XXV. *Ueber das Verhalten der Phosphorwasserstoffgase gegen Auflösungen von Metallen;*
von Heinrich Rose.

Die Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Phosphor verhalten sich gegen metallische Auflösungen auf eine andere Weise, wie Schwefelwasserstoffgas gegen dieselben. Während diefs in Auflösungen von Metalloxyden Schwefelmetall und Wasser erzeugt, zersetzen sich dieselben mit Phosphorwasserstoffgas so, daß das Oxyd zu Metall sich reducirt und sich regulinisch abscheidet, während der Sauerstoff desselben sich mit den beiden Bestandtheilen des Phosphorwasserstoffgases zu Phosphorsäure und zu Wasser verbindet. Es bildet sich hierbei kein Phosphormetall, wie man gewöhnlich annimmt. Es sind jedoch nicht viele Metalloxyde, deren Auflösungen auf diese Weise zersetzt werden können; es sind vorzüglich nur die, deren Metalle keine sehr große Verwandtschaft zum Sauerstoff haben. Am leichtesten werden die Auflösungen der sogenannten edlen Metalle zersetzt, weit langsamer Kupferoxydauflösungen und noch schwerer Bleioxydauflösungen; in den Auflösungen vieler anderer Metalle habe ich keine Niederschläge hervorbringen können. Es werden also nur die Auflösungen der Metalloxyde zersetzt, die schon durch Phosphor allein reducirt werden. Das Gas, das durch Erhitzung der wasserhaltigen phosphorichten Säure erhalten wird, bewirkt die Reduction der schwerer reducibaren Oxyde schneller und leichter, als das selbstentzündliche Gas; übrigens wirken beide auf dieselbe Art.

In einer verdünnten Auflösung von *Goldchlorid* wird schon durch die ersten Blasen des hindurch geleiteten Phosphorwasserstoffgases ein dunkelbraunschwarzer Niederschlag erzeugt, der regulinisches Gold ist. Es ist mir

nicht gelungen, dadurch Phosphorgold hervorzubringen, daß ich Phosphorwasserstoffgas im Uebermaafs durch die Goldauflösung leitete *).

Mit derselben Leichtigkeit, wie die Goldauflösungen, werden die *Silberauflösungen* zersetzt; nicht nur die des salpetersauren, schwefelsauren und essigsäuren Silberoxyds in Wasser, sondern auf dieselbe Weise auch die des Chlorsilbers in Ammoniak. Es entsteht im Anfange durch die ersten Blasen des hindurch geleiteten Gases eine braune Färbung, und dann ein brauner, sehr voluminöser Niederschlag, von dem scheinbar in der Flüssigkeit viel aufgelöst zu seyn scheint, eine braune Auflösung bildend. Filtrirt man den braunen Niederschlag sehr bald, ohne ihn lange absetzen zu lassen, so läuft die Flüssigkeit braun durch's Papier. Nach längerem Stehen setzt sich der Niederschlag ab, ändert seine Farbe und wird metallisch grauweiß. Diese Veränderung wird durch gelinde Erwärmung sehr beschleunigt. Der braune Niederschlag, der im Aeußern keine Aehnlichkeit mit regulinischem Silber hat, ist in der That nichts anders als dieses; denn, außer daß er durch längeres Stehen unter der Flüssigkeit in verschlossenen Gefäßen die dem regulinischen Silber eigenthümliche Farbe annimmt, nimmt er, wenn er noch braun ist, durch Reiben metallischen Silberglanz an. Er enthält keine Spur von Phosphor. Der Erfolg ist derselbe, wenn auch ein Uebermaafs von Phosphorwasserstoffgas angewandt und alles Silber aus der Auflösung reducirt worden ist; hierdurch wird kein Phosphorsilber erzeugt.

Ich glaubte, daß aus der Menge des reducirten Silbers, und aus der der gebildeten Phosphorsäure man sehr gut Schlüsse auf die Zusammensetzung der verschiedenen Phosphorwasserstoffgase würde machen können, vorzüglich da freies Wasserstoffgas, welches das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas immer begleitet, kein Silber

*) *Annales de chimie*, T. LXXX. p. 146.

aus seinen Auflösungen reducirt. Ich erhielt indessen wenig übereinstimmende Resultate. Die Ursache davon liegt wohl zum Theil in der großen Schwierigkeit, die Menge der Phosphorsäure sehr genau zu bestimmen, wenn sie in Auflösungen mit mehreren andern Substanzen gemischt ist, zum Theil vorzüglich aber daran, daß wenn Phosphorwasserstoffgas durch die Auflösung schnell strömt, so daß es nicht vollständig zersetzt werden kann, es sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit oxydirt und die Menge der Phosphorsäure vermehrt. Ich verhinderte dies wohl so viel wie möglich dadurch, daß ich das Gas langsam strömen liefs, so daß nie eine Blase sich auf der Oberfläche von selbst entzündete; ich konnte indessen nicht vermeiden, daß oft die Menge der Phosphorsäure zu hoch ausfiel. Der Gehalt derselben war sehr groß, wenn das Silber aus der Auflösung vollständig durch das Gas war ausgefällt worden. — Die Menge der Phosphorsäure bestimmte ich auf zweierlei Art, welche beide indessen den Gehalt derselben nicht ganz genau angeben konnten. Die eine Art war die, daß ich, nachdem die durch das Gas in einer Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyde reducirte Menge von Silber abfiltrirt worden war, das noch in der Auflösung enthaltene Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure fällte, und darauf eine Auflösung von Chlorbaryum zu der filtrirten Flüssigkeit setzte, worauf Alles, ohne die entstandene schwefelsaure Baryterde abzufiltriren, zur Trockniß abgedampft wurde. Die Menge des hinzugesetzten Chlorbaryums war so groß, daß es vollständig von der Schwefelsäure zersetzt wurde, und ein Theil derselben noch frei blieb. Die trockne Masse wurde geglüht, gewogen und mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, um die phosphorsaure Baryterde aufzulösen, deren Menge in der Auflösung durch Schwefelsäure bestimmt wurde, nachdem vorher die durch Chlorwasserstoffsäure ungelöst gebliebene schwefelsaure Baryterde gewogen worden war. Diese

Methode hatte den Nachtheil, dafs manchmal bei der schwefelsauren Baryterde noch etwas phosphorsaure Baryterde blieb, die nicht durch Chlorwasserstoffsäure gelöst wurde. Die andere Methode, die ich anwandte, um die Phosphorsäure zu bestimmen, war die, dafs ich aus der vom reducirten Silber abfiltrirten Flüssigkeit das aufgelöste Silberoxyd durch Schwefelwasserstoffgas fällte, zu der filtrirten Flüssigkeit eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde und noch etwas freie Salpetersäure setzte, und die erhaltene schwefelsaure Baryterde abfiltrirte. Die filtrirte Flüssigkeit wurde zur Trocknifs abgedampft, geglüht und gewogen, darauf durch Schwefelsäure zersetzt, und die Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde bestimmt. Diese Methode machte es nothwendig, sehr vorsichtig mit der Hinzufügung der salpetersauren Baryterde zu seyn; es wurde nur wenig mehr hinzugesetzt, als zur Fällung der Schwefelsäure nothwendig war, und dieser Ueberschuß richtete sich nach der Menge der Phosphorsäure. War zu viel salpetersaure Baryterde hinzugefügt worden, so bildete sich beim Glühen der trocknen Masse kohlen saure Baryterde, die das Resultat unrichtig machte.

Die Resultate der Versuche, als selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas durch neutrale schwefelsaure Silberoxydauflösung geleitet wurde, waren folgende:

	Menge des reducirten Silbers.	Menge der erhaltenen Phosphorsäure.	Menge der erhaltenen Phosphorsäure gegen 100 Th. vom reducirten Silber.
I. Versuch	4,103 Grm.	0,328 Grm.	8,0
II. -	2,3055 -	0,265 -	11,5
III. -	2,162 -	0,181 -	8,4
IV. -	3,956 -	0,365 -	9,2
V. -	6,664 -	0,749 -	11,2
VI. -	2,395 -	0,330 -	13,8
VII. -	9,533 -	0,915 -	9,6

Bei den ersten beiden Versuchen war die Menge der Phosphorsäure nach der ersten, bei den andern nach der zweiten Methode bestimmt worden. Bei dem zweiten, fünften und sechsten Versuch war aus der Auflösung alles Silber ausgefällt, und Phosphorwasserstoffgas überflüssig durch die Auflösung geleitet worden. Diese drei Versuche müssen aus einem oben angeführten Grunde ein unrichtiges Resultat geben, und dürfen hier eigentlich gar nicht in Betracht kommen.

Wenn selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas ($P+3H$ nach den neuen Atomengewichten von Berzelius) durch eine Silberoxydauflösung geleitet wird, so müssen sich die Mengen Sauerstoff in dem gebildeten Wasser und in der gebildeten Phosphorsäure wie 3:5 verhalten, und die Menge des reducirten Silbers muß auf 100 Theile Phosphorsäure 1211,32 Theile betragen, oder 100 Th. vom reducirten Silber entsprechen 8,26 Th. von gebildeter Phosphorsäure. Mit diesem berechneten Resultate stimmt das des ersten und dritten Versuches sehr gut überein.

Da das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas, wie es gewöhnlich bereitet wird, immer freies Wasserstoffgas enthält *), so bleibt reines Wasserstoffgas zurück, wenn es durch ein Silbersalz absorbirt wird. Die Menge desselben ist sehr verschieden. Ich habe schon früher bemerkt, daß das selbstentzündliche Gas, das durch Glühen des neutralen unterphosphorichtsauren Bleioxyds erhalten wird, am wenigsten Wasserstoffgas enthält **). Das Phosphorwasserstoffgas hingegen, das durch Erhitzung der wasserhaltigen phosphorichten Säure erhalten wird, wird von einem Silbersalze fast ganz vollständig absorbirt, in welcher Hinsicht meine Versuche mit denen von Dumas übereinstimmen. Es ist daher sehr wahrschein-

*) Poggendorff's Annal., Bd. VI. S. 202., und Bd. XII. S. 297.

**) Poggendorff's Annal., Bd. XII. S. 288.

lich, daß dieses Gas, das nach meinen Versuchen mehr Phosphor als das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas enthält, aus zwei Arten von Phosphorwasserstoffgas in ungleichen Verhältnissen besteht, und kein freies Wasserstoffgas enthält. — Ich leitete dieses Gas durch eine neutrale schwefelsaure Silberoxydauflösung, aber so, daß sehr viel Silberoxyd in der Flüssigkeit blieb. Ich erhielt 0,833 Grm. reducirten Silbers und 0,091 Grm. Phosphorsäure, also 10,9 Th. Phosphorsäure gegen 100 Th. Silber.

Eine Auflösung von *Kupferoxyd* (Kupfervitriolauflösung) wird durch hineingeleitetes, selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas weit schwerer und langsamer zersetzt, als Gold- und Silberauflösungen. Man bemerkt erst, nachdem das Gas länger als eine halbe Stunde durch die Kupferauflösung langsam geströmt hat, eine Schwärzung derselben; dann aber fängt das reducirte Kupfer an sich schnell als ein schwarzes Pulver zu fällen, das beim ersten Anblicke keine Aehnlichkeit mit regulinischem Kupfer zu haben scheint. Es erscheint indessen gegen das Licht roth, und filtrirt und getrocknet sieht es aus wie gewöhnliches Kupfer. Es ähnelt dem Kupfer, das aus seinen Auflösungen durch Zink gefällt worden ist. Es enthält keinen Phosphor. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält die entsprechende Menge Phosphorsäure. — Das Gas, das durch Erhitzung der wasserhaltigen phosphorichten Säure erhalten wird, fällt weit schneller das Kupfer aus seiner Auflösung, als das selbstentzündliche Gas. — Diese Resultate stehen ganz im Widerspruche mit denen von Dumas, der Phosphorkupfer erhielt, als er Phosphorwasserstoffgas durch Kupfervitriolauflösungen absorbiren ließ *).

Gegen *Quecksilberauflösungen* verhalten sich die Phosphorwasserstoffgase auf eine ganz andere Weise, wie

*) *Annal. de chimie et de physique*, T. XXXI. p. 121. — Man vergleiche auch Schweigger's Jahrbuch der Chemie, Bd. 53. Hft. 4.

gegen die Auflösungen der andern erwähnten Metalle, wie denn auch Schwefelwasserstoffgas sich gegen Quecksilberauflösungen anders verhält, wie gegen Auflösungen anderer Metalle. — Ueber die Erscheinungen, die statt finden, wenn Phosphorwasserstoffgas durch Quecksilberauflösungen geleitet wird, werde ich in einer besondern Abhandlung reden.

XXVI. *Ueber das Aufschließen der Kieselfossilien über der Weingeistlampe.*

Eine ähnliche Erscheinung, wie Berthier beim Schmelzen einer großen Anzahl von Salzen, die in atomistischen Verhältnissen gemengt worden sind, beobachtet hat, benutzt man hier, um Kieselfossilien, die sonst mit kohlensaurem Kali oder Natron im Platintiegel zwischen Kohlen geschmolzen werden müssen, über der Weingeistlampe zu zersetzen. Man macht nämlich ein Gemenge von 5 Th. kohlensaurem Kali und 4 Th. kohlensaurem Natron, und mischt damit das geschlämmte Fossil. Dieß Gemenge der beiden kohlensauen Salze schmilzt so leicht, daß man 15 Grm. desselben über einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge in vollem Fluß erhalten kann. Wirft man Sand hinein, so braust, unter Auflösung desselben, die Flüssigkeit auf, eben so als wenn man irgend eine andere Säure zu den kohlensauen Salzen hinzugesetzt hätte. Dieß Aufbrausen verursacht ein Spritzen, und bei starkem Zusatz von kieselhaltigen Fossilien wird die Masse auch außerdem zu schwerflüssig, um das Fossil, wenn es nicht gepulvert und gut damit gemischt worden, aufzulösen. Aus diesem Grunde mischt man das geschlämmte Fossil mit dem Gemenge. Mehrere Grammen Feldspath werden auf diese Weise sehr schnell über der Weingeistlampe zersetzt.