in den beiden Verbindungen Wasserstoff und Zinn sich einander ersetzen.

Berzelius bestimmte zuerst richtig den Sauerstoffgehalt der salpetrichten Säure und der Salpetersäure. Er fand, daß beide sich wie drei zu fünf verhalten. Dieses Verhältniß war zu jener Zeit so sonderbar, und stand unter den bekannten Säuren so einzeln da, daß es Veranlassung gab, Zweifel gegen die einfache Natur des Stickstoffs zu erregen. Später fand indessen Berzelius und Dulong, daß bei den Sauerstoffmengen der Säuren des Phosphors und des Arseniks ein gleiches Verhältniß stattfindet, und jetzt hat man ein ähnliches bei sehr vielen anderen Säuren gefunden. Ich führe diese Thatsache hier nur an, um anzudeuten, daß die Zusammensetzung und die basische Natur der Verbindung des Wasserstoffs mit dem Stickstoff eine eben so einzeln dastehende Thatsache war, wie früher die Zusammensetzung der Verbindungen des Sauerstoffs mit dem Stickstoff; indessen letztere Thatsache hörte durch spätere Versuche auf sonderbar zu erscheinen, wie dieß wahrscheinlich auch mit jener der Fall seyn wird.

VII. *Bromkiesel und bromwasserstoffsaurer
Phosphorwasserstoff.*

von Hrn. Sérullas.

(Auszug aus den *Ann. de chim. et de phys.* T. XLVIII. p. 87.)

Seit der Chlorkiesel bekannt ist, hat man ohne Zweifel die Darstellung einer ähnlichen Verbindung von Brom und Kiesel für möglich gehalten, doch Keiner, so viel ich weiß, dieselbe unternommen. Dennoch gelingt sie leicht nach dem von Oersted beim Chlorkiesel angewandten Verfahren. Man mischt nämlich Kieselerde,

die auf nassem Wege bereitet und bis zu einem gewissen Punkte ausgetrocknet ist, mit Kienrufs, gepulvertem Zucker und so viel Oel, daß daraus ein gleichförmiger Teig gebildet werden kann, den man nun in einem Tiegel verkohlt. Den Rückstand, in welchem die Menge der Kohle wenigstens halb so viel als die der Kieselerde betragen muß, schüttet man zerstückelt in eine Porcellanröhre, setzt an diese an einem Ende ein Retörtchen mit Brom, und am andern einen Vorstofs, welcher sich in einem mit Eis umgebenen Ballon endigt, dessen Tubulus eine lang fein ausgezogene Röhre trägt. Endlich bringt man die Porcellanröhre in's Glühen, und verflüchtigt das Brom durch langsame Erwärmung.

Das entstandene Bromkiesel, welches sich in dem Vorstofs und dem Recipienten zu einer Flüssigkeit verdichtet, wird in eine Retorte gebracht *) und rectificirt, nachdem man ihn in derselben Retorte zur Befreiung von überschüssigem Brom mit Quecksilber geschüttelt hat, wobei die Temperatur steigt, und ein Brei entsteht, der so dick ist, daß er kaum eine Flüssigkeit zu enthalten scheint.

Der so rectificirte Bromkiesel ist farblos, und stößt an der Luft dicke weißse Dämpfe aus. Er erstarrt bei -12° bis -15° C. (während der Chlorkiesel noch bei -20° C. flüssig bleibt) und siedet bei $+148^{\circ}$ bis 150° C. (der Chlorkiesel dagegen schon bei 50° C.). Er ist von größerer Dichte als die Schwefelsäure, da er in dieser untersinkt; erst nach mehreren Tagen zerfällt er dabei in Kieselsäure und Brom, das aus der durch die Schwefelsäure zersetzten Bromwasserstoffsäure entstanden ist. (Der Chlorkiesel, obwohl schwerer als Wasser, ist dagegen leichter als Schwefelsäure, und wird von dieser in Kieselsäure und Chlorwasserstoffsäure zerlegt.)

Vom Wasser wird er rasch und unter starker Er-

*) Es ist dabei immer unter den dicken Dämpfen der ätherartige Geruch des Bromkohlenstoffs sehr deutlich zu spüren.

bitzung zersetzt; noch lebhafter vom Kalium, denn wenn er schwach damit erwärmt wird, erfolgt eine Detonation, welche die Röhre zertrümmert. (Der Chlorkiesel dagegen läßt sich unverändert bis zum Sieden mit Kalium erhitzen.)

Bromaluminium ist von d'Arcet d. J. dargestellt *) und als nahe von ähnlichen Eigenschaften mit dem Chloraluminium bezeichnet worden. Wahrscheinlich sind sie aber doch nicht so ähnlich, wenigstens nicht hinsichtlich des Siedpunkts, der beim Bromid wohl weit höher als beim Chlorid seyn wird, so viel sich wenigstens aus der in dieser Beziehung außerordentlichen Verschiedenheit zwischen dem Brom- und Chlorkiesel schließen läßt.

Brommagnium kann man ebenfalls auf die angegebene Weise aus einem innigen Gemenge von Magnesia alba und Kohle bereiten, doch hält es schwer, dasselbe dabei vollkommen rein zu erhalten, weil es nicht flüchtig ist; und erst bei Rothglühhitze in Fluß geräth. In dem Maasse, wie es sich bildet wird dann ein Theil desselben, gemengt mit Magnesia und Kohle, durch das entweichende Kohlenoxydgas in die Vorlage übergetrieben, während ein anderer Theil als eine krystallinische mehr oder weniger weißse Masse am Ende der Porcellanröhre und vorn in dem Vorstofs zurückbleibt. Das Brommagnium zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an, und im Wasser zersetzt es sich mit Geräusch und Wärmeentwicklung.

Wahrscheinlich würde es sich auch auf ähnliche Weise, wie nach Hrn. Liebig's sinnreichem Verfahren, das Chlormagnium **), durch zweckmäßiges Erhitzen eines Gemenges von bromwasserstoffsaurer Talkerde und bromwasserstoffsauerm Ammoniak bereiten lassen.

*) Dumas *Traité du chimie appliquée aux arts*, T. II. p. 407.

**) Diese *Annalen*, Bd. XIX S. 137.

Bromwasserstoffsaurer Phosphorwasserstoff.

Bei Untersuchung der Eigenschaften des Bromkiesels bemerkte ich gelegentlich, daß derselbe, mit Phosphorwasserstoff in Berührung gesetzt, eine krystallinische Substanz lieferte, die ich anfangs für eine Verbindung der beiden Körper hielt, analog der aus Chloraluminium und Schwefelwasserstoff, welche uns Hr. Wöhler in seiner schönen Arbeit über das Aluminium kennen gelehrt hat *); allein ich sah, daß die Kieselerde, welche sich bei seiner Zersetzung durch Wasser ablagerte, nur zufällig mit den trüben Krystallen gemengt war, dagegen in den durchsichtigen Krystallen nicht enthalten war.

Bringt man Bromkiesel zu trockenem, über Quecksilber aufgefangenem Phosphorwasserstoffgas, selbstentzündlichem oder nicht, so findet keine Einwirkung statt; bringt man aber ein wenig Wasser hinein, so bekleidet sich die Glocke, in Folge gebildeter Bromwasserstoffsäure, nach einigen Stunden mit ziemlich beträchtlichen Gruppen kubischer, theils klarer, theils trüber Krystalle, während das Volum des Phosphorwasserstoffgases abnimmt. Diese Krystalle ziehen an der Luft Feuchtigkeit an, und bewirken, in Wasser gebracht, ein heftiges Sieden, veranlaßt durch Entweichung von Phosphorwasserstoffgas, das sich mit einer brennenden Kerze entzünden läßt. Die Flüssigkeit enthält Bromwasserstoffsäure.

Diese Verbindung ist der von Hrn. Dulong entdeckten und von Hrn. Houtou-Labillardière untersuchten aus Jodwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoff ganz analog, und läßt sich auf ähnliche Weise wie diese durch Zusammenmischen von Bromwasserstoff- und Phosphorwasserstoffgas in einer durch Quecksilber gesperrten Glocke erhalten. Zu beachten ist dabei, daß man, nach der Bildung der Krystalle, das rückständige Phosphorwasserstoffgas blaseuweis in die Luft entweichen lassen

*) Diese Annalen, Bd. XI (87) S. 151.

nufs, also die Glocke nicht plötzlich aufheben darf, weil sonst eine Entzündung eintritt.

Läfst man einige Tropfen Bromkiesel zu selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff treten, so verliert dieses sogleich die Fähigkeit, sich an der Luft zu entzünden.

Jodwasserstoffsaurer Phosphorwasserstoff*).

Die leichteste und wohlfeilste Bereitungsart desselben besteht darin, dafs man 60 Grm. Jod und 15 Grm. zertheilten Phosphor, mit gröblich gepulverten Glase gemischt, in eine Tubulatretorte bringt, 8 bis 9 Grm. Wasser darauf schüttet, den Tubulus verschliesst, und nun an den Hals der Retorte eine ziemlich weite und etwas lange Röhre ansetzt, die man durch benähte Leinwand kalt erhält, und am Ende mit einer nach unten gebogenen Röhre verbindet, die in einer Flasche unter Wasser mündet.

Der jodwasserstoffsaurer Phosphorwasserstoff bildet sich augenblicklich, und bekleidet die Wölbung der Retorte. Man giebt nun mäfsiges Feuer, wobei die überschüssige Jodwasserstoffsäure entweicht und in dem vorgeschlagenen Wasser aufgefangen wird, die Phosphorverbindung aber sich in dem Vorstofs als eine krystallinische, sehr harte Masse absetzt, die nun, nachdem sie vom Glase, woran sie sehr fest sitzt, abgestofsen ist, nochmals sublimirt wird, um sie völlig weifs zu erhalten. Aus den vorgeschriebenen Quantitäten bekommt man immer 12 bis 15 Grm. an jodwasserstoffsauerm Phosphorwasserstoff, wohl krystallisirt und weifs.

Der kleine Ueberschufs von Wasser, den man bei den angegebenen Verhältnissen in dem Gemenge von Jod und Phosphor haben möchte, schadet der Operation nur

*) Es ist wohl nicht überflüssig zu bemerken, dafs die im vorigen Heft, S. 151, enthaltene Untersuchung dieses Körpers von H. Rose vor dem Erscheinen des Aufsatzes von Sérullas niedergeschrieben wurde.

in. sofern, als er die Menge des erzeugten Jodwasserstoffsäuren Phosphorwasserstoffs etwas verringert *). Denn zersetzend wirkt das Wasser nicht auf diese Verbindung, sobald es mit Jodwasserstoffsäure gesättigt ist.

*) Bei Anwendung der vorgeschriebenen 9 Grm. Wasser ist das darin enthaltene Gramm Wasserstoff mehr als hinreichend zur Bildung von Jodwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoff. Nach einer approximativen Rechnung gebraucht man selbst etwas weniger als 8 Grm. Wasser.

[Wenn das von Sérullas empfohlene, früher schon von Gay-Lussac angewandte Verfahren zur Darstellung des jodwasserstoffsäuren Phosphorwasserstoffs darauf beruht, daß ein Gemenge von Jod und Phosphor bei Gegenwart von Wasser in Jodwasserstoffsäure und phosphorige Säure zerfällt, und die letztere beim Erwärmen durch Wasserzersetzung in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff übergeht, so würde man 8 At. Phosphor (=1569,24) auf 24 At. Jod (=18939,48) nehmen müssen, denn die Bildung des Phosphorwasserstoffs mittelst Wasserzersetzung aus der phosphorigen Säure ist bedingt durch die Gleichung:

und die 12 At. Sauerstoff, die in den 4 At. phosphoriger Säure enthalten sind, erfordern 24 At. Wasserstoff, also 24 At. Jod, wenn Jodwasserstoffsäure entstehen soll.

Dieses Verhältniß von Jod zum Phosphor (3J : P) ist aber drei Mal größer als das, welches die Erfahrung als zweckmäßig erwiesen hat, und daraus geht hervor, daß die besprochene Darstellungsart des jodwasserstoffsäuren Phosphorwasserstoffs auf Bildung von unterphosphoriger Säure beruht. Die letztere Säure, wenn sie durch Wasserzersetzung Phosphorwasserstoff liefern soll, macht nämlich die Bedingung nothwendig:

und die 2 At. Sauerstoff, welche in den 2 At. unterphosphoriger Säure enthalten und aus zersetztem Wasser entsprungen sind, setzen 4 At. Wasserstoff, also 4 At. Jod in der gebildeten Jodwasserstoffsäure voraus.

In diesem Falle würde man also annehmen müssen:

$$4P = 784,62$$

$$4J = 3156,58$$

$$30H^2 = 337,44,$$

ein Verhältniß, das sehr gut mit dem von der Erfahrung nach-

Uebergießt man nämlich diese Verbindung mit sehr wenig Wasser, so hört dasselbe, indem es in eine concentrirte Lösung von Jodwasserstoffsäure übergeht, bald auf zu wirken. Setzt man dann eine neue Quantität der Phosphorverbindung hinzu, so bleibt sie unverändert darin liegen, und wenn man das Gemenge in einem ähnlichen Apparate wie vorhin mäßig erhitzt, bleibt die Jodwasserstoffsäure, die erst bei 128° C. siedet, zurück, und der jodwasserstoffsäure Phosphorwasserstoff verflüchtigt sich und setzt sich in krystallinischer Gestalt in dem Vorstofs ab. Die Sublimation mit einigen Tropfen Wasser, die dabei in concentrirte Jodwasserstoffsäure übergehen, ist selbst ein Mittel ihn recht weiß und wohl krystallisirt zu erhalten, doch muß die Wärme dabei nur gelinde seyn, weil er sonst, wie gewöhnlich am Ende des vorhin beschriebenen Verfahrens, leicht mit Jodwasserstoffsäure verunreinigt wird.

Der jodwasserstoffsäure Phosphorwasserstoff erträgt die höchste Temperatur ohne Zersetzung, man kann ihn selbst in Dampfgestalt durch ein glühendes Rohr über schmelzenden Borax hinwegleiten, und sieht ihn doch unverändert in der Vorlage krystallisiren. In Dampfgestalt läßt er sich durch einen brennenden Körper leicht entzünden. Mit concentrirtem Alkohol erhitzt, giebt er Phosphorwasserstoff, und es bleibt Jodwasserstoffäther, der sich durch Wasser fällen läßt.

Trocken in gewöhnlicher Temperatur mit Silberoxyd

gewiesenen übereinkommt, und, wie man sieht, voraussetzt, daß die 2 At. Jodwasserstoffsäure, die sich nicht mit dem Phosphorwasserstoff verbinden (der jodwasserstoffsäure Phosphorwasserstoff ist nämlich nach der im vorigen Hefte, S. 154, mitgetheilten Analyse von H. Rose $= J^2 H^2 + P^2 H^6$), wasserfrei, mithin gasförmig bleiben. Es ist jedoch wohl zu merken, daß bei dieser Rechnung keine Rücksicht genommen ist auf einen rothen, dem sogenannten Phosphoroxyd ähnlichen, Körper, der sich bei Anwendung des Verhältnisses J : P (vielleicht auch bei dem 3J : P) immer bildet, und seiner Zusammensetzung nach noch nicht bekannt ist. P.]

oder gepulvertem salpetersauren Silberoxyd in Berührung gebracht, findet eine lebhafte Einwirkung unter starker Wärmeentwicklung statt; im ersten Fall bildet sich Wasser, Jodsilber und entweichendes Phosphorwasserstoffgas, das sich entzündet; im letzteren entsteht Jodsilber und phosphorsaures Silberoxyd.

Salpeter-, Chlor-, Brom- und Jodsäure, so wie die Kalisalze der drei letzten Säuren, geben bei Berührung mit ihm, selbst in gewöhnlicher Temperatur, zu einer lebhaften Entzündung Anlaß. Salpetersaures Kali, so wie Ueberchlorsäure und deren Kalisalz, wirken, selbst erwärmt, nur langsam auf ihn.

Mit Cyanquecksilber zusammengerieben und erhitzt, entsteht rothes Jodquecksilber, und Cyanwasserstoffsäure, welche letztere mit dem Phosphorwasserstoff entweicht, ohne sich mit ihm zu verbinden. Mit Cyankalium entstehen eben so Jodkalium und Cyanwasserstoffsäure, während der Phosphorwasserstoff entweicht.

Quecksilber-Chlorür oder Chlorid giebt Quecksilber-Jodür oder Jodid, nebst Chlorwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoffgas.

Mit Quecksilber-Bromür oder Bromid gehörig gemengt und erhitzt, erhält man aber, neben Quecksilber-Jodür und Jodid, bromwasserstoffsäuren Phosphorwasserstoff, gemengt mit einer ziemlichen Menge unzersetzten jodwasserstoffsäuren Phosphorwasserstoffs; zugleich entweichen Bromwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoffgas, das sich, so wie es aus dem vorgeschlagenen Wasser an die Luft tritt, entzündet.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt den jodwasserstoffsäuren Phosphorwasserstoff plötzlich, unter sehr deutlicher gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure. Durch eine bald darauf eintretende Reaction zersetzen sich aber beide Gase, und es entsteht ein Niederschlag von Schwefel, Jod und Phos-

phor. Die Flüssigkeit enthält überschüssige Schwefelsäure, eine Säure des Phosphors und Jodwasserstoffsäure, die bei Eindampfung von der Schwefelsäure zersetzt wird und Jod entweichen läßt.

Neutraler schwefelsaurer Kohlenwasserstoff wird durch den jodwasserstoffsäuren Phosphorwasserstoff gleichfalls zerlegt, bei Erwärmung ziemlich rasch, in gewöhnlicher Temperatur nach einem oder zwei Tagen. In beiden Fällen entsteht, wenn die Phosphor-Verbindung in Ueberschuß ist, eine vollständige Zersetzung der Schwefelsäure in Schwefelwasserstoff, ferner phosphorige Säure und Jodwasserstoffäther, der sich durch Zusatz von Wasser abscheiden läßt. Die anfangs langsame Zersetzung des jodwasserstoffsäuren Phosphorwasserstoffs wird hiebei in dem Maasse beschleunigt, als die Zersetzung der Schwefelsäure vorschreitet, weil deren Hydratwasser, so wie es frei wird, auf jenen seine natürliche Wirkung ausübt. Der Jodwasserstoffäther, der bei dieser Gelegenheit entsteht, enthält leichtes Weinöl, das man durch längere Behandlung des Aethers mit concentrirter Aetzkalkilauge abscheiden kann. Es ist frei von Jod, und scheint keine Verbindung von Jod und Kohlenwasserstoff zu seyn.

Leitet man Phosphorwasserstoffgas, aus phosphoriger Säure bereitet, durch concentrirte Schwefelsäure, so wird dasselbe ziemlich reichlich absorbirt. Bald aber stellt sich eine lebhafte Reaction ein: die bis jetzt klare Säure trübt sich, stößt einen sehr starken Geruch von Schwefelwasserstoff, gemischt mit dem von schwefliger Säure aus, und Schwefel und Phosphor setzen sich ab. Dieser Versuch ist bereits angestellt, der reichlichen Entwicklung von Schwefelwasserstoff, die dabei stattfindet, aber nicht erwähnt *).

Krystallisirte Essigsäure zersetzt den jodwasserstoff-

*) Man vergleiche damit S. 139 des vorhergehenden Heftes.

sauren Phosphorwasserstoff bei Erhitzung nicht merklich, sondern läßt diesen entweichen *).

VIII. *Ueber den Wasserstoffschwefel;*
von Hrn. Thénard.

(Auszug aus den *Ann. de chim. et de phys.* T. XLVIII p. 79.)

Der Hauptzweck des Hrn. Th. in diesem Aufsatze geht dahin, zu zeigen, daß der von Scheele entdeckte Wasserstoffschwefel sich ganz dem merkwürdigen Wasserstoffhyperoxyd analog verhält, nämlich, wie dieses, von mehreren Körpern sehr rasch zersetzt wird, ohne daß sie sich mit einem der ausgeschiedenen Bestandtheile verbind-

*) Da der jodwasserstoffsäure Phosphorwasserstoff starr ist, und bei Befeuchtung mit Wasser nichtselbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas liefert, so bezeichnet ihn Hr. Sérullas als ein Mittel zur Darstellung dieses Gases. Wenn man indeß die Umständlichkeit der Bereitungsart des jodwasserstoffsäuren Phosphorwasserstoffs, die Kostspieligkeit des Jods und die geringe Ausbeute an Phosphorwasserstoff erwägt, die mit dieser Methode verknüpft sind, so kann dieselbe nicht als sehr befolgenswerth erscheinen, zumal die gewöhnliche Darstellung aus phosphorichter Säure, hinsichtlich der Reinheit des Gases, so wie der Volltheilheit und Bequemlichkeit, nichts zu wünschen übrig läßt. Wollte man dennoch die Anwendung des Jod hier beibehalten, so wäre es vielleicht besser, Jod, Phosphor und Wasser in solchem Verhältnisse zu mengen, daß sich der Phosphor nur bis zur unterphosphorichten Säure oxydirte, und die entstandene Jodwasserstoffsäure gänzlich in Wasser gelöst bliebe, man also das Phosphorwasserstoffgas geradezu durch Erwärmung dieses Gemenges gewinnen könnte. Wohl zu beachten ist aber dabei, daß, wie noch H. Rose im vorigen Hefte, S. 152, gezeigt hat, Jod und Phosphor nicht trocken zusammengebracht werden dürfen, weil sonst eine starke Explosion entsteht, ein Umstand, der noch Hrn. d'Arcet veranlaßte, die im Bd. XII S. 482 dieser Annalen mitgetheilte, aber nicht sehr vortheilhafte Vorschrift zur Darstellung des Jodwasserstoffgases zu geben. P.