1000 getrocknet und nach Berzelius's Verfahren mit 3,0285 Bleioxyd verbunden, bei 1000 nichts verloren. Die getrocknete Verbindung wog bei 1000 3,7220. Bei 1200 wog sie 3,7180.

Die 4 Milligr. Wasser, welche bei 1200 entwichen, konnten kein chemisch verbundenes Wasser sein. Der blos bei 1000 getrocknete Leim verlor noch einige Milligr. bei 1200, so wie das Fibrin, der Eiweissstoff und die meisten thierischen Substanzen. Ueber 1200 erleiden sie keinen Verlust mehr.

XLIX.

Ueber Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff.

Von

H. ROSE. *)

Leverrier hat vor einigen Jahren einige Versuche über die beiden Modificationen des Phosphorwasserstoffgases bekannt gemacht, durch welche er zu zeigen gesucht hat, dass das selbstentzündliche Gas mit einer geringen Menge eines Phosphorwasserstoffgases gemengt sei, das, weniger Phosphor enthaltend, aus 1 At. Phosphor und 2 At. Wasserstoff besteht. Dieses Gas, von welchem das gewöhnliche selbstentzündliche Gas ungefähr $\frac{1}{15}$ seines Volumens enthalten soll, hat er weder dargestellt, noch seine Zusammensetzung durch Versuche bestimmt; er nimmt indessen an, dass es an der Luft sich von selbst entzündet, und dass die Selbstentzündlichkeit des gewöhnlichen Gases durch die Gegenwart dieser hypothetischen Gasart bedingt würde. Durch den Einfluss des Lichtes wird nach ihm dieses Gas in festes Phosphorhydrür (aus 1 At. Phosphor und 1 At. Wasserstoff bestehend) und in gewöhnliches Phosphorwasserstoffgas zersetzt. Die einzigen Versuche, welche Herrn Leverrier zur Annahme dieser hypothetischen Substanz berechneten, sind die, dass er bei der Analyse des gewöhnlichen selbstentzündlichen Gases eine sehr geringe Menge Phosphor mehr erhalten hat, als die Zusammensetzung, aus der Formel $P + 3H$ berechnet, angiebt.

Leverrier scheint bei der Aufstellung seiner durch fast keine Versuche unterstützten gewagten Hypothesen ganz unbe-

*) Aus den Berichten der Berliner Akademie.

kannt mit den mannigfaltigen Versuchen gewesen zu sein, die vor ihm mehrere Chemiker angestellt haben, um die Ursache der Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases aufzufinden. Namentlich scheint er die Arbeit von Graham darüber nicht gekannt zu haben, und auch nicht die Versuche von Magnus über das feste Phosphorhydrür.

Herr H. Rose hat bei den mannigfaltigen Untersuchungen, die er mit dem selbstentzündlichen Gase anstellte, dasselbe sorgfältig von Phosphordämpfen auf die Weise gereinigt, dass er es, um es zugleich vollständig zu trocknen, zuerst durch eine tubulirte Vorlage, die Chlorcalcium enthielt, und darauf durch eine 4 bis 5 Fuss lange Röhre, die ebenfalls mit Chlorcalcium angefüllt war, leitete. Wenn nur eine geringe Hitze bei der Bereitung des Gases und wenn keine Detonation in der Röhre stattgefunden hatte, so setzten sich die Phosphordämpfe, welche dem Gase und den Wasserdämpfen folgten, nur auf das Chlorcalcium der Vorlage und höchstens auf die Chlorcalciumstücke in der vordern Röhre. Das auf diese Weise gereinigte Gas war vollkommen frei von Wasserdämpfen und konnte, ohne Phosphor oder Phosphorhydrür abzusetzen, im Dunkeln, im Tageslichte und im Sonnenlichte aufbewahrt werden.

Nur mit einem auf diese Weise gereinigten Phosphorwasserstoffgase stellte Hr. H. Rose die Versuche an, die er früher beschrieben hat. Es ist möglich, ja sogar wahrscheinlich, dass der Phosphor, welcher sich auf das Chlorcalcium absetzt, Wasserstoff enthalten kann und Phosphorhydrür sei; Hr. Rose hat ihn indessen nie darauf untersucht.

Es ist eine alte Meinung, dass das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas durch's Stehen und besonders durch Einwirkung des Sonnenlichts einen Theil seines Phosphors verlöre und sich in nicht selbstentzündliches Gas verwandle, von welchem man früher glaubte, dass es weniger Phosphor als das selbstentzündliche Gas enthalte. Hr. Rose hat indessen schon seit längerer Zeit bei mehreren Gelegenheiten bemerkt, dass ein auf die oben angeführte Weise gereinigtes Gas nie Phosphor absetzt; indessen nach dem Erscheinen der Abhandlung von Leverrier wurden darüber von ihm noch einige Versuche angestellt. Phosphorwasserstoffgas, durch Behandlung von Kalilösung mit Phosphor, so wie durch's Erhitzen der phosphorigen Säure erhalten,

wurden auf dieselbe Weise durch Chlorcalcium gereinigt und theils über Quecksilber, theils über ausgekocht Wasser in mehreren Flaschen aus weissem Glase, die mit eingeriebenen Stöpseln und zur Sicherheit noch mit einem Kitt vollkommen verschlossen wurden, aufgefangen. Ein Theil der Flaschen wurde an einem dunklen Orte aufbewahrt, ein anderer Theil während zweier Jahre hintereinander dem Sonnenlichte ausgesetzt. Aber obgleich die Einwirkung des Lichtes bisweilen durch eine sehr starke Sonnenhitze unterstützt wurde, die in den Mittagsstunden von einer weissen Wand auf die Flaschen reflectirt wurde, so blieb das Gas in allen Flaschen unverändert und dem gleich, das in Flaschen an einem dunkeln Orte aufbewahrt wurde.

Diese Versuche widerlegen die Ansicht des Hrn. L e v e r r i e r, die übrigens ganz im Widerspruche mit Versuchen steht, die Hr. Rose vor längerer Zeit angestellt hatte. Es war ihm geglückt, das Phosphorwasserstoffgas mit einigen flüchtigen Chloriden, namentlich mit dem Titanchlorid, Zinnchlorid, Aluminiumchlorid und selbst mit dem Chlorwasserstoffe zu verbinden. Das vermittelt Kochen von Kalilösung mit Phosphor bereitete Gas gab dieselben Verbindungen wie das durch Erhitzen der wasserhaltigen phosphorigen Säure erhaltene. Aus diesen Verbindungen konnte das Gas im selbstentzündlichen Zustande ausgetrieben werden, wenn sie mit Ammoniakflüssigkeit; im nicht von selbst an der Luft entzündlichen Zustande, wenn sie mit allen anderen wässrigen Flüssigkeiten übergossen wurden. Auf diese Weise konnte das aus der phosphorigen Säure entwickelte Gas selbstentzündlich und das vermittelt Kochen von Phosphor und Kalilösung erhaltene nicht selbstentzündlich gemacht werden, was übrigens Graham auch auf andere Weise gelang.

Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff. Als Hr. H. Rose diesen Körper analysirte, stellte er die Vermuthung auf, dass aus der analogen Zusammensetzung desselben mit der des Salmiaks und aus dem Grunde, dass beide in Würfeln krystallisiren, ein Isomorphismus des Phosphorwasserstoffes und des Ammoniaks abgeleitet werden könnte, obgleich nur mit einer gewissen Unsicherheit, da die Krystallformen des regulären Krystallisationssystems von den verschiedenartigsten Körpern angenommen werden können,

Als Hr. Rose seine Versuche über das Phosphorwasserstoffgas im Anfange des Jahres 1832 bekannt machte, nahm er an, dass dasselbe aus $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphordampf und $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff, zu 1 Vol. condensirt, bestände, da allgemein die spec. Gewichte der elementaren Gase und Dämpfe den Atomgewichten derselben proportional angenommen wurden. Kurze Zeit darauf indessen machte Dumas die merkwürdigen Resultate seiner Wägungen des Schwefel- und Phosphordampfes bekannt, aus denen sich ergab, dass das, was man beim Phosphor ein Atom nennt, $\frac{1}{2}$ Vol. des Dampfes entspricht. Nach dieser Zeit musste man im Phosphorwasserstoffgase $\frac{1}{4}$ Vol. Phosphordampf und $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas, beide zu 1 Vol. condensirt, annehmen, wenn man nicht die gewagte Ansicht aufstellen will, die sich übrigens durch nichts beweisen lässt, dass der Phosphordampf im Phosphorwasserstoffgase noch einmal so leicht wäre als im reinen Zustande.

Wenn indessen $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas im Phosphorwasserstoffgase mit $\frac{1}{4}$ Vol. Phosphordampf, im Ammoniak hingegen mit $\frac{1}{2}$ Vol. Stickstoffgas verbunden, und daher die Verdichtungsverhältnisse beider Gase nicht die nämlichen sind, so ist es nicht wahrscheinlich, dass sie in ihren festen krystallisirten Verbindungen isomorph sind.

Hr. H. Rose hatte vor länger als 8 Jahren eine Quantität des Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoffes bereitet und dasselbe in einer an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre aufbewahrt. Durch die Flamme einer Spirituslampe war der Körper von einer Stelle zur anderen getrieben und an der einen möglichst concentrirt. Durch locale Umstände begünstigt, hatten sich nach langer Zeit Krystalle des Körpers von ausgezeichnete Schönheit angesetzt, die vollkommen klar und durchsichtig waren und einen starken Diamantglanz hatten. Die Seiten der Krystalle hatten eine Länge von einer, auch bei vielen von einigen Linien. Aber obgleich die grössten Krystalle nur durch das Glas bemerkt werden konnten und kleinere sich wegen ihrer Flüchtigkeit nicht zur Messung eigneten, so konnte man sich doch deutlich überzeugen, dass sie keine Würfel bildeten, sondern dass sie, wie sich auch Hr. G. Rose überzeugte, zum 4gliedrigen Krystallisationssysteme gehörten.

Da nun der Salmiak bestimmt zum regulären Krystallisa-

tionssysteme gehört, so ergiebt sich hieraus unzweideutig, dass Ammoniak und Phosphorwasserstoff in ihren Verbindungen nicht isomorph sein können.

L.

Ueber einige Amalgame.

Von

A. D A M O U R.

(Annales des Mines t. XV. I. livraison 1839. p. 45.)

Das am allgemeinsten angewandte Verfahren, Amalgame zu erhalten, besteht darin, dass man jedes der verschiedenen Metalle in gehörig zertheiltem Zustande bei einer höhern oder niedrigeren Temperatur mit Quecksilber zusammenbringt. Da dieses Verfahren nicht bei gewissen Metallen gelingen kann, die eine sehr schwache Verwandtschaft zum Quecksilber besitzen, so wünschte ich zu untersuchen, ob die Elektrochemie einige Hilfsmittel zu diesem Zwecke darböte. Die Mittel, deren ich mich mit Erfolg bedient habe, gründen sich auf Folgendes:

1) Man muss zuvor das Quecksilber mit einem Metalle verbinden, welches eine starke Verwandtschaft zum Sauerstoffe besitzt und so die Rolle eines elektro-positiven Elementes spielen kann.

2) Man muss die erhaltene Legirung mit einer neutralen oder ammoniakalischen Auflösung des mit dem Quecksilber zu verbindenden Metalles zusammenbringen.

Man begreift leicht, was aus dieser Operation hervorgehen muss. Das elektro-positive Metall wird der Pol, wohin sich der Sauerstoff und die Säure der Auflösung hegeben, während der Wasserstoff und die frei gewordenen Metalltheilchen zu dem negativen Pole übergehen. Dieses Metall befindet sich daher in den günstigsten Umständen, um sich mit dem Quecksilber, welches hier den negativen Pol darstellt, zu legiren.

Da mir das Zink am besten die Vortheile in sich zu vereinigen schien, welche dieses Verfahren darbietet, so wählte ich es vorzugsweise, um es mit dem Quecksilber zu vereinigen und nachher diese Zusammensetzung zu dem eben erwähnten