VIII. *Ueber das Verhalten des Phosphorwasserstoffgases gegen Quecksilberauflösungen; von Heinrich Rose.*

Die gasförmigen Verbindungen des Phosphors und des Schwefels haben sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, als auch hinsichtlich ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens gegen andere Substanzen, wenig Analogie mit einander. Die größte Aehnlichkeit beider Gase findet in ihrem Verhalten gegen einige Metallaufösungen statt, in welchen das eine Gas Schwefelmetalle, das andere Phosphormetalle erzeugt. Es ist indessen fast nur die Kupferoxydauflösung, in welcher durch Phosphorwasserstoffgas Phosphorkupfer entsteht ¹). Andere Metallaufösungen, wie die des Goldes und des Silbers, geben, mit Phosphorwasserstoffgas behandelt, nur metallisches Gold und Silber ²), und die Auflösungen der meisten andern Metalle werden gar nicht durch dieses Gas gefällt. Eine merkwürdige und ganz besondere Aehnlichkeit zwischen Schwefel- und Phosphorwasserstoffgas findet indessen in dem Verhalten beider gegen Quecksilberauflösungen statt, eine Aehnlichkeit, auf welche ich schon vor längerer Zeit aufmerksam zu machen suchte ³).

Die Quecksilberoxydsalze, so wie die entsprechenden Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor, Brom, Jod und Fluor zeichnen sich hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Schwefelwasserstoffgas vor allen anderen Metallsalzen ganz besonders aus, indem das durch Schwefelwasserstoffgas in den Auflösungen ersterer hervorgebrachte

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXIV S. 320.

2) Ebendaselbst, Bd. XIV S. 183.

3) Ebendaselbst, Bd. XIV S. 189, und Bd. XXIV S. 320.

Schwefelquecksilber sich, wenn ein Ueberschufs des Quecksilbersalzes vorhanden ist, mit diesem zu merkwürdigen unlöslichen Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen verbinden kann, in welchen oft das Quecksilbersalz Eigenschaften besitzt, die es im isolirten Zustand nicht zeigt; das salpetersaure Quecksilberoxyd wird z. B. in seiner Verbindung mit Schwefelquecksilber durch concentrirte Schwefelsäure auch bei Erhitzung nicht zersetzt ¹⁾).

Die Salze keines anderen Metalles zeigen diese Eigenschaft, sich mit der Schwefelverbindung ihres eigenen Metalles zu verbinden, wenigstens nicht in dem Grade wie die des Quecksilbers. Man bemerkt zwar etwas, aber nur entfernt Analoges bei den Salzen des Bleies, des Antimons und anderer Metalle, aber, wenn diese Salze wirklich Verbindungen mit ihren Schwefelmetallen bilden, so sind diese von so geringer Verwandtschaft, daß Wasser sie schon mit Leichtigkeit zersetzen kann.

Das Phosphorwasserstoffgas zeigt sich nun dem Schwefelwasserstoffgas, hinsichtlich seines Verhaltens gegen Quecksilberauflösungen, in sofern analog, als die Niederschläge, welche in diesen durch jenes Gas hervorgebracht werden, aus Verbindungen von Phosphorquecksilber mit dem angewandten Quecksilbersalze bestehen. Aber es zeigt sich wieder darin vom Schwefelwasserstoffgase verschieden, daß ein Uebermaafs des angewandten Phosphorwasserstoffgases die gebildete Verbindung nicht in reines Phosphorquecksilber umzuwandeln vermag, während bekanntlich ein Uebermaafs des Schwefelwasserstoffgases alle Verbindungen von Schwefelquecksilber mit einem Quecksilbersalze in reines Schwefelquecksilber umändert.

Die meisten Versuche habe ich mit dem Niederschlage angestellt, der durch Phosphorwasserstoffgas in Quecksilberchloridauflösungen hervorgebracht wird; aber auch die Fällungen, welche in sauren Auflösungen von

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XIII S. 64.

schwefelsaurem und salpetersaurem Quecksilberoxyde, so wie in Quecksilberoxydauflösungen entstehen, habe ich untersucht. Im Allgemeinen haben diese Fällungen, die in Quecksilberchloridauflösung ausgenommen, beim ersten Anschein Aehnlichkeit mit denen, welche durch Ammoniak in den Quecksilberauflösungen entstehen. Diese Aehnlichkeit, welche die erste Ursache war, daß ich diese Fällungen einer genaueren Untersuchung unterwarf, ist indessen mehr scheinbar, indem sie sich nämlich fast nur auf die Farbe bezieht. Die Niederschläge durch Phosphorwasserstoffgas in Quecksilberoxydauflösungen haben im feuchten Zustande eine weiße, und die in Quecksilberoxydauflösungen eine schwarze Farbe, gerade so, wie dies bei den Niederschlägen der Fall ist, welche Ammoniak in beiden Fällen bildet. Es besteht indessen noch eine andere, nicht zu verkennende Analogie zwischen den durch Ammoniak und durch Phosphorwasserstoffgas in Quecksilberauflösungen hervorgebrachten Fällungen auf welche ich weiter unten noch besonders aufmerksam machen werde.

Ich habe früher zu zeigen gesucht, daß es nur eine Art von Phosphorwasserstoffgas giebt, und daß dieses Gas, auf verschiedene Weise bereitet, immer dieselbe Zusammensetzung habe. Das selbstentzündliche Gas ist nur aus dem Grunde mit freiem Wasserstoffgas gemengt, weil bei seiner Bereitung freies Kali auf eine Lösung von unterphosphorichtsaurem Kali wirkt, wodurch phosphorsaures Kali gebildet und Wasserstoffgas entwickelt wird. Wie gegen die meisten Substanzen, so wirken auch gegen Quecksilberauflösungen die verschiedenen Modificationen des Phosphorwasserstoffgases ganz gleich. Ich habe oft das Gas, das durch Erhitzung der wasserhaltigen phosphorichten Säure gewonnen wird, angewandt, aber weit häufiger das durch Kochen von Kalilösung und Phosphor erhaltene Gas. Dieses wurde, wie bei allen früheren Versuchen, erst durch eine Vorlage, darauf durch

eine wenigstens vier Fufs lange, mit Chlorcalcium angefüllte Röhre, und dann erst durch die Quecksilberauflösung geleitet. Die Vorsichtsmaafsregeln, welche man beobachten mufs, um diese Operation ganz gefahrlos zu bewerkstelligen, habe ich früher beschrieben. (Poggendorff's Annalen, Bd. XXXII S. 470.)

Phosphorwasserstoffgas und Quecksilberchloridauflösung.

Man erhält einen Niederschlag von gelber Farbe, wenn man irgend eine Modification des Phosphorwasserstoffgases durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid leitet. Ist das Gas rein und frei von Wasserstoffgas, und letztere Auflösung im Uebermaafs vorhanden, so wird das Gas vollständig absorhirt. Durch die ersten Blasen des Gases entsteht oft in der Quecksilberchloridauflösung eine schwärzliche Fällung, besonders in verdünnten Lösungen, die nach kurzer Zeit aber ganz verschwindet. Die gelbe Farbe des Niederschlages hat viel Aehnlichkeit mit der des Quecksilberoxydhydrats, welches aus einer Quecksilberchloridauflösung durch einen Ueberschufs von reinem Kali gefällt wird.

Vermeidet man so viel wie möglich den Zutritt der

- 1) *Leverrier (Annales de chimie et de physiq. T. LX. p. 174)* hat die Vermuthung aufgestellt, dafs der Unterschied zwischen dem Phosphorwasserstoffgase, das durch Erhitzung der wasserhaltigen phosphorichten Säure gebildet wird, und dem selbstentzündlichen, durch Kochen von Phosphor in Kaliauflösung entstandenen, darin bestehe, dafs letzteres eine kleine Menge einer eigenen Gasart $P + 2H$ enthalte, welche sich durch's Licht in Wasserstoff und festen Phosphorwasserstoff $P + H$ zersetze, und durch welche die Selbstentzündlichkeit des Gases bedingt werde. Ich kann dieser Hypothese nicht beitreten; mehrere Versuche, welche ich hierüber angestellt habe, und welche ich in einem der folgenden Hefte dieser Annalen mittheilen werde, stehen im Widerspruche mit derselben.

Luft, und fällt aus der Auflösung nicht den ganzen Gehalt des Quecksilbers, so enthält die von dem gelben Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit keine Spuren von Phosphor- oder phosphorichter Säure, welche allerdings darin enthalten sind, wenn man in einem offenen Becherglase das Gas durch die Quecksilberchloridauflösung leitet. Ich habe immer die Vorsicht gebraucht, dieß Gas durch die Flüssigkeit in eine Flasche mit enger Mündung, welche fast ganz gefüllt war, sehr langsam zu leiten, und besonders darauf zu sehen, daß keine Blase des nicht absorbirten Gases sich bei Berührung mit der Luft entzündete. Die Operation wurde immer unterbrochen, wenn ein großer Theil des Quecksilberchlorids in der Flüssigkeit noch nicht zersetzt war.

Die vom gelben Niederschlage getrennte Flüssigkeit enthält freie Chlorwasserstoffsäure. In dieser ist jedoch der gelbe Körper nicht auflöslich, denn man kann das Quecksilber vollständig aus der Chloridauflösung fällen. Der Körper ist immer von derselben Beschaffenheit, er mag sich im Anfange der Operation gebildet haben, oder später, und auch wenn Phosphorwasserstoffgas nach gänzlicher Fällung des Quecksilbers durch die Flüssigkeit geleitet wird.

Der Niederschlag muß schnell filtrirt und mit kaltem Wasser eiligst so lange abgewaschen werden, bis in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Silberoxydauflösung kein Chlor mehr entdeckt werden kann. Man muß ihn darauf zwischen Löschpapier legen, etwas damit pressen und ihn sodann über Schwefelsäure im luftleeren Raume vollständig trocknen. Ohne diese Vorsichtsmaßregeln zersetzt er sich außerordentlich leicht. Stößt man ihn mit kochendem, oder bloß mit Wasser von nur einer Temperatur von 60° bis 70° C. aus, so wird er grau durch sich reducirendes Quecksilber; er fängt an dann dieselbe Veränderung zu erleiden, wie durch Temperaturerhöhung. Wenn man nicht abgekühl-

tes und nicht über Chlorcalcium geleitetes Phosphorwasserstoffgas, und besonders solches, das mit heißen Wasserdämpfen gemengt ist, durch eine Quecksilberchloridauflösung leitet, so erhält man keinen rein gelben Niederschlag, sondern einen schmutzig grauen, der viel reducirtes metallisches Quecksilber enthält. Auch durch's Liegen an feuchter Luft zerlegt sich die Verbindung, so wie auch unter Wasser; sie muß daher, sorgfältig getrocknet, gegen den Zutritt der Luft aufbewahrt werden. Je gelber die Farbe des Körpers ist, um so reiner ist er; eine blasse Farbe zeigt, daß er schon eine theilweise Zersetzung erlitten hat.

Man erhält denselben gelben Körper, wenn Phosphorwasserstoffgas durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid in starken Alkohol geleitet wird.

Vor dem Löthrohr plötzlich erhitzt, zeigt diese Verbindung im ersten Augenblicke eine grüne Phosphorflamme, wie viele andere phosphorhaltige Körper.

Wird der gelbe Körper mit verdünnter Salpetersäure übergossen und gelinde erwärmt, so entweichen pomeranzengelbe Dämpfe von salpetricher Säure, und die ganze Verbindung verwandelt sich in Quecksilberchlorür. Die davon getrennte Flüssigkeit enthält Phosphorsäure, und so wenig Chlor und Quecksilber, als eine verdünnte Salpetersäure vom Quecksilberchlorür aufzulösen vermag.

Wird die Verbindung mit Wasser behandelt, so wird sie, wie ich schon oben angeführt habe, zersetzt; sie wird grau von metallischem Quecksilber. Am besten indessen kann man die Zersetzung mittelst Wassers beobachten, wenn man den Körper in einer kleinen Flasche mit kochendem Wasser übergießt, dieselbe darauf luftdicht verschließt, und sie längere Zeit an einem ziemlich warmen Orte stehen läßt. Nach einigen Stunden hat sich der Körper in reines metallisches Quecksilber verwandelt, und das Wasser enthält freie Chlorwasserstoff-

stoffsäure und phosphorichte Säure, aber keine Spur von gelöstem Quecksilber.

Wird die Verbindung mit einer concentrirten Auflösung von reinem Kali behandelt, so wird sie sogleich schwarz, und erhitzt man das Ganze, so besteht endlich der Niederschlag nur aus reducirtem metallischen Quecksilber. Die Auflösung enthält Chlorkalium und phosphorichtsaures Kali.

Wird die gelbe Verbindung in einer kleinen Retorte erhitzt, so wird sie gänzlich zersetzt. Es entwickelt sich eine bedeutende Menge von Chlorwasserstoffgas, es entweicht reines metallisches Quecksilber, und es bleibt nach dem Glühen eine geringe Menge von Phosphorsäure in nicht geschmolzenem Zustande in der Retorte zurück.

Das entstandene Chlorwasserstoffgas ist nicht vollständig rein, es enthält oft sehr geringe Mengen von Wasserstoff- und Phosphorwasserstoffgas, und je nach der langsameren oder plötzlicheren Erhitzung sublimirt eine kleinere oder gröfsere Spur von Phosphor, welche indessen oft gar nicht bemerkt wird. Auch Spuren von Wasser zeigen sich bisweilen, doch nur dann, wenn der Körper nicht gut getrocknet worden ist.

Aus diesen Versuchen ergibt sich die ganze Zusammensetzung der Verbindung. Durch die Behandlung mit Salpetersäure geht nämlich hervor, dafs in ihr Chlor und Quecksilber in demselben Verhältnifs enthalten sind, wie im Quecksilberchlorür; aus den andern Versuchen, dafs Chlor, Phosphor, Wasserstoff und Sauerstoff in dem Körper verbunden sind, wie im flüssigen Chlorphosphor (PCl^3) und im Wasser, und dafs vom letzteren so viel vorhanden ist, um denselben in Chlorwasserstoffgas und in phosphorichte Säure zu verwandeln (wozu auf 1 Atom PCl^3 bekanntlich 3 Atome Wasser nothwendig sind). Beim Erhitzen verwandelt sich die entstandene phosphorichte Säure bei Mangel an Wasser in ungeschmolzene

Phosphorsäure, wobei sich kleine Mengen von Phosphor, Phosphorwasserstoff- und Wasserstoffgas entwickeln.

Hieraus ergibt sich, daß der gelbe Körper eine Verbindung ist:

1) von einem Phosphorquecksilber, das dem Phosphorwasserstoffgase analog zusammengesetzt ist, das heißt, welches auf 2 Atome Phosphor 3 Atome Quecksilber enthält;

2) von Quecksilberchlorid, das in solcher Menge darin enthalten seyn muß, daß der Quecksilbergehalt desselben dem des Phosphorquecksilbers gleich ist;

3) von Wasser, und zwar 3 Atome auf 1 Atom des Phosphorquecksilbers.

Die Zusammensetzung würde sich also durch folgende Formel ausdrücken lassen:

Ich habe mich nicht begnügt, aus den angeführten Versuchen die Zusammensetzung des gelben Körpers herzuleiten, sondern habe eine Reihe von quantitativen analytischen Untersuchungen angestellt, um jene gefundene Zusammensetzung zu bestätigen.

5,208 Grm. des Körpers wurden mit verdünnter Salpetersäure bei gelinder Erwärmung behandelt. Das erhaltene Quecksilberchlorür, auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, wog getrocknet 4,519 Grm. Es wurde durch Zinnchlorür auf die bekannte Weise in metallisches Quecksilber verwandelt, und die erhaltene Menge desselben stimmte mit der sehr gut überein, welche der Rechnung nach darin enthalten seyn sollte. In der vom Quecksilberchlorür abfiltrirten Flüssigkeit gab salpetersaure Silberoxydauflösung einen Niederschlag von 0,171 Grm. Chlorsilber. Die in dieser Auflösung enthaltene geringe Menge von Chlor rührt von einer geringen Menge von aufgelöstem Quecksilberchlorid her, das durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Quecksilberchlorür entstanden war. 0,171 Grm. Chlorsilber entsprechen indes-

sen 0,282 Grm. Quecksilberchlorür, so daß die ganze Menge desselben, die aus 5,208 Grm. der Verbindung erhalten werden kann, 4,801 Grm. beträgt. Aus der vom Chlorsilber getrennten Auflösung wurde durch Schwefelwasserstoffgas das Quecksilberoxyd und das überschüssig zugesetzte Silberoxyd entfernt, die Flüssigkeit darauf mit 2,330 Grm. Bleioxyd versetzt, eingedampft, und die abgedampfte Masse stark geglüht. Sie wog 2,809 Grm., in welcher daher 0,479 Grm. Phosphorsäure enthalten waren. -- Dieser Versuch gab daher 92,19 Procent Quecksilberchlorür, oder 78,47 Proc. Quecksilber und 13,72 Proc. Chlor, so wie 4,04 Proc. Phosphor.

Bei einer zweiten Analyse, die auf gleiche Weise angestellt wurde, erhielt ich aus 2,502 Grm. der Verbindung 2,274 Grm. Quecksilberchlorür, und aus der davon getrennten Flüssigkeit 0,021 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,035 Grm. Quecksilberchlorür, so daß die ganze Menge desselben 2,309 Grm. ausmacht. Diefß beträgt 92,29 Proc. Quecksilberchlorür, oder 78,56 Proc. Quecksilber und 13,73 Proc. Chlor.

2,914 Grm. des Körpers wurden in einer kleinen Retorte der Destillation unterworfen, die entweichenden Gasarten in Ammoniakflüssigkeit geleitet, damit nichts vom Chlorwasserstoffgase verloren gehen konnte, und das destillirte Quecksilber gesammelt. Die Flüssigkeit wurde sodann mit Salpetersäure übersättigt, und mit salpetersaurer Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber gefällt. Ich erhielt 2,261 Grm. Quecksilber und 1,625 Grm. Chlorsilber, oder 77,59 Proc. Quecksilber und 13,76 Proc. Chlor.

In einem anderen Versuche, der ganz auf dieselbe Weise ausgeführt wurde, erhielt ich aus 2,1865 Grm. der Verbindung 1,670 Grm. Quecksilber und 1,188 Grm. Chlorsilber, oder 76,38 Proc. Quecksilber und 13,40 Proc. Chlor.

Es kann nicht auffallend seyn, daß in den beiden

letzten Versuchen der Quecksilbergehalt ein wenig geringer ist, als in den ersten, wenn man bedenkt, daß die Bestimmung des Quecksilbers im metallischen Zustande immer mit etwas Verlust verknüpft ist ¹⁾). Der Chlorgehalt ist indessen bei allen vier Analysen sehr übereinstimmend.

Der procentische Chlorgehalt der vier Versuche beträgt 13,72; 13,73; 13,76 und 13,40; das Mittel davon ist 13,65 Procent.

Das Mittel aus den Procenten des erhaltenen Quecksilbers der vier Versuche zu nehmen, ist aus dem Grunde nicht rathsam, weil dasselbe in den letzten beiden Versuchen nicht so genau erhalten werden kann, wie in den ersten, bei welchen es als Quecksilberchlorür erhalten wurde. Nach diesen beträgt es 78,47 und 78,56 Proc.

Der Phosphorgehalt beträgt nach einem Versuche 4,04 Procent.

Berechnet man die Zusammensetzung der Verbindung nach der Formel $\text{PHg}^3 + 3\text{HgCl}^3 + 3\text{H}$, so erhält man:

Phosphor	4,06
Chlor	13,76
Quecksilber	78,68
Wasser	3,50
	<hr/>
	100,00, oder

1) Um so auffallender war es mir, daß ich bei der Bestimmung des Quecksilbers, als ich sie auf die Weise bewerkstelligte, daß ich die gelbe Verbindung mit kohlensaurem Natron oder kohlensaurer Kalkerde mengte, und dann der Destillation unterwarf, einen etwas größeren Gehalt an Quecksilber erhielt. Als ich 1,510 Grm. der Verbindung mit trockenem kohlensauren Natron mengte, das Gemisch befeuchtete und dann erhitze, erhielt ich 1,211 Grm. metallisches Quecksilber oder 80,20 Procent; und bei einem zweiten ähnlichen Versuche, als ich 3,472 Grm. des Körpers mit einer Mischung von kohlensaurer und gebrannter Kalkerde erhitze, bekam ich 2,776 Grm. Quecksilber oder 79,95 Procent. Ich habe keine Versuche über die Ursache dieses Gewichtsüberschusses angestellt.

Phosphorquecksilber	43,40
Quecksilberchlorid	53,10
Wasser	3,50
	<hr/> 100,00

was sehr gut mit den durch die Analysen erhaltenen Resultaten übereinstimmt. Es ist klar, daß man die Verbindung auch als aus metallischem Quecksilber, flüssigem Phosphorchlorür (PCl_3) und Wasser bestehend sich denken kann ($6\text{Hg} + \text{PCl}_3 + 3\text{H}$).

Mengt man den gelben Körper mit Wasser, und leitet durch das Gemenge Schwefelwasserstoffgas, so erhält man einen schwarzen Niederschlag, der eine Mischung von Schwefelquecksilber, metallischem Quecksilber und etwas unzersetztem Phosphorquecksilber ist; die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit, vorsichtig abgedampft, hinterläßt phosphorichte Säure. Wird der schwarze Niederschlag durch die Löthrohrflamme plötzlich erhitzt, so zeigt er bei der ersten Einwirkung eine grüne Phosphorflamme; in einem kleinen Kölbchen der Hitze ausgesetzt, giebt er ein Sublimat von Schwefelquecksilber und metallischem Quecksilber, und es zeigt sich eine Spur von Phosphor. Die phosphorichte Säure in der Flüssigkeit hatte sich durch Einwirkung des Wassers gebildet, aber der Körper war vor der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases durch kaltes Wasser nicht vollständig zersetzt worden, deshalb enthielt der Niederschlag noch Phosphorquecksilber. Da ich glaubte, daß derselbe aus einer Verbindung von Phosphor- und Schwefelquecksilber nach einem bestimmten Verhältniß bestehen konnte, so habe ich im Anfange dieser Untersuchungen denselben analysirt, und gefunden, daß die Menge des Schwefels zu der des Quecksilbers sich in demselben verhält, wie das Quecksilbersulfür (wie diess aus der Zusammensetzung der Verbindung hervorgeht), und daß die kleine Menge des Phosphors in keinem bestimmten Verhältniß

zu der steht, welche die gelbe Verbindung im unzersetzten Zustande enthält. (Ich erhielt 1,79 Proc. Phosphor.) — Uebrigens kann man in dem schwarzen Niederschlage schon durch die Lupe Kugeln metallischen Quecksilbers sehr leicht bemerken.

Wenn man das Verhalten des Phosphorwasserstoffs und des Schwefelwasserstoffs mit dem des Ammoniaks gegen eine Auflösung von Quecksilberchlorid vergleicht, so kann man eine gewisse Analogie nicht verkennen. Nach den neueren Untersuchungen von Robert Kane ¹⁾ besteht der Niederschlag, der durch Ammoniak in der Quecksilberchloridauflösung entsteht, aus unzersetztem Quecksilberchlorid, verbunden mit Quecksilberamid, das durch Ausscheidung von Chlorwasserstoff aus dem Chlor des Quecksilberchlorids und einem Drittel des Wasserstoffs aus dem Ammoniak entstanden ist. Nun haben die Schwefelmetalle und Phosphormetalle, die durch Schwefelwasserstoff- und Phosphorwasserstoffgas in Metalloxyd- oder -chloridauflösungen hervorgebracht werden, durch ihre Entstehung, in sofern Aehnlichkeit mit den Amiden, als diese bei allen durch Ausscheidung von Wasser oder Chlorwasserstoff bedingt wird. Es findet nur darin ein Unterschied statt, dafs bei der Entstehung der Schwefel- und Phosphormetalle aller Wasserstoff aus dem Schwefel- und Phosphorwasserstoff ausgeschieden wird, während bei der Entstehung des Amids nur ein Drittel vom Wasserstoff des Ammoniaks dazu verwandt wird.

Bei der Einwirkung von einem Doppelatom Phosphorwasserstoffs, $P+3H$, auf 6 Atome von Quecksilberchlorid, $6HgCl$, entsteht die Verbindung $3HgCl+PHg^3+3H$, und es werden drei Atome Chlorwasserstoff, $3ClH$, ausgeschieden.

Bei der Einwirkung von 2 Atomen Schwefelwasserstoffgas, $2SH$, auf 3 Atome Quecksilberchlorid, $3HgCl$,

1) Annalen der Pharmacie, Bd. XVIII S. 150.

bildet sich die Verbindung $\text{HgCl} + 2\text{HgS}$ durch Ausscheidung von 2 Atomen Chlorwasserstoff, 2ClH .

Durch die Zersetzung von 1 Doppelatom Ammoniak, NH_3 , und 2 Atomen Quecksilberchlorid, 2HgCl , wird die Verbindung, $\text{HgCl} + \text{HgNH}_2$, durch Entstehung von 1 Atom Chlorwasserstoff, ClH , hervorgebracht.

Diese Analogie erstreckt sich wahrscheinlich auch auf die Niederschläge, welche in Quecksilberoxydauflösungen durch Phosphor- und Schwefelwasserstoff, so wie durch Ammoniak erzeugt werden; es fehlen uns indessen neuere Untersuchungen über letztere, ob in diesen Quecksilberamid enthalten ist.

Wird Phosphorwasserstoffgas durch eine *Quecksilberbromidauflösung* geleitet, so erhält man, wie in der Chloridauflösung, einen gelben Niederschlag, nur erscheint die Farbe desselben etwas brauner, als die der Fällung in letzterer Auflösung. Durch sehr langes Stehen unter Wasser wird er schwarz und verwandelt sich in metallisches Quecksilber. Unstreitig hat er eine ganz analoge Zusammensetzung, wie der Niederschlag in der Quecksilberchloridauflösung.

Phosphorwasserstoffgas und schwefelsaure Quecksilberoxydauflösung.

Die Quecksilberoxydauflösung wurde verdünnt und mit so viel freier verdünnter Schwefelsäure versetzt angewandt, daß durch die Verdünnung mit Wasser kein gelbes basisches Salz sich ausscheiden konnte. Die ersten Blasen des Gases brachten darin einen Niederschlag hervor, der gelb war, aber nach sehr kurzer Zeit wurde derselbe rein weiß, und das später durch die Auflösung geleitete Gas brachte in dieser nur eine weiße, schwere, sich leicht absondernde Fällung hervor. Sie wurde schnell mit kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen Löschpapier gepreßt und über Schwefelsäure im luftleeren Raume ge-

trocknet. Durch's Trocknen wurde die Verbindung gelb; die Farbe blieb, ungeachtet sehr langen Liegens im luftleeren Raume, lichter, als die des Niederschlages aus der Chloridauflösung. Wurde die durch's Trocknen gelb gewordene Verbindung der Luft ausgesetzt, so wurde sie durch Aufnahme von Wasser wiederum weifs, und nahm in dem Maafse, wie sie weifs wurde, auch an Gewicht zu.

Wird die Verbindung in einer kleinen Retorte erhitzt, so wird durch die erste Einwirkung der Hitze ein geringes unbedeutendes Prasseln bewirkt, dann entwickelt sich viel schwefelichtsaures Gas, es sublimirt metallisches Quecksilber, und es bleibt geschmolzene Phosphorsäure, und zwar, wenn die Retorte bis zum anfangenden Glühen erhitzt wurde, von der Modification, deren Auflösung aus Silberoxydauflösung ein weisses Salz fällt (*Phosphorsäure nach Berzelius), gemengt mit Schwefelsäure zurück, wenn diese nicht vollständig verjagt worden war.

Wird der Körper mit Königswasser erhitzt, so wird er vollständig von demselben aufgelöst. Die erhaltene Flüssigkeit enthält viel Schwefelsäure.

0,873 Grm. der Verbindung, in Königswasser aufgelöst, gaben durch eine Auflösung von Chlorbaryum 0,335 Grm. schwefelsaure Baryterde, was 13,19 Proc. Schwefelsäure in der Verbindung entspricht.

1,079 Grm. wurden mit 4,536 Grm. Bleioxyd mit Salpetersäure behandelt, das Ganze vorsichtig abgedampft und geglüht. Die geglühte Masse wog 4,735 Grm. Die Menge der darin enthaltenen Phosphorsäure und Schwefelsäure betrug also 0,199 Grm., oder 18,44 Proc. Zieht man hiervon 13,19 Proc. Schwefelsäure ab, so bleiben 5,25 Phosphorsäure oder 2,308 Proc. Phosphor.

1,018 Grm. des Körpers wurden mit Wasser gemengt, und durch diefs Gemenge vorsichtig ein Strom von Chlorgas geleitet, bis alles aufgelöst worden war.

Die Auflösung wurde so lange an einem sehr mäfsig erwärmten Orte hingestellt, bis sie nicht mehr nach freiem Chlör roch, darauf mit Kaliauflösung beinahe, aber nicht völlig gesättigt, und sodann mit einer Auflösung von aeneisensaurem Natron versetzt. Das Ganze wurde mehrere Tage hindurch einer Temperatur von ungefähr 60° bis 70° C. ausgesetzt; es schied sich hierdurch Quecksilberchlorür aus, das, auf einem gewogenen Filtrum abgesondert, 0,912 Grm. wog, was 76,25 Proc. Quecksilber in der Verbindung entspricht.

Wenn man annimmt, dafs die erhaltene Menge des Phosphors als Phosphorquecksilber ($2P + 3Hg$) in der Verbindung enthalten sey, so verhält sich die Menge des mit dem Phosphor vorhandenen Quecksilbers zu der übrigen Menge desselben wie 1 : 2. Zwei Drittel des Quecksilbers sind also als Oxyd mit der Schwefelsäure verbunden, aber nicht zu einem neutralen, sondern zu einem basischen Salze, in welchem sich der Sauerstoff der Säure zu dem des Quecksilberoxyds wie 2 : 1 verhält. Dieses basische schwefelsaure Quecksilberoxyd scheint in isolirter Form nicht dargestellt werden zu können; bekanntlich ist das Verhältnifs des Sauerstoffs des Oxyds zur Säure in dem gelben basischen Salze (Turpethum mineral) wie 1 : 1. Die Verbindung enthält ferner Wasser, denn die beim Glühen desselben in einer Retorte erhaltene Phosphorsäure war geschmolzen und wasserhaltig, und es scheint, dafs die Schwefelsäure als Schwefelsäurehydrat ($\ddot{S}\ddot{H}$) darin enthalten sey.

Die chemische Zusammensetzung würde sich also durch folgende Formel ausdrücken lassen:

Die berechnete Zusammensetzung im Hundert wäre dann:

Phosphor	2,64
Quecksilber	76,77
Sauerstoff im Quecksilberoxyde	4,04
Schwefelsäure	13,52
Wasser	3,03
	<hr/> 100,00

oder:

Phosphorquecksilber	31,56
Zwei Drittel schwefelsaures Quecksilberoxyd	65,41
Wasser	3,03
	<hr/> 100,00.

Das Resultat der Analyse stimmt sehr gut mit dieser berechneten Zusammensetzung.

Es scheint mir bemerkenswerth, dafs diese basische Verbindung aus einer sauren Auflösung gefällt wurde.

Phosphorwasserstoffgas und salpetersaure Quecksilberoxydauflösung.

Die Auflösung war mit etwas Salpetersäure versetzt worden, um die Erzeugung des basischen Salzes zu verhindern, und wurde sehr verdünnt angewandt. Auch in dieser Auflösung brachten die ersten Blasen des Phosphorwasserstoffgases einen gelblichen Niederschlag hervor, aber durch mehr hinzutretendes Gas wurde er weifs, sonderte sich gut von der Flüssigkeit ab, und liefs sich gut filtriren. Er wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, wodurch er gelb wurde. An der Luft zog er indessen wieder Feuchtigkeit an und wurde weifs.

Dieser Körper gehört zu den heftig detonirenden Verbindungen. Wird eine kleine Menge davon, ungefähr von dem Volum einer kleinen Erbse, in einem offenen Gefäfse mäfsig erhitzt, so! explodirt er mit einem

Knall, wie der eines Pistolenschusses, weshalb es gefährlich ist, mit diesem Körper Untersuchungen anzustellen. Wie bei allen sehr heftig detonirenden Substanzen wurden auch bei der Explosion dieses Körpers nur die nächsten Umgebungen zertrümmert.

Auch durch den Stofs explodirt diese Verbindung, doch lange nicht so heftig, wie durch Erhitzung. Als ich den Körper durch trocknes Chlorgas in der Kälte zersetzen wollte, fand ebenfalls eine heftige Explosion statt, und der Apparat wurde zertrümmert. Ich lasse es unentschieden, ob die Explosion eine Folge der Erwärmung war, die bei der Zersetzung stattfand. Das Gas strömt äußerst langsam zu der Verbindung, und die Explosion fand fast unmittelbar statt, als der Apparat zusammengesetzt war.

Mengt man indessen die Verbindung mit Wasser, so kann man ohne die mindeste Gefahr einen Strom von Chlorgas durch das Gemenge leiten. Die Verbindung wird vollständig zersetzt und ganz in dem Wasser aufgelöst.

1,113 Grm. auf diese Weise durch Chlorgas in Wasser aufgelöst und die Auflösung mit phosphorichter Säure behandelt, gaben 0,878 Grm. metallisches Quecksilber oder 78,89 Procent.

Da es indessen schwer ist, bei der Fällung des Quecksilbers als metallisches Quecksilber einen kleinen Verlust zu vermeiden, so wurden 2,588 Grm. durch Chlorgas auf dieselbe Weise im Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Kaliauflösung beinahe, aber nicht vollständig neutralisirt und mit ameisensaurem Natron versetzt. Das sich ausscheidende Quecksilberchlorür wurde nach mehreren Tagen filtrirt; es wog 2,423 Grm., und entsprach 79,69 Procent Quecksilber.

1,896 Grm. der Verbindung wurden nebst 2,647 Grm. Bleioxyd mit verdünnter Salpetersäure übergossen, digerirt, endlich das Ganze abgedampft und gegläht. Die

geglühte Masse wog 2,774 Grm. Sie enthielt also 0,127 Grm. Phosphorsäure, die 2,95 Procent Phosphor entsprechen.

Nehmen wir in dieser Verbindung den Phosphor mit Quecksilber als Phosphorquecksilber ($2P + 3Hg$) verbunden an, so verhält sich die Quecksilbermenge desselben zu der des Oxyds, welches mit der Salpetersäure verbunden ist, wie in der schwefelsauren Verbindung, wie 1 : 2. Das Quecksilberoxyd bildet mit der Salpetersäure kein neutrales, sondern ein basisches Salz. Wasser ist in der Verbindung nicht enthalten.

Berechnet man die Zusammensetzung nach der Formel: $(2P + 3Hg) + (6Hg + 3\ddot{N})$, so erhält man im Hundert:

Phosphor	2,72
Quecksilber	79,03
Sauerstoff im Quecksilberoxyde	4,16
Salpetersäure	14,09
	<hr/> 100,00

oder:

Phosphorquecksilber	29,06
Halb salpetersaures Quecksilberoxyd	70,94
	<hr/> 100,00.

Das Resultat stimmt mit den gefundenen Resultaten der Analysen, besonders auch, wenn man das Mittel aus dem bei zwei Versuchen erhaltenen Quecksilbergehalt nimmt. — Auch in diesem Falle ist eine basische Verbindung durch Phosphorwasserstoffgas aus einer sauren Auflösung gefällt worden.

Wie in allen Verbindungen, von denen in dieser Abhandlung geredet wurde, so sind auch in dieser die näheren Bestandtheile nur lose an einander gebunden; und dieser Umstand, so wie auch wohl der, dafs diese Verbindung wasserfrei ist, sind wohl die Ursache des

heftigen Verpuffens bei nur etwas erhöhter Temperatur. Es wirkt dann gleichsam plötzlich trockne Salpetersäure auf Phosphor, und auch der Sauerstoffgehalt des Oxyds trägt zur plötzlichen Oxydation des Phosphors mit bei. Unerwartet indessen war mir die explodirende Eigenschaft dieser Verbindung in sofern, als die analoge Verbindung aus Schwefelquecksilber und salpetersaurem Quecksilberoxyd, welche entsteht, wenn Schwefelwasserstoffgas mit einem Uebermaasse von salpetersaurer Quecksilberoxydauflösung behandelt wird ¹⁾, bei erhöhter Temperatur nicht im mindesten explodirt.

Phosphorwasserstoffgas und salpetersaure Quecksilberoxydauflösung.

Man erhält in dieser Auflösung durch Phosphorwasserstoffgas sogleich einen tief schwarzen Niederschlag. Ich habe denselben nicht analysirt, nicht weil die Analyse besondere Schwierigkeiten darbietet, sondern weil er, wie so viele, Quecksilberoxydul enthaltene Niederschläge, sich so äusserst leicht in Oxyd und Metall zersetzt. Es ist dies in einem hohen Grade bei diesem Niederschlage der Fall. Er wurde so schnell wie möglich mit kaltem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet, aber in dem auf diese Weise behandelten Körper bildeten sich beim Trocknen grosse Quecksilberkugeln, während diese in dem frisch bereiteten Körper nicht wahrzunehmen waren.

Erhitzt verprasselte dieser Körper mit Geräusch, aber ohne gefährliche Explosion; er hinterliess nach dem Glühen geschmolzene Phosphorsäure. Vor dem Löthrobre plötzlich erhitzt, zeigte er eine grünliche Phosphorflamme. Unstreitig besteht er aus Phosphorquecksilber, salpetersaurem Quecksilberoxydul und Wasser; aber ich lasse es unentschieden, in welchem Verhältnisse die Salpetersäure mit dem Quecksilberoxydul verbunden sey.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XIII S. 67.