigsäure in Freiheit tritt, so verschwindet der
Niederschlag bald wieder und man erhält bei öfterer Er-
neuerung jenes Kupfersalzes, schliesslich ebenfalls ein
schmutzig grauschwarz aussehendes Gemisch von Phosphor-
kupfer und basisch phosphorsaurem Kupferoxyd. Bei einer
gleichen Behandlung von Phosphor mit einer Auflösung
von Kupferchlorid, sieht man *kein* Kupfer entstehen, son-
dern das Chlorid wird gänzlich in Kupferchlorür über-
geführt.

Kocht man das reine Phosphorkupfer anhaltend mit

- 1) Aus der dunkelgrünen Lösung schießt in der Kälte zuerst schwefelsau-
res Kupferoxydkali an, das man aber kaum als solches erkennen würde,
wenn man es nicht durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren von
dem mechanisch eingeschlossenen phosphorsauren Chromoxyd befreite.
Aus der Mutterlauge erhält man dann späterhin noch Chromalaun, und
zuletzt resultirt nichts weiter als unkrystallisirbares saures phosphorsau-
res Chromoxyd.

Salzsäure, so löst sich ein geringer Theil davon auf, unter Entwicklung nicht entzündlichen Phosphorwasserstoffgases und Bildung von Kupferchlorür, aus welchem ein Ueberschuß von Kali gelbes Kupferoxydhydrat abscheidet. Schüttelt man das Phosphormetall mit Wasser und Jod, so erhitzt sich das Gemisch sehr stark, das Phosphorkupfer verwandelt sich in weißes Kupferjodür und die abfiltrirte ungefärbte, wasserhelle Flüssigkeit erweist sich als ein Gemisch von Jodwasserstoffsäure und Phosphorsäure. Reibt man gleiche Gewichtstheile reines Phosphorkupfer mit chloresurem Kali zusammen, was ohne alle Gefahr zu bewerkstelligen ist, wickelt das Gemisch in Papier und schlägt mit einem Hammer sehr stark darauf, so explodirt es nicht, sondern entzündet sich ganz ruhig und ohne Knall.

Um die Zusammensetzung dieses Phosphorkupfers zu ermitteln, verwandelte ich dasselbe unter Behandlung mit Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure in Kupferchlorid, kochte dies mit destillirtem Zink, bis die Flüssigkeit vollkommen wasserhell und ungefärbt erschien, süßte das reducirte Kupfer gehörig aus, trocknete es, brachte es alsdann in eine Kugelhöhre und leitete, während der Erhitzung derselben, einen Strom getrockneten Wasserstoffgases darüber; ich erhielt hierbei aus 4,62 Grm. Phosphorkupfer 3,45. Grm. Kupfer.

Es besteht mithin aus:

	Berechnet.	Gefunden.
3 Cu = 96	75,35	74,67
P = 31,4	24,65	25,33
<u>127,4</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Dieses reine, auf nassem Wege bereitete Drittel-Phosphorkupfer sowohl, wie das oben erwähnte Gemisch von Phosphorkupfer und basisch phosphorsaurem Kupferoxyd hat nun, meinen Beobachtungen zufolge, die merkwürdige Eigenschaft, sich beim Ueberschütten von ganz fein gepulvertem *Cyankalium* (Liebig's Salz) und schwachem Benetzen mit Wasser, augenblicklich, unter Entwicklung leicht entzündlichen Phosphorwasserstoffgases, bei gewöhn-

licher Temperatur, zu zersetzen; dasselbe gibt mithin ein bequemes Mittel an die Hand, sich dieses Gas in größerer Menge, auf eine völlig gefahrlose und leichte Weise zu bereiten; man braucht zu diesem Zwecke nämlich nur eine Kupfervitriollösung in der Siedhitze vollständig durch Phosphor zu zersetzen, und das dabei resultirende feuchte grauschwarze Pulver (ein Gemisch von Phosphorkupfer und basisch phosphorsaurem Kupferoxyd, welches unter Wasser aufbewahrt, zu Phosphorwasserstoffgasentwickelungen stets vorrätig gehalten werden kann) in irgend einem passenden Gefäße mit fein gepulvertem Cyankalium in Contact zu bringen. Die Entwicklung des Gases beginnt augenblicklich, jedes Gasbläschen entzündet sich, an die Luft tretend, unter Verbreitung des bekannten ringförmigen Nebels, und in der resultirenden Flüssigkeit läßt sich, nach völliger Zersetzung des Gemisches, Kaliumkupfercyanur und cyansaures Kali nachweisen. Sonderbar, daß bei Aufeinanderwirkung von *Phosphorkupfer* und *Aetzkali* oder *Aetznatron* keine *Phosphorwasserstoffgasentwicklung* eintritt. Benetzt man ein Gemisch von Phosphorkupfer und Cyankalium, statt mit Wasser, mit 80procentigem Alkohol, so entwickelt sich ein nicht von selbst sich entzündendes Phosphorwasserstoffgas. Ueberdeckt man ein Schälchen, worin diese Gasentwicklung eingeleitet und unterhalten wird, mit einem Blatt Papier, welches mit einer Höllensteinlösung beschrieben worden, so treten die Schriftzüge, selbst wenn sie bereits auf dem Papier völlig eingetrocknet waren, blitzeschnell in schöner intensiv schwarzer Farbe hervor. Diese schwarzen, aus Phosphorsilber bestehenden Schriftzüge können gewissermaßen als unvertilgbar gelten, indem sie der Einwirkung von in Wasser gelöstem Cyankalium, Aetzkali, von Chlorkalksolution, desgleichen der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Oxalsäure u. s. w. vollkommen widerstehen. In der Galvanoplastik wird man, da Phosphorsilber ein ausgezeichnet guter Elektricitätsleiter ist, zur Leitendmachung zarter, nicht leitender Gegenstände, wie Blätter, Blumen, Käfer u. dgl.

dieses Verhalten einer Höllesteinlösung zu nicht entzündlichem Phosphorwasserstoffgase vielfach benutzen können.

Kocht man *amorphen Phosphor*, auch noch so anhaltend, mit einer gesättigten Kupfervitriollösung, so verwandelt er sich doch nur *scheinbar* in Phosphorkupfer; jedes Partikelchen umkleidet sich nämlich mit einer *unendlich dünnen Hülle* von schwärzlich grauem Phosphorkupfer (wohl nur in Folge von Spuren beigemengten krystallinischen Phosphors), während das Innere, selbst des kleinsten Partikelchens, unveränderter amorpher Phosphor bleibt. Man findet dies leicht, indem man das zarte schwärzlich graue Pulver mit Salzsäure überschüttet, dann einige Tropfen Salpetersäure zusetzt und erhitzt; sobald unter Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe ein Angriff erfolgt, sieht man augenblicklich die schwärzliche Farbe des Pulvers in eine granatrothe sich verwandeln. Wenn man nun, sobald dieser Zeitpunkt eingetreten, das Ganze mit einer größeren Menge Wasser überschüttet, um einem ferneren Angriffe des Pulvers vorzubeugen, es dann aussüßt und trocknet, so ergibt sich aus seinem näheren Verhalten zu anderen Körpern, z. B. zu chloresurem Kali, womit es beim noch so leisen Zusammenreiben aufs heftigste detonirt etc., daß es unveränderter amorpher Phosphor ist. Eine Behandlung des fabrikmäßig dargestellten amorphen Phosphors mit einer Kupfervitriollösung in der Wärme dürfte vielleicht geeignet seyn, demselben jede Spur beigemischten krystallinischen Phosphors zu entziehen, ihn auf diese Weise vor Säuerung zu schützen und ihn somit in einen *völlig gefahrlosen Handelsartikel* zu verwandeln. Bei Behandlung des gewöhnlichen Phosphors mit anderen Salzsolutionen in der Siedhitze habe ich folgende Beobachtungen gemacht. Kocht man anhaltend eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul mit Phosphor, so entsteht *kein* Phosphornickel, sondern der Phosphor erscheint nur auf seiner Oberfläche schwärzlichgrau angelaufen, von einer Spur reducirten Nickels; mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul gekocht, färbt sich der Phosphor gar nicht, sondern

bleibt völlig unverändert, desgleichen bei der Behandlung einer Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul, schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Eisenoxyd. Unter einer Lösung von essigsäurem Bleioxyd färbt sich der Phosphor in der Siedhitze schwach grau, jedoch ohne sich in Phosphorblei zu verwandeln. Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt beim Kochen und öfterem Erneuern der Silbersolution (um das entstehende Product vor der stets freiwerdenden Salpetersäure zu schützen) mit Phosphor, schwarzes Phosphorsilber, welches jedoch, ähnlich wie Phosphorkupfer, mit Cyankalium behandelt, *kein* Phosphorwasserstoffgas in Freiheit treten läßt. Auflösungen von Chromoxyd-, Antimon-, Zink- und Cadmiumsalzen werden beim Kochen mit Phosphor nicht zersetzt.

VIII. *Ueber das Brechungsvermögen einiger Salzlösungen; von P. Kreimers.*

Den Brechungsexponenten (n) und die Dichtigkeit (d) eines Körpers hat man bisher durch die Formel $\frac{n^2 - 1}{d}$ in Relation gesetzt und diesen Werth bekanntlich Brechungsvermögen genannt. Mit Hülfe dieser Formel hat man gar manches Brechungsvermögen berechnet, ohne daß es indess gelungen wäre, ein allgemeingültiges Gesetz aufzustellen. Es wäre nun wohl möglich, daß genannte Formel, wenn nur innerhalb wohlbestimmter Gränzen angewandt, nichtsdestoweniger doch einige bemerkenswerthe Resultate liefern könnte. Ich habe daher diesen Werth für die verschiedenen Salzlösungen berechnet, deren Brechungsexponenten ich früher (Bd. 101, S. 133) gemeinschaftlich mit Beer für die Temperatur 16 — 18° C. bestimmte. Die