den, daß man das Fossil so zusammengesetzt betrachte: $2(\dot{\text{C}}\ddot{\text{S}} + \text{Aq}) + \dot{\text{C}}\dot{\text{H}}$, so bleibt doch immer der Zweifel noch übrig, ob $\dot{\text{C}}\dot{\text{H}}$ in der Verbindung vorhanden sey. — Ich glaubte, daß wenn ich Dioptas in eine Glaskugel, welche an der Mitte einer Bärmeterröhre ausgeblasen war, erhitzte, und Schwefelwasserstoff durch die Kugel streichen liefse, sich vielleicht nach Verflüchtigung des Wassers nur der Theil des Kupferoxyds, welcher mit Wasser in Verbindung vermuthet war, sich in Schwefelkupfer verwandeln würde. Die Wägung der Probe nach dem Versuche konnte keinen Aufschluß geben, weil nach Abzug des Wassergehaltes das Gewicht fast unverändert geblieben war. — Nachdem die Probe aber mit Salpetersäure oxydirt worden war, so wurde auf die gewöhnliche Weise eine Quantität Schwefelsäure erhalten, welche einem Gehalt an Schwefel entsprach, der zu groß ausfiel, — aus dem also nichts geschlossen werden konnte. Daher glaube ich, daß man den Dioptas als $\dot{\text{C}}^3\ddot{\text{S}}^2 + 3\dot{\text{H}}$ zu betrachten habe.

XVII. *Ueber die Zusammensetzung der Phosphorwasserstoffgase; von Hrn. Buff.*

(*Ann. de chim. et de phys.* T. XLI. p. 220.)

Da die von den HH. Dumas und Rose angestellten Analysen der beiden Verbindungen von Wasserstoff und Phosphor nicht übereinstimmen, so habe ich auf Einladung des Hrn. Gay-Lussac, in dessen Laboratorium die Versuche des Hrn. Dumas wiederholt.

1. Phosphorwasserstoff im Minimo von Phosphor.

Das zu den folgenden Versuchen angewandte Gas war aus phosphoriger Säure bereitet. Es entzündete sich

nicht an der Luft, und wurde von einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd ohne den geringsten Rückstand verschluckt.

In gekrümmten Glasglocken durch Antimon oder Zink zersetzt, gaben 100 Th. beständig 150 Wasserstoffgas. Kalium gab, wenn das Gas in Ueberschuß angewandt ward, beinahe dasselbe Resultat. Auf gleiche Weise mit recht trockenem Quecksilberchlorür erhitzt, gaben 100 Theile Gas: 300 Th. eines vollständig in Wasser löslichen Chlorwasserstoffsäure-Gases.

Mit einem großen Ueberschuß reinen Sauerstoffs erhitzt, entzündet sich dieses Phosphorwasserstoffgas leicht, und brennt mit einem ungemein lebhaften, fast blendendem Lichte, woraus zu schliessen ist, daß sich aller Phosphor in Phosphorsäure umgewandelt habe; auch entfärbten die bei mehreren Versuchen erhaltenen Rückstände die Lösung des mangansauren Kali's nicht.

25,25 Maafse Phosphorwasserstoffgas nach und nach mit 190 Maafsen Sauerstoff verbrannt, gaben einen Gasrückstand von 139,5 Maafs.

27 Maafs Phosphorwasserstoff in einem andern Versuche durch 160,75 Maafs Sauerstoff zersetzt, hinterließen 107,75 Sauerstoff.

Diese Versuche zeigen offenbar, daß 100 Vol. dieses Phosphorwasserstoffgases 200 Vol. Sauerstoff zur vollständigen Zersetzung erfordern.

Alles Obige beweist mithin, daß der nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoff das Anderthalbfache seines Volumens an Wasserstoff, und die Hälfte seines Volumens an Phosphordampf enthält; ein Resultat, welches mit dem von Hrn. Dumas übereinstimmt.

2. Phosphorwasserstoff im Maximo von Phosphor.

Das untersuchte Gas rührte von der Zersetzung des Phosphorkalks durch Wasser her. Es löst sich sehr leicht in einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer,

aber 100 Th. hinterliessen dabei beständig 13,5 bis 14,5 eines unlöslichen Gases. In einer graduirten Glocke erhitzt, setzt es Phosphor ab, ohne indess sein Volumen zu ändern; allein es entzündet sich dann nicht mehr an der Luft, obgleich es sich noch im schwefelsauren Kupferoxyd löst. Es zersetzt sich sehr leicht, selbst in gewöhnlicher Temperatur der Luft, und zuweilen selbst im Momente seiner Bildung, so dafs man niemals sicher ist, es rein zu haben.

In einer gebogenen Glocke mit metallischem Kupfer erhitzt, nimmt es, wie das vorhergehende Gas, um die Hälfte seines Volumens zu.

Dieses Gas, mit dem Dreifachen seines Volumens an Kohlensäure vermischt, verbrennt vollkommen gut in Sauerstoffgas und in der Luft, ohne die geringste Spur von Phosphor zurückzulassen.

In einem grofsen Ueberschufs von Sauerstoff brennt es mit einem lebhaften und glänzenden Lichte, fast so wie der Phosphor; in der Luft aber ist das Licht weit weniger glänzend, und es wird zuletzt blafs und bläulich. Im letztern Falle bildet sich wahrscheinlich ein Gemisch von Phosphorsäure und phosphatiger Säure; während man mit einem sehr grofsen Ueberschufs von Sauerstoff reine Phosphorsäure erhält.

Es wurden zu wiederholten Malen abgemessene Mengen dieses Phosphorwasserstoffgases auf die angezeigte Art mit Sauerstoff verbrennt; allein die Resultate dieser Versuche stimmten wenig mit einander überein.

100 Vol. reinen Phosphorwasserst. verbanden sich mit 204 Vol. Sauerst.

100	-	-	-	-	-	-	270	-	-
100	-	-	-	-	-	-	226	-	-
100	-	-	-	-	-	-	240	-	-
100	-	-	-	-	-	-	230	-	-
100	-	-	-	-	-	-	232	-	-

Jedenfalls beweisen diese Versuche offenbar dafs dieses Phosphorwasserstoffgas mehr Phosphor enthält als das vorhergehende. Nur der zweite dieser Versuche scheint zu

bestätigen, dafs 2 Proport. Wasserstoff mit einer Proport. Phosphor verbunden seyen

Es wurden verschiedene andere Methoden, die Zusammensetzung dieses Körpers genauer zu bestimmen, versucht; allein sie sämmtlich scheiterten an der ungemainen Leichtigkeit, mit der sich derselbe zersetzt.

Die Phosphorwasserstoffgase lösen sich, wie es Hr. Dumas angegeben hat, in Schwefelsäure. Die Lösung des aus Phosphoralk bereiteten Gases ist anfangs klar, wird aber bald trübe und setzt Phosphor ab.

Leitet man kaustisches Ammoniak in die Lösung dieser Gase, so entwickelt sich ein eben so großes Volumen, als vom Gase angewandt war. Läßt man aber diese Lösung stehen, so setzt sie immer mehr Phosphor ab; das Ammoniak entwickelt kein Gas mehr aus ihr, und man verspürt den Geruch von Schwefelwasserstoff.

Phosphorwasserstoffgas im Maximo von Phosphor, das sechs Wochen lang in einer Glocke über Quecksilber gestanden, entzündete sich nicht mehr an der Luft, obgleich es seinen eigenthümlichen Geruch noch besafs, und sich zu 47,2 Procent im schwefelsauren Kupferoxyd löste. 13,125 Vol. dieses Gases mit 91,5 Vol. Sauerstoff verbrennt, hinterliessen 66,7 Vol. Angenommen, dafs das im schwefelsauren Kupfer unlösliche Gas reines Wasserstoffgas sey, was wegen seines langen Aufenthaltes über Quecksilber sehr wahrscheinlich ist, so ergiebt sich aus diesem Versuche, dafs 100 Th. dieses Gases durch 200 Theile Sauerstoffgas verbrannt worden sind.

Läßt man einen Strom von Phosphorwasserstoffgas durch eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer gehen, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag, und die Lösung wird saurer, als sie war. Vom Kupfer durch Schwefelwasserstoff befreit, mit Chlorbarium im Ueberschuß vermischt, und darauf filtrirt, giebt Ammoniak keinen Niederschlag; was beweist, dafs sie keine Phosphorsäure enthält.

Der schwarze Niederschlag wurde in Königswasser

gelöst, und die Lösung, nachdem sie durch Chlorbarium gefällt worden, zur Trockne verdunstet. Der Rückstand, in Wasser gelöst, wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, um das Kupfer abzuscheiden. Ammoniak erzeugte in der Flüssigkeit einen reichlichen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt. Da indeß der schwarze Niederschlag sich leicht zu zersetzen schien, so glaubte man einer strengen Analyse desselben überhoben zu seyn *).

XVIII. *Verhalten der Cyanwasserstoffsäure zur Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure;*

von Hrn. Kuhlman.

(Ann. de chim. et de phys. T. XL. p. 441.)

Die nach Hrn. Gay-Lussac's Verfahren bereitete Cyanwasserstoffsäure kann man, wie ich bemerkt habe, zuweilen ganze Jahre lang unverändert aufbewahren; zuweilen aber zersetzt sie sich schon in den ersten acht Tagen, wie es auch Hr. Gay-Lussac angegeben hat. Um zu erfahren, welche Ursachen etwa diese Zersetzung beschleunigen oder verzögern, habe ich das Verhalten der Chlorwasserstoffsäure zur Cyanwasserstoffsäure untersucht.

Ich vermischte demnach flüssige Salzsäure mit Blausäure. Nach zwölf Stunden sah ich zu meinem großen Erstaunen die Flasche, welche das Gemenge enthielt, mit schönen goldgelben kubischen und zum Theil wie das Kochsalz trichterartig gruppirten Krystallen ausgekleidet. Mehrere von ihnen waren weniger gefärbt, und diejenigen, welche sich nach längerer Berührung nieder-

*) Einer mehrmonatlichen Reise wegen wird Hr. Prof. Rose erst nach längerer Zeit im Stande seyn, auf seine Untersuchungen über die Phosphorwasserstoffgase zurückzukommen. P.