

ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE

XLVI. Bandes zweites Heft.

Ueber die Verbindungen des Phosphors mit Schwefel; von *J. Berzelius*.

(Aus den Kongl. Vet. Acad. Handl. für das Jahr 1842, übersetzt von
Dr. Wiggers.)

Wiewohl Schwefel und Phosphor zu den Grundstoffen gehören, welche schon sehr oft der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen sind, so waren doch ihre Verbindungen untereinander bis jetzt so wenig bekannt, dafs es nicht mit Sicherheit ausgemittelt ist, ob sie als wirkliche chemische Verbindungen, oder nur als einfache Zusammensetzungen zu betrachten sind. Mitscherlich hat gezeigt, dafs der Phosphor, wenn man ihn in gelinder Wärme mit einer gewissen geringeren Quantität Schwefel zusammenschmilzt, eine flüssige Verbindung liefert, aus welcher sich reiner Phosphor in Krystallen absetzt. Es ist lange bekannt gewesen, dafs wenn man umgekehrt den Schwefel mit einer geringeren Portion Phosphor zusammenschmilzt, eine flüssige Verbindung erhalten wird, woraus gelbe Krystalle anschliessen, die dem Schwefel ähnlich sind, und welche für Schwefel gehalten wurden, bis Dupré *) vor einigen Jahren zeigte, dafs sie auch Phosphor enthalten, und angab, dafs sie nach seiner Ana-

*) Ann. de chim. et de phys. Tom. LXXIII. p. 435. und diese Annalen Bd. XXXVII. S. 119.

lyse aus 1 Aequivalent Phosphor und 6 Atomen Schwefel bestehen. Den flüssigen Theil, woraus diese Krystalle angeschossen waren, fand er aus 1 Aeq. Phosphor und 1 At. Schwefel zusammengesetzt, und er beschrieb davon verschiedene seiner äußeren Eigenschaften.

Die älteren Chemiker, welche uns Nachrichten über die Vereinigung des Schwefels mit Phosphor überliefert haben, bemerken, daß dabei zuweilen eine so heftige Explosion stattfindet, daß das Gefäß zerschlagen und die brennende Verbindung sehr gefährvoll für den, welcher den Versuch anstellt, umgeworfen werde. Man vermuthete, daß die Ursache der Explosion in einer augenblicklichen Zersetzung des Wassers liege.

Die Ausmittlung dieser Verhältnisse schien mir schon längst von Wichtigkeit, und da ich bei der Herausgabe einer neuen deutschen Auflage meines Lehrbuchs der Chemie etwas über die Sulfide des Phosphors und deren Verhalten zu Schwefelbasen anführen zu können wünschte, so beschloß ich, die Verbindungen des Phosphors mit Schwefel einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen, über deren Verlauf ich hier der K. Academie Bericht erstatte.

Aber bevor ich die Darstellung meiner Versuche beginne, will ich an einige Verhältnisse des Phosphors erinnern, die damit im genauesten Zusammenhang stehen.

Der Phosphor hat, gleichwie der Schwefel, Kohlenstoff, Kiesel u. s. w. verschiedene allotropische *) Modifikationen. Diese sind 1) die gewöhnliche Form des Phosphors als durchsichtiger, fast farbloser, in der Kälte krystallinischer Körper; 2) der milchweisse

*) Dieser in der Wissenschaft noch nicht allgemein gebräuchliche Ausdruck bedeutet die chemisch verschiedenen Zustände, in welchen derselbe Grundstoff vorkommen kann, z. B. Diamant, Graphit und Holzkohle, welche die allotropischen Zustände des Kohlenstoffs sind. Man sehe im Uebrigen Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, 1841, Th. II.

Zustand, worin er weich, undurchsichtig und weiß ist, und worin er zum Schmelzen einige Grade höhere Temperatur erfordert, wodurch er denn in den gewöhnlichen Zustand übergeht, und 3) der rothe Zustand, in welchen er durch fortgesetzte Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichts kommt, und worin er auch in dem luftleeren Raume des Barometers übergeht. In diesem Zustande raucht er nicht in der Luft, wie die beiden vorhergehenden, und er gebraucht zur Verflüchtigung eine viel höhere Temperatur wie jene, wodurch er dann aber in den gewöhnlichen Zustand übergeht. — Von diesen allotropischen Zuständen scheint sich der erste und letzte in den Verbindungen des Phosphors mit andern Körpern erhalten zu können. Wir haben zwei Oxyde des Phosphors, ein gelbes oder orangefarbenes und ein dunkelrothes; das erstere wird bei gewöhnlicher Temperatur der Luft, das letztere durch die Verbrennung des Phosphors in der Luft oder in Sauerstoffgas gebildet. Wir haben zwei bestimmt verschiedene Phosphorsäuren, die Pyrophosphorsäure und die gewöhnliche Phosphorsäure; die erstere wird in höherer Temperatur gebildet und die letztere durch Oxydation auf nassem Wege. Die dritte Phosphorsäure, Graham's Metaphosphorsäure, ist keine besondere isomerische Modification der Phosphorsäure, sondern, gleichwie die mehreren Modificationen der Weinsäure*), eine Verbindung von einem pyrophosphorsäuren Salz oder von wasserhaltiger Pyrophosphorsäure mit wasserfreier Phosphorsäure, die dabei als Paarling in die Verbindung eintritt**); es giebt keine Phosphorsäure, welche durch 1 Atom Basis neutralisirt wird, was am besten dadurch widerlegt wird, dafs sich die analysirten sogenannten Metaphosphate, welche, gleichwie die entsprechenden weinsauren Salze, im concentrirten Zustande terpentinähnlich klebrig sind, mit den entsprechenden weinsauren Salzen überein-

*) Jahresbericht für Physik und Chemic. 1840. S. 339.

**) Eine Ansicht, die von Liebig zuerst aufgestellt wurde (s. diese Annal. Bd. XXVI. p. 142.).

stimmend als Verbindungen von 1 Atom wasserfreier Phosphorsäure bald mit 1 bald mit 2 Atomen von dem pyrophosphorsaurer Salz, und vielleicht auch noch in anderen Verhältnissen, herausgestellt haben. Ich halte mich also völlig zu der Annahme berechtigt, daß die sogenannte Metaphosphorsäure ein vollkommenes Seitenstück zu den Verbindungen ist, welche Fremy *Tartralsäure* und *Tartrelsäure* genannt hat.

Außerdem haben wir zwei Phosphorwasserstoffgase, eins, welches sich von selbst in der Luft entzündet, und eins, welches nicht selbst entzündlich ist, und welche nach den vortrefflichen Versuchen von H. Rose aus dem einen in das andere verwandelt werden können, ohne die geringste Veränderung in ihrer Zusammensetzung zu erfahren.

Derselbe ausgezeichnete Chemiker hat uns auch mit zwei Phosphorstickstoffen bekannt gemacht, von denen der eine, gebildet bei sorgfältiger Vermeidung von Wärme, farblos ist, und der andere, gebildet unter Mitwirkung von Wärme, eine braune und während des Glühens fast schwarzbraune Farbe hat, wiewohl die Farbe beim Erkalten wieder heller und fast weiß, aber durch wiederholtes Erhitzen immer wieder dunkler wird.

Wir werden im Folgenden finden, daß dasselbe auch bei den Schwefelverbindungen des Phosphors stattfindet, von denen ich zunächst diejenigen anführen will, welche ohne Anwendung eines höheren Wärmegrades, als $+ 100^{\circ}$, entstehen.

1) *Phosphorsulfuret*. Wird trockner und reiner Phosphor in einem Gefäß abgewogen, welches Wasser enthält und mit diesem vorher gewogen worden ist, dann auf 4 Atomgewichte oder 2 Äquivalentgewichte Phosphor 1 Atomgewicht reinen Schwefels*) in kleinen Stücken hinzugefügt, und nun das Gefäß bis zu ungefähr $+ 60^{\circ}$ erhitzt, entweder im Wasserbade,

*) Der zu allen diesen Versuchen angewandte Schwefel war natürlich krystallisirter und völlig durchsichtig.

oder in einer Kachelofennische, so schmilzt der Phosphor und er lost dann den Schwefel sehr rasch auf.

Ich habe den Phosphor auch in ein trocknes Proberohr eingewogen, den abgewogenen Schwefel dann hinzugefügt, das Rohr luftdicht verkorkt und nach $\frac{1}{2}$ Stunde einer Temperatur von $+ 60^{\circ}$ ausgesetzt, worin sich beide ganz ruhig vereinigten. Die Veränderung, welche in der relativen Quantität der abgewogenen Körper durch den Luftgehalt des Rohrs bewirkt werden kann, ist zu unbedeutend, als dafs sie bei dieser Gelegenheit einen bemerkenswerthen Einflufs ausübt.

In beiden Fällen wird eine flüssige farblose Verbindung erhalten, die man völlig wasserhell bekommen kann, und welche das Licht stark bricht. Sie erstarrt nicht bei 0° , aber einige Grade darunter nimmt sie feste Form an und bildet dann ein Gewebe von weissen, halb durchsichtigen, mikroskopischen Krystallen, die wieder schmelzen, wenn man sie in einer Temperatur von 0° oder einigen Graden darüber verweilen läfst. Diese Verbindung läfst sich in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas unverändert überdestilliren. Ihr Gas ist farblos, das Destillat wasserklar und es haftet nicht an dem Glase, sondern es fließt in abgerundeten Massen wie Oel in Wasser*).

Sie raucht in der Luft und oxydirt sich zu phosphoriger Säure, wie gewöhnlicher Phosphor, während die Schwefelquantität in dem Liquidum unaufhörlich vermehrt wird. Sie fängt leicht Feuer, wenn sie von einem porösen Körper eingesogen ist und damit dem Zutritt der Luft ausgesetzt wird; sie erhitzt sich dann rasch bis zur Entzündung. In Wasser kann sie bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aufbewahrt werden, besonders wenn das Wasser durch Auskochen von Luft befreit, die Flasche

*) Dies ist dieselbe Verbindung, welche erhalten wird, wenn man Phosphor mit einer Lösung von Kali- oder Natron-Hepar in Alkohol digerirt, welche Bereitungsmethode von Böttger angegeben worden ist.

ganz angefüllt und gut verschlossen worden ist. In lufthaltigem Wasser oxydirt sich der Phosphor allmählich auf Kosten der Luft, in dem Maasse, wie das Sauerstoffgas wieder ersetzt wird, wodurch sich die Quantität des Schwefels in dem Uebrigen vermehrt. Aber diese Veränderung geht so langsam vor sich, dafs man sie mehrere Wochen lang in einem offenen Gefäfse unter Wasser erhalten kann, ohne dafs sie sich bemerkenswerth verändert. Wird sie dagegen mit Wasser gekocht, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas mit den Wasserdämpfen; aber auch diese Zersetzung findet sehr langsam statt.

Mit kaustischem Kali erleidet sie in der Kälte wenig Veränderung, es giebt sich ein schwacher Geruch nach Phosphorwasserstoffgas zu erkennen, und das Liquidum liegt sichtlich unverändert darunter. Werden sie mit einander gekocht, so löst sich das Phosphorsulfuret allmählig auf. War das Alkali nicht im Ueberschufs vorhanden, so bleibt zuletzt Phosphor übrig und die Flüssigkeit enthält phosphorsaures Kali, Kaliumsulfhydrat und ein Multisulfuretum von Kalium. Ist aber das Kali im Ueberschufs zugegen, so entsteht in der Lösung, wenn aller Schwefel ausgezogen worden ist, unterphosphorigsaures Kali, unter Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas. Auf diese Weise wird keine Verbindung eines Phosphorsulfids mit Schwefelkalium erhalten. Digerirt man es mit einer Lösung von einfachem Schwefelkalium, KS , in Wasser, so verwandelt sich dieses in ein Multisulfuretum, unter Zurücklassung von ungelöstem Phosphor.

Wenn bei dem Zusammenschmelzen des Phosphors und Schwefels die Quantität des Phosphors auch nur ein wenig gröfser ist, wie das Gewicht von 2 Aequivalenten Phosphor auf 1 Atom Schwefel, oder wenn man in dieser Verbindung bei $+50^{\circ}$ ein wenig Phosphor auflöst, und die Lösung alsdann bis auf $+10^{\circ}$ erkalten läfst, so schiefst der aufgelöste Phosphor daraus in

Krystallen an, ein Beweis, daß sie nur ein Gemenge von geschmolzenem Phosphor mit dem Phosphorsulfuretum war.

2) *Unterp phosphoriges Sulfid.* Schmilzt man 2 Atomgewichte oder 1 Aequivalentgewicht Phosphor auf die vorhin angeführte Weise mit 1 Atomgewicht Schwefel zusammen, so vereinigen sie sich ebenfalls zu einem flüssigen Körper, der beim Erkalten flüssig bleibt. Gewöhnlich ist er nach dem Zusammenschmelzen ein wenig trübe, aber wenn dasselbe ohne Wasser in einem fortwährend luftdicht verschlossen gehaltenen Proberohr geschah, so klärt er sich, und er zeigt sich dann blafsgelb und vollkommen klar mit dem Schimmer, welchen stark lichtbrechende Flüssigkeiten zeigen, wenn sie in einem $\frac{1}{2}$ Zoll weiten Rohr enthalten sind. Er hat einen höchst ekelhaften Geruch, gleichzeitig nach phosphoriger Säure, die sich rauchförmig von seiner Oberfläche entwickelt, so bald er mit der Luft in Berührung kommt, und nach Chlorschwefel, welcher sein eigentlicher Geruch zu seyn scheint. Er klebt an alles Trockne, was er berührt, und haftet hartnäckig an den Fingern, so daß sie nicht anders von dem Geruch und von der Eigenschaft zu rauchen und im Finstern zu leuchten befreit werden können, als entweder nach mehreren Stunden, wo sich der Phosphor oxydirt hat, oder durch Einreiben der Finger mit Oel, welches dann wieder mit Seife gewaschen wird. Durch Seife und Wasser allein erreicht man diesen Zweck nicht. In der Temperatur, worin das Phosphorsulfuretum erstarrt, bleibt er flüssig, aber in einem Gemenge von Kochsalz und Schnee erstarrt er zu einem Gewebe von feinen, weissen, mikroskopischen Krystallen. In einer sauerstoffgasfreien Atmosphäre kommt er bei einer niedrigeren Temperatur, wie der Schwefel, ins Sieden, aber er hat einen höheren Siedepunkt, wie der Phosphor. Sein Gas ist vollkommen farblos und das Destillat ist klar, blafsgelb und durchsichtig.

Er entzündet sich sehr leicht in der Luft. Ein Versuch, ihn mit trockenem Papier von einer Flasche oder von einem Rohr

abzuwischen, endigt gewöhnlich mit seiner Entzündung. Ist er von einem porösen Körper eingesogen, so fängt er ebenfalls an sich zu erhitzen und sich früher oder später zu entzünden. Dagegen entzündet er sich nicht in der Luft, wenn man ihn auf ein trocknes Uhrglas bringt, wiewohl er sich unaufhörlich oxydirt. Ich habe mit Sorgfalt sein Verhalten, sowohl in trocken, als auch in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Luft studirt und gefunden, daß er sich sehr verschieden verhält.

Es wurden ein paar Grammen davon in einem Uhrglase auf eine Glasscheibe gestellt, daneben ein anderes Uhrglas gesetzt, welches reines Wasser enthielt, und über beide eine Glasglocke gesetzt, unter deren Rande an einer Stelle ein Keil geschoben wurde, um unter der Glocke einen Luftwechsel zu gestatten. Die Glocke füllte sich in kurzer Zeit mit einem weißen Rauche, der sich allmählig niederschlug, sowohl auf die Innenseite der Glocke, als auch auf die Glasscheibe. Dieser Rauch verminderte sich, nachdem der Sauerstoffgehalt in der Glocke in Folge des weniger leichten Luftwechsels vermindert worden war, aber er dauerte doch fort. Nach einigen Tagen wurde die Glocke abgehoben, und der Beschlag auf ihrer Innenseite abgespült. Er war scharf sauer und gab mit Chlorbarium einen starken Niederschlag von schwefelsaurem Baryt und, nachdem dieser abgeschieden worden war, entstand auf Zusatz von kaustischem Ammoniak ein ähnlicher reichlicher Niederschlag von basisch phosphorsaurer Baryterde. Das Wasser in dem Uhrglase war auch sehr sauer, und um das unterphosphorige Sulfid hatte sich ein Ring von einem scharf sauren Liquidum angesammelt; beide enthielten Schwefelsäure und Phosphorsäure. Da keine von diesen Säuren bei gewöhnlicher Temperatur der Luft flüchtig ist, so ergibt sich daraus, daß sich das unterphosphorige Sulfid hauptsächlich nicht oxydirt hat, so lange es noch flüssig war, sondern daß sich seine Bestandtheile erst, nachdem es in Gasform von der feuchten Luft berührt wurde, zu wasserhaltigen Säuren

oxydirten, welche den dicken Rauch hervorbringen und sich dann auf die in der Nähe befindlichen Körper niederschlagen.

Ganz anders verhält es sich in trockner Luft. Ich bereitete das unterphosphorige Sulfid in einem Proberohr, öffnete nach dem Erkalten den Pfropf und schob diesen so lose wieder hinein, dafs ein allmählicher Luftwechsel stattfinden konnte. So blieb es drei Wochen lang sich überlassen. Unter dem Pfropf bildete sich während der Zeit eine Schicht von phosphoriger Säure in fester Gestalt, welche aus der hineinkommenden Luft aufser deren Sauerstoff alle Feuchtigkeit derselben aufnahm. Allmählich bedeckte sich der leere Theil des Rohrs mit einer braunen Bedeckung, die sich auch auf der Oberfläche des Liquidums bildete, von der sie, wenn das Rohr gelinde gerüttelt wurde, bis auf den Boden niedersank. Diefs geschah während der Zeit mehrere Male, um das unveränderte Liquidum in völliger Berührung mit der Luft zu erhalten. Nach Verlauf der angeführten Zeit war noch viel von dem unterphosphorigen Sulfide unzersetzt übrig, auf dessen Boden sich eine Portion von der braunen, halbflüssigen Masse befand, aufser verschiedenen gelben Krystallen, auf welche ich weiter unten wieder zurückkomme.

Als der Pfropf herausgezogen wurde, entzündete sich die weifse Masse unter demselben; aber sie wurde gelöscht, als das Rohr sogleich mit Wasser gefüllt wurde. Die braune Masse, welche die Innenseite des Rohr bekleidete, zeigte, nachdem das Wasser hinzugekommen war, hier und da gelbe Flecke, und sie wurde bald davon durchdrungen und ganz und gar gelb. Das Wasser hatte sich in eine gelbe Milch verwandelt, die mit einer Pipette mit der Vorsicht herausgenommen wurde, dafs nichts von dem unterphosphorigen Sulfid mitfolgte. Darauf wurde neues Wasser darauf gegossen und nach einer halben Stunde mit derselben Vorsicht wieder abgenommen.

Aus der gelben Milch setzte sich ein schön gelbes Pulver ab, ohne dafs sich die Flüssigkeit klärte. Sie wurde daher in

eine Wärme von ungefähr 60° gebracht, worin sie wasserklar wurde, unter Abscheidung eines schön gelben Pulvers, welches einen geringen Stich in's Orange hatte. Das Liquidum enthielt Schwefelsäure und Phosphorsäure, und das gelbe Pulver gab sich als Phosphoroxyd in derselben Modification zu erkennen, wie das, welches nach *Leverrier's* Methode erhalten wird, wenn man Phosphorchlorid dem Zutritt der Luft aussetzt. Der braune zähe Körper, welcher die Innenseite des Rohrs bekleidete, war also ein Gemenge von schwefelsaurem und phosphorsaurem Phosphoroxyd, welches durch Wasser in Phosphoroxydhydrat und in wasserhaltige Säuren zersetzt wurde. Eine Portion von dem gut ausgewaschenen und getrockneten Oxyd wurde in Königswasser aufgelöst und die Lösung mit Chlorbarium vermischt; aber es entstand dadurch kein Niederschlag, woraus sich ergibt, dafs keine Schwefelverbindung darin enthalten war.

Ich bin überzeugt, dafs das unterphosphorige Sulfid auf diese Weise die am wenigsten kostbare und leichteste Methode darbietet, um Phosphoroxyd zu bereiten, wenn man flüssiges unterphosphoriges Sulfid in eine mit trockner Luft gefüllte Flasche gießt, dieselbe mit einem Kork verschließt, durch welchen ein kurzes Chlorcalciumrohr geht, und dann einige Zeit bei Seite stellt. — Die einzige Vorsicht, welche man zu beobachten hat, besteht darin, dafs sich bei der Behandlung der oxydirten Masse mit Wasser kein flüssiges unterphosphoriges Sulfid dem Phosphoroxyd einmengt, weil dieses dann raucht und sich selbst während des Trocknens entzündet.

Um zu untersuchen, ob zu dieser Bildung des phosphorsauren Phosphoroxyds die Gegenwart eines andern elektronegativen Körpers, z. B. des Chlors oder Schwefels, nothwendig erforderlich sey, füllte ich eine Flasche mit getrocknetem Kohlen säuregas, warf ein Stück getrockneten und von seiner weissen Rinde befreiten Phosphors hinein, und verschloß die Flasche wieder luftdicht. Als dann nach ein Paar Stunden die kleine

Quantität Sauerstoff, die bei dieser Gelegenheit hineingekommen seyn konnte, verzehrt worden war, schmolz ich den Phosphor in gelinder Wärme und liefs ihn auf der Innenseite der Flasche umherfliefsen, bis er darauf erstarrte in Gestalt eines Ueberzugs, der jedoch nicht so gleichmäfsig erhalten werden konnte, dafs die Flasche überall damit überzogen war. Nach dem Erkalten wurde der Stöpsel herausgezogen und so wieder aufgesetzt, dafs zwischen demselben und dem Halse der Flasche ein schmaler Streifen Papier geschoben wurde. Nach 14 Tagen hatte die Flasche im Innern eine Menge theils brauner theils milchweisser Flecke. Sie wurde nun unter Wasser geöffnet und die Luft so weit herausgelassen, dafs sie bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt war. Mit diesem Wasser wurde der Inhalt der Flasche geschüttelt, wodurch es sich in eine pomeranzenfarbene Milch verwandelte, aus der sich Phosphoroxyd in Menge absetzte. Der nicht angegriffene Theil des Phosphors war in den milchweissen allotropischen Zustand übergegangen. Ein wenig davon mengte sich mit dem Oxyd, aber dieses wurde davon auf die Weise befreit, dafs es feucht unter eine Glasglocke gelegt wurde, worin die Luft ihr Maximum von Feuchtigkeit enthielt, und worin der absorbirte Sauerstoff allmählig ersetzt wurde. Als es dann nicht mehr nach phosphoriger Säure roch, wurde es herausgenommen, gewaschen und getrocknet, wobei es ein sehr schönes, pomeranzengelbes Oxyd lieferte.

Beim Liegen des unterphosphorigen Sulfids auf einem Uhrglase in offener Luft, raucht es, wird feucht und sauer, und nach längerer Zeit ist es in eine feuchte Masse verwandelt worden, die aus kleinen gelben Krystallen und fein zertheiltem Schwefel besteht, durchtränkt mit Phosphorsäure.

Unter ausgekochtem Wasser und in einer gefüllten Flasche kann das unterphosphorige Sulfid bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aufbewahrt werden, ohne dafs das Wasser trübe wird. Oeffnet man aber die Flasche einige Tage lang, so riecht sie nach

Schwefelwasserstoff, besonders wenn sie dem Lichte ausgesetzt steht. Verwahrt man es unter lufthaltigem Wasser, so setzt sich Schwefel in dem Wasser ab, wodurch dasselbe sich beständig trübe erhält. Inzwischen habe ich es mehrere Wochen lang in einem offenen Gefäße unter Wasser erhalten, ohne dafs irgend eine andere wesentliche Veränderung damit vorgieng, als dafs es anfieng, Krystalle von einer schwefelreicheren Verbindung abzusetzen.

Zu Auflösungen von Kalihydrat und von Schwefelkalium, K_2S , verhält es sich, wie das Phosphorsulfuret, mit dem Unterschiede, dafs viel weniger Phosphor ungelöst bleibt, nachdem der Schwefel daraus ausgezogen worden ist. Die Lösungen von Sulphydraten und von Calciummultisulfuret wirken nicht darauf.

Mit Auflösungen von Metallsalzen, theils in Wasser und theils in Ammoniak, giebt es sehr langsame Fällungen, die aus einem Schwefelmetall bestehen, mehr oder weniger verbunden mit unterphosphorigem Sulfid, aber stets in unbestimmten Verhältnissen, weil die gebildete Verbindung allmählig durch die dieselbe umgebende Metalllösung zersetzt wird, während sich der Phosphor auf Kosten des Metalloxyds oxydirt. — In einer Auflösung des Kupferchlorürs in kaustischem Ammoniak wird ein rothbrauner, in einer Lösung von Kupfer-Chlorid-Ammoniak ein schwarzbrauner Niederschlag gebildet, die aber nach der ungleichen Concentration der Lösungen ungleich zusammengesetzt erhalten werden. In salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak entsteht ein schwarzgrauer Niederschlag, der aber größtentheils nur Schwefelsilber ist. In einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd in kaustischem Ammoniak entsteht während warmer Digestion eine weißgelbe, halbkrySTALLINISCHE Verbindung, die aber aus Schwefelzink und Schwefelammonium besteht, und wenn das unterphosphorige Sulfid einen Ueberschuß an Schwefel enthält, so wird der Niederschlag schön gelb, aber auch dann enthält er kaum Spuren von Phosphor, sondern er besteht aus

Schwefelzink mit einer höheren Schwefelungsstufe von Ammonium, welche durch trockne Destillation daraus ausgetrieben wird.

Dagegen verbindet es sich sehr leicht mit Schwefelmetallen auf trockenem Wege, wobei es aber in eine andere isomerische Modification übergeht, von der ich weiter unten reden werde.

3) *Phosphorsupersulfuret*. Ich schmolz 1 Aequivalent Phosphor mit 3 und mit 5 Atomgewichten Schwefel zusammen, in der Absicht, dadurch phosphoriges Sulfid und Phosphorsulfid hervorzubringen. Das letztere Gemenge wurde erst flüssig, nachdem das Wasser in dem Wasserbade eine Weile gekocht hatte. Das erstere Gemenge setzte gelbe Krystalle ab, die im Ansehen den Krystallen von Schwefel ähnlich waren, und darüber befand sich eine Mutterlauge von unterphosphorigem Sulfid. Das letztere aber erstarrte gänzlich; aber als ich das Rohr in eine geneigte Stellung und mit dem Kork nach unten brachte, floß unterphosphoriges Sulfid allmählig tropfenweise davon ab, mit Zurücklassung eines Gewebes von schwefelgelben Krystallen. Diese so zusammengeschmolzenen Verbindungen waren folglich nichts anderes, als Auflösungen des höheren Sulfuretum in unterphosphorigem Sulfid, welches Dupré beschrieben hat. Jetzt versuchte ich, sehr wenig Schwefel in dem unterphosphorigen Sulfid bei $+ 60^{\circ}$ aufzulösen; beim Erkalten bis zu $+ 10^{\circ}$ schossen daraus ein Paar schöne und regelmäßige Krystalle von dem Supersulfuretum an.

Diese Krystalle sind von Dupré beschrieben worden. Sie sind den Krystallen von Schwefel ganz ähnlich, wenn derselbe aus Schwefelkohlenstoff angeschossen ist; aber sie besitzen einen Reichthum an Facetten und sie theilen sich leicht nach natürlichen Durchgängen. Die Mutterlauge haftet ihnen hartnäckig an, in Folge welcher sie in der Luft rauchen, und sie scheinen damit durchdrungen zu seyn, weil auch eine frisch gesprengte Fläche an dem Krystalle raucht, wiewohl viel schwächer. Ich legte die Krystalle auf einer Tasse auf Löschpapier und brachte

sie dann unter eine Glasglocke neben eine Schale mit Wasser, aber so, daß darin ein Luftwechsel stattfinden konnte. Das Löschpapier wurde von Zeit zu Zeit gewechselt, und die Krystalle darunter liegen gelassen, bis aller Geruch nach unterphosphorigem Sulfid verschwunden war, worauf sie abgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurden. Es dauerte etwas länger als eine Woche, ehe sie aufgehört hatten zu rauchen, und sie konnten dann in offener Luft gelassen werden, ohne ihren Glanz auf der Oberfläche zu verlieren. Beim Erhitzen schmolzen sie, entzündeten sich dann, und brannten mit einer weißgelben Flamme, wie wenn Phosphor in einer Luft verbrennt, welche den größten Theil ihres Sauerstoffgehalts verloren hat. In einem Destillationsgefäße konnten sie überdestillirt werden, aber sowohl das Destillat als auch das noch nicht Uebergegangene erhielten sich lange Zeit in Gestalt einer weichen Masse, ähnlich dem braunen rasch abgekühlten Schwefel (Sy). Unterphosphoriges Sulfid schied sich davon nicht ab.

Ein paar Mal, wo ich ein Supersulfuretum destilliren wollte, welches noch unterphosphoriges Sulfid enthielt, ereignete es sich, daß bei der ersten Einwirkung der Hitze eine Explosion entstand, welche ohne Feuer-Erscheinung stattfand, aber einen Theil der Masse herauswarf, ohne jedoch die Retorte zu zerschlagen. Diese Explosion rührt davon her, daß sich das unterphosphorige Sulfid vereinigt, wodurch eine augenblickliche Erhöhung der Temperatur hervorgebracht wird, und ich fand, daß dasselbe stattfindet, wenn unterphosphoriges Sulfid allein in einem Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas erhitzt wird. Dabei wird aus dem Gase ein wenig Schwefel weggenommen und Phosphorsulfid gebildet. Diese Verbindung läßt sich dann destilliren, wobei zuerst unterphosphoriges Sulfid übergeht, und der Rückstand immer gelber wird und beim Erkalten krystallinisch erstarrt, wenn man die Operation unterbricht, wenn noch nicht alles überdestillirt worden ist.

Kaustisches Kali zieht aus dem Supersulfuretum in der Kälte den überflüssigen Schwefel und läßt unterphosphoriges Sulfid zurück. Bei der Digestion wird dasselbe ganz aufgelöst, und die Lösung enthält außer einem Multisulfuretum von Kalium phosphorsaures und unterschwefligsaures Kali.

Das auf die vorhin angeführte Weise von unterphosphorigem Sulfid gehörig befreite Phosphorsulfuretum wurde in Königswasser aufgelöst, und, als die Bestandtheile völlig oxydirt worden waren, die Lösung mit Chlorbarium gefällt, filtrirt, dann mit einem klaren Gemenge von Ammoniak und Barytwasser ein wenig übersättigt und nun vollkommen durch Chlorbarium ausgefällt, in einer Flasche, die darauf wohl verschlossen wurde. Die geklärte Flüssigkeit wurde so genau wie möglich mit einem Heber abgenommen, die Flasche wiederum mit ausgekochtem Wasser gefüllt und dasselbe nach dem Klären auf dieselbe Weise wieder abgenommen. Der Niederschlag wurde dann auf ein Filtrum gebracht, gut ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen, in Salzsäure wieder aufgelöst, aus der Lösung die Baryterde durch Schwefelsäure ausgefällt, und das Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Baryts bestimmt, wornach dann der Gehalt der Phosphorsäure in dem Barytsalze und aus derselben wiederum der Gehalt an Phosphor berechnet wurde. Bei diesen Versuchen ergab es sich, dafs die so erhaltene phosphorsaure Baryterde immer ein wenig mehr Phosphorsäure enthält, als der Formel $3\text{Ba O}, \text{P}_2\text{O}_5$ entspricht, und dafs also die Baryterde, gleichwie die Kalkerde, eine Verbindung des basischen Salzes mit dem neutralen geben mufs, wobei aber die Baryterde mehrere Atome von dem basischen Salze mit 1 Atom von dem neutralen vereinigt, wie die Kalkerde. Das basische Salz, welches durch essigsauren Baryt aus einer mit Essigsäure sauer gemachten Flüssigkeit niedergeschlagen wird, ist eine Verbindung von dem basischen Salze mit noch mehr von dem neutralen, so dafs diese Niederschläge, ohne dafs man in ihnen den Baryterdege-

halt bestimmt, nicht zur Berechnung des Phosphorgehalts angewandt werden können, was auch in der analytischen Chemie vorgeschrieben wird.

Ich halte es für überflüssig, diese Abhandlung mit den Einzelheiten der gewogenen Resultate der Analysen zu belästigen, und führe daher nur die berechneten an. Das Phosphorsulfuretum wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	gefunden.	Atome.	berechnet.
Phosphor	14,133	— 2 —	13,979
Schwefel	85,167	— 12 —	86,021
	<u>99,300</u>		

= $P_2 + 12S$. Da Dupré die Zusammensetzung desselben = $P_2 + 6S$ angegeben hatte, so vermuthete ich, dafs vielleicht das längere Aussetzen des Supersulfuretum einer mit Feuchtigkeit gesättigten Luft in die Zusammensetzung desselben eingegriffen, haben könnte, und analysirte deshalb einen größeren Krystall, der ungefähr $\frac{1}{2}$ Gramm wog, und welcher aus der Mutterlauge gezogen und mit Leinwand wohl abgetrocknet worden war. Aber er enthielt 84,39 Procent Schwefel. Dies zeigt allerdings, dafs die Verbindung in der Krystallmasse ein wenig unterphosphoriges Sulfid enthält, aber dafs Dupré's Analyse ein unrichtiges Resultat gegeben hat, welches aus einer solchen Einmischung nicht erklärt werden kann.

Das Verhältnifs vom $P_2 + 12S$ gehört zu den selten vorkommenden; wir wissen jedoch von dem Arsenik, welches den Phosphor in seinem gewöhnlichsten allotropischen Zustande so nahe nachahmt, dafs es ein ebenfalls krystallisirtes Supersulfuret gibt, welches aus $As_2 + 18S$ besteht, was also $1\frac{1}{2}$ Mal so viele Schwefelatome auf jedes Aequivalent Radical enthält, wie das Supersulfuret des Phosphors.

Da es mir auf nassem Wege nicht glückte, Verbindungen des Phosphors mit Schwefel hervorzubringen, welche den höheren Säuren des Phosphors entsprechen, so versuchte ich, auf

trockenem Wege die Verbindungen derselben mit Schwefelbasen darzustellen. Bei diesen Versuchen stellte es sich heraus, daß das unterphosphorige Sulfid, wenn man es gleichzeitig einer Temperatur, die seinem Siedepunkte nahe kommt, und der Einwirkung einer elektropositiveren Schwefelverbindung, als es selbst ist, aussetzt, in eine andere isomerische Modification übergeht, welche ganz andere Eigenschaften besitzt. Auch entdeckte ich dabei ein Phosphorsulfuret und eine Verbindung desselben mit unterphosphorigem Sulfid, in welchem sich das Radikal offenbar in einem anderen allotropischen Zustande befindet, als in denen, welche ich beschrieben habe. Diese Verbindungen sind pulverförmig und roth, und um so röther, je mehr Phosphor darin enthalten ist.

Phosphorsulfuret. Geglühtes und darauf zu Pulver geriebenes kohlen-saures Natron wurde 2 Zoll hoch in ein Proberohr geschüttet, dann unterphosphoriges Sulfid darauf getropft und davon einsaugen gelassen, so daß es damit gelinde durchfeuchtet war. Das Rohr wurde mit einem Kork verschlossen, durch welchen ein kurzes, enges Glasrohr ging. Dann wurde das Rohr so tief, als das Salz reichte, in den Sand einer Sandkapselle eingesetzt und diese so erhitzt, daß das Wasser in dem daneben angebrachten Wasserbade im gleichmäßigen Sieden erhalten wurde. Im Anfange begann die Masse gelb zu werden, darauf wurde sie pomeranzengelb und dann zeigte sich auf dem Boden eine rothe Farbe, die allmählig immer höher stieg und zuletzt völlig zinnoberröth wurde. Als sich dann nach 5 Stunden keine weitere Veränderung mehr zeigte, wurde das Rohr herausgezogen und erkalten gelassen. Das Roth nahm ungefähr $\frac{1}{3}$ von der Höhe der Salzmasse ein und der obere Theil war noch weiß. Das Rohr wurde nun mit einer Feile ein Stück unter der oberen Grenze des Roths abgeschnitten. Die Masse entzündete sich, als das Rohr abgebrochen wurde, was aber so gleich dadurch gelöscht wurde, daß ich jedes abgeschnittene

Ende des Rohrs in ein Glas mit reinem Wasser warf. Der untere Theil wurde nun der Gegenstand einer Untersuchung. Das Wasser zog daraus eine Salzmasse aus und liefs eine schön zinnberrothe, voluminöse Masse ungelöst zurück, die auf ein Filtrum gebracht wurde. Das Durchgehende war gelb, etwas ins Pomeranzengelbe ziehend, und es enthielt, wie ich weiter unten zeigen werde, Natriumsulfophosphorit, phosphorsaures und kohlensaures Natron. Der rothe Rückstand auf dem Filtrum wurde gut ausgewaschen. Noch feucht wurde davon eine Portion zur Analyse abgenommen, das Uebrige wurde ausgepresst und größtentheils auf eine Porcellantasse gelegt, um unter einer Glasglocke über Schwefelsäure zu trocknen. Die auf dem Filtrum gebliebene Masse trocknete in der Luft, und liefs darauf einen schön und tief rothen, pulverförmigen Körper zurück, welcher keinen Geruch und Geschmack hatte, sich aber bei sehr gelinder Erwärmung entzündete und mit Phosphorflamme brannte. Als die unter der Glocke getrocknete Masse herausgenommen wurde und in die feuchte atmosphärische Luft kam, entzündete sie sich nach einigen Minuten, vermuthlich in Folge der Wärme-Entwicklung, welche durch die Condensirung der atmosphärischen Feuchtigkeit in der porösen Masse stattfand. Durch eine darüber gelegte Glasscheibe verlöschte sie wieder, und als der Körper erkaltet war, entzündete sich die Masse nicht wieder, als das Glas weggenommen wurde, und sie konnte dann in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt werden. Aber ich fand es doch in jeder Beziehung am sichersten, sie unter ausgekochtem Wasser aufzubewahren. Sie wurde auf die bei dem Supersulfuretum angeführte Weise analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

		Atome.	berechnet.
Phosphor	21,331	— 4 —	20,408
Schwefel	78,669	— 1 —	79,592.

Sie ist also $\approx P_4 S$, oder eine isomerische Modification von dem flüssigen farblosen Phosphorsulfuret. Ihre Zusammen-

setzung ist dem Phosphoroxyd proportional, dem sie auch in der Form, worin es bei der Bildung in höherer Temperatur erhalten wird, so vollkommen ähnlich ist, dafs ich anfänglich glaubte, sie sey wirkliches Phosphoroxyd.

Unter dem zusammengesetzten Mikroscope zeigte sie sich aus eckigen, unregelmäßigen, krystallinischen Theilen bestehend. Ihre Farbe ist schön zinnberroth, und sie besitzt weder Geruch noch Geschmack. Das Wasser, unter welchem sie aufbewahrt wird, bekommt, wenigstens im Verlauf von einigen Wochen und an einem schattigen Orte, keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Es mangelt ihr also der hohe Grad von Oxydirbarkeit, welche die andere isomerische Modification auszeichnet. Bei der trocknen Destillation in einer sauerstoffgasfreien Luft verflüchtigt sie sich, ohne vorher zu schmelzen, und das Destillat ist das flüssige Phosphorsulfuret.

Die Umstände, welche zur Bildung des rothen Sulfureturns erforderlich sind, bestehen in einem richtig getroffenen Verhältnisse zwischen dem unterphosphorigen Sulfide und dem kohlen-sauren Natron, so wie in einer äußerst langsamen Einwirkung bei der niedrigsten Temperatur, in welcher die wechselseitige Einwirkung zwischen dem unterphosphorigen Sulfide und dem kohlen-sauren Natron möglich ist. Dann bildet sich Natriumsulfo-phosphorit und Phosphorsulfuret, welches durch die vorhin erwähnten Einflüsse in die rothe Modification übergeht. Durch zu viel Natron und durch eine rasche Einwirkung der Hitze wird in einer sauerstofffreien Luft Phosphor sublimirt, und bei Ueberschuß an unterphosphorigem Sulfid bilden sich gleichzeitig mehrere mit einander gemengte rothe Schwefelverbindungen, wie ich weiter unten zeigen werde.

2) *Unterphosphoriges Sulfid* in seiner rothen Modification. Ich bereitete Schwefelmangan durch Fällen mit Ammoniumsulfhydrat, trocknete den gewaschenen Niederschlag und erhitzte ihn in einem Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas, so lange

sich noch Wasser bildete und Schwefel wegging. Das auf nassem Wege bereitete Schwefelmangan kann nämlich nicht gewaschen und getrocknet werden, ohne dass sich nicht ein Theil davon in ein Gemenge von Manganoxyd-oxydul und Schwefel verwandelt, welches durch den Schwefelwasserstoff wieder in Schwefelmangan zurückgeführt wird, unter Verflüchtigung des freigewordenen Schwefels. Das auf diese Weise erhaltene grüne Schwefelmangan wurde in einen kleinen Apparat gebracht, der aus drei Kugeln bestand, welche einen $\frac{1}{2}$ Zoll von einander entfernt an einem Barometerrohr ausgeblasen waren, so dass das Schwefelmangan in die mittelste Kugel zu liegen kam. Mit Hilfe einer Pipette wurde unterphosphoriges Sulfid auf das Schwefelmangan gebracht, und das eine Ende des Rohrs mit einem Wasserstoffgas-Apparate, der mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, in Verbindung gesetzt. Nachdem alle atmosphärische Luft ausgetrieben worden war, wurde die mittlere Kugel erhitzt mittelst einer Spirituslampe mit cylindrischem Dochte, der so wenig hinauf geschoben war, dass die Flamme einen blauen Ring bildete, in einer Entfernung von $2\frac{1}{2}$ Zoll von der Kugel. Das Schwefelmangan vereinigte sich dann mit dem unterphosphorigen Sulfid unter so vieler Wärme-Entwicklung, dass der Ueberschuss des letzteren augenblicklich in beide Seitenkugeln und theilweise in die Enden des Rohrs von dem ersteren abdestillirte, aber ohne sichtbare Feuer-Erscheinung. Aus dem, dem Wasserstoffgas-Apparate zugekehrten Ende des Rohrs und aus der ersten Kugel destillirte dasselbe dann in dem Wasserstoffgasstrome in die mittlere Kugel und aus dieser wieder durch dieselbe Hitze, welche so eben angeführt wurde, in die dritte Kugel. Als sich dann in der ersten und zweiten Kugel sichtbar keine Spur von dem unterphosphorigen Sulfid mehr auf dem Glase condensirte, wurde die Masse in dem Wasserstoffgas-Strome erkalten gelassen. Das Rohr wurde zwischen der zweiten und dritten Kugel, die das Destillat enthielt, abgeschnitten.

Die Verbindung war grün, aber von einer gelbgrünen Farbe, die verschieden von dem zu dem Versuche angewandten Schwefelmangan war. Sie hatte gleichwie die Innenseite des Glases, hier und da in der Oberfläche rothe Flecke von einem rothen Schwefelphosphor, welche abgeschabt wurden. Sie bestand aus gelbgrünen Klumpen, die ein ähnlich gefärbtes Pulver gaben. Bei der trocknen Destillation gab sie, noch unter der Glühhitze, flüssiges unterphosphoriges Sulfid, mit Zurücklassung eines rein grünen Schwefelmangans. In offener Luft erhitzt entzündete sie sich und brannte mit starker Phosphorflamme und Zurücklassung eines grünen Schwefelmangans. Sie wurde mit Salzsäure übergossen, worin sich Schwefelmangan auflöste unter heftiger Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, und unter Zurücklassung von pomeranzengelben leichten Klumpen, welche die Gestalt der eingelegten Verbindung hatten. Als sich dann bei fortgesetzter Digestion kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelte, ungeachtet die Säure noch weit von ihrer Sättigung entfernt war, wurde alles auf ein Filtrum gebracht, mit Wasser gut ausgewaschen, so lange dasselbe noch durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wurde, und unter einer Glasglocke über Schwefelsäure getrocknet.

Es ist ein pomeranzenfarbiges Pulver, welches mit ocher-gelber Farbe stark abfärbt, weder Geruch noch Geschmack besitzt, und $+ 80^{\circ}$ und einige Grade darüber verträgt, ohne sich zu entzünden. Bei der trockenen Destillation wird es zunächst dunkelroth, darauf schwarz und dann verwandelt es sich ohne zu schmelzen in flüssiges unterphosphoriges Sulfid, welches überdestillirt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Es ist unlöslich in Wasser und in Alkohol, verändert sich nicht durch Kochen mit Salzsäure, und löst sich wenig in kaltem kaustischen Kali. Ist dasselbe concentrirt, so entwickeln sich langsam Blasen von einem nicht selbst entzündlichen Phosphorwasserstoffgase, und das Alkali nimmt in demselben Verhältnisse ein wenig phos-

phoriges Sulfid und unterphosphorige Säure auf. Ich mache den Leser bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, dafs das Phosphorwasserstoffgas von nicht selbst entzündlicher Art ist. Das, was sich auflöst, ist sehr wenig, die Lösung wird blaßgelb, und scheidet phosphoriges Sulfid ab, wenn man sie mit Salzsäure sättigt, wobei sich der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Bei der Digestion und dem Kochen entstehen dieselben Producte, wie mit dem flüssigen unterphosphorigen Sulfid. Von Ammoniak wird sie in kleiner Menge mit gelber Farbe aufgelöst.

Verbindung von unterphosphorigem Sulfid mit Phosphorsulfuret. Behandelt man Schwefelzink, bereitet mit derselben Vorsicht, wie beim Schwefelmangan angeführt worden ist, in einem ähnlichen Apparate, der aber nur zwei Kugeln zu haben braucht, weil hier die Erhitzung bei der Verbindung nicht so stark ist, mit unterphosphorigem Sulfid in Wasserstoffgas bei einer ungefähr eben so geringen Hitze, wie bei dem vorhergehenden angeführt wurde, so färbt sich die Masse roth, wie Mennige. Dies geschieht jedoch nicht auf ein Mal, sondern sie bekommt zuerst rothe Flecke und diese verbreiten sich dann immer mehr; aber das Ganze wird viel früher roth, als alles unterphosphorige Sulfid abdestillirt ist. Die Hitze muß sehr vorsichtig regulirt werden, weil, wenn sie im Geringsten zu hoch steigt, die Masse auf dem Boden weiß wird. In diesem Fall läßt man sie erkalten, bis das rückständige unterphosphorige Sulfid den weiß gewordenen Theil wieder durchdrungen hat, und erhitzt sie dann mit mehr Vorsicht. Diese schwache Hitze wird dann fortgesetzt, bis der Wasserstoffgas-Strom jede Spur von sichtbaren Tropfen von dem unterphosphorigen Sulfid aus der ersten Kugel weggeführt hat. Nach dem Erkalten schnidet man das Rohr zwischen beiden Kugeln ab, und nimmt die Masse heraus, welche in mennigrothen Klumpen zusammengebacken ist. Sie giebt ein schön rothes Pulver, ist beim Erhitzen leicht entzündlich, und auf einer Glasscheibe verbrannt

und zuletzt bis zum Glühen erhitzt, bleibt eine geschmolzene, durchsichtige Masse zurück, die sich in Wasser auflöst, wie ein Zinksalz schmeckt, und zweifach phosphorsaures Zinkoxyd ist. Bei der trocknen Destillation wird sie vor dem Glühen weiß, und liefert einen blafsgelben flüssigen Schwefelphosphor. Durch Salzsäure wird sie zersetzt und läßt unter reichlicher Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas einen rothen Rückstand übrig, der die Gestalt der Klumpen behält, und welcher durch wiederholtes Auskochen mit Salzsäure vollkommen von Schwefelzink befreit werden kann. Aus 100 Theilen dieser Masse wurden durch Ausziehen mit Salzsäure, Fällen der Lösung und des Waschwassers mit kohlensaurem Natron, in Ueberschuß, Verdunsten bis zur Trockne und Glühen im Platintiegel so viel Zinkoxyd erhalten, dafs sein Gewicht 45 Th. Schwefelzink entsprach, also einen Gehalt von 55 Procent Schwefelphosphor ausweisend.

Dieser rothe Körper läßt sich in freier Luft oder über Schwefelsäure in einer Glocke vollkommen austrocknen. Er besitzt die Farbe von schöner Mennige und behält diese auch beim Zerreiben zu Pulver. Er färbt weniger stark ab, als der vorhergehende, aber er läßt sich auf der Haut zu einem schönen, glänzenden, brandgelben Ueberzug ausstreichen, der mit trockenem Zeuge jedoch leicht abgewischt werden kann. Er entzündet sich ungefähr bei $+ 50^{\circ}$ und brennt dann mit Phosphorflamme. Bei der trocknen Destillation wird er anfänglich fast schwarz gefärbt und dann verflüchtigt er sich ohne zu schmelzen und ohne Rückstand. Der erkaltende Dampf condensirt sich zu einem blafsgelben Liquidum, welches weniger gelb, als unterphosphoriges Sulfid ist. Mit kaltem und concentrirtem Kalihydrat entwickelt er ein nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas und das Kali löst eine geringe Menge von Phosphorsulfid auf.

Ich habe den nach der vorhin angeführten Methode bei

zwei verschiedenen Bereitungen erhaltenen rothen Schwefelphosphor analysirt, und bei der ersten Analyse beinahe $\frac{1}{2}$ Procent Ueberschufs und bei der zweiten $\frac{1}{3}$ Procent Verlust bekommen. Das nach den Baryt-Fällungen berechnete Resultat von beiden Analysen ist:

Phosphor	23,434	—	23,8
Schwefel	76,566	—	76,2.

Dies stimmt nicht genau mit einem Atomverhältnisse, aber es kommt den folgenden relativen Atomen so nahe:

	Atome.	Procente.
Phosphor	6	— 25,48
Schwefel	2	— 74,52,

dafs ich kein Bedenken trage, die Verbindung als $P_4 S + P_2 S$, oder als aus 1 Atom rothen Phosphorsulfuret und 1 Atom rothen unterphosphorigen Sulfid zusammengesetzt zu betrachten. Sie ist dann proportional zusammengesetzt mit der von H. Rose entdeckten und untersuchten Chlorverbindung $= S_2 Cl_2 + S Cl_2$, worin der Schwefel den Phosphor und das Chlor den Schwefel der oben beschriebenen Verbindung repräsentirt.

Man sieht leicht ein, dafs es nicht leicht seyn kann, eine Verbindung, in welcher so geringe Temperatur-Veränderungen eine Veränderung in der Zusammensetzung veranlassen, genau auf dem bestimmten Verbindungspunkte darzustellen.

Die Analyse der Zinkverbindung kommt folgendem Verhältnisse sehr nahe:

	gefunden.	berechnet.
2 Atome Schwefelzink	45	— 43,356
1 Atom $P_6 S_2$	55	— 56,446

$= Zn S, P_4 S + Zn S, P_2 S$. Wir werden weiter unten sehen, dafs die niedrigeren Verbindungen des Schwefels mit Phosphor durch 1 Atom Schwefelbasis gesättigt werden, gleichwie die unterphosphorige Säure durch 1 Atom Sauerstoffbasis gesättigt wird.

Die Verbindung $P_4S + P_2S$ ist, gleichwie die einfachen Schwefelverbindungen, aus denen sie besteht, in erhitztem flüssigen unterphosphorigen Sulfid in kleiner Menge löslich, wodurch das letztere roth wird. Dasselbe kann davon im Wasserstoffgase abdestillirt werden, worauf die rothe Verbindung in Gestalt eines kleinen, festen, zusammenhängenden, rothen Kuchens zurückbleibt. In kaltem unterphosphorigen Sulfid ist sie nicht löslich. Zuweilen findet es statt, dafs sie während der Bildung durch die Dämpfe des unterphosphorigen Sulfids mitgerissen wird, und sich dann in Gestalt eines rothen Pulvers in dem condensirten Liquidum zu Boden setzt.

Einige Male glückte es mir, sie mit Schwefel zusammenzuschmelzen, welcher dann dunkelroth wurde und nach dem Erstarren roth blieb. Gewöhnlich geht die Farbe bei dem Zusammenschmelzen verloren, wie ich späterhin zeigen werde.

Da die Verbindung $P_4S + P_2S$ bei der trocknen Destillation in einen flüssigen Schwefelphosphor verwandelt wird, der dieselbe Zusammensetzung hat, so kann es wohl als entschieden angesehen werden, dafs eine solche chemische Verbindung auch in der flüssigen Modification existirt, wiewohl es nicht möglich ist, ihre Existenz auf eine andere Weise zu beweisen, weil sie sich durch keine bestimmte Charaktere von einem einfachen Gemenge der flüssigen Bestandtheile in diesem Verhältnisse unterscheidet.

Die bis jetzt angeführten Versuche stellen die niedrigeren Schwefelverbindungen in zwei bestimmt verschiedenen isomeren Verhältnissen dar. Es scheint deshalb viel Grund vorhanden zu seyn, über die rothen, bei gewöhnlicher Temperatur in der Luft nicht oxydirbaren Verbindungen die Vermuthung zu hegen, dafs die Ursache ihrer verschiedenen Eigenschaften und ihrer Farbe, welche um so tiefer roth ist, je mehr Phosphor darin enthalten ist, darin liegt, dafs sie die Schwefelverbindungen des Phosphors in seiner rothen allotropischen Modification sind.

Man hat ferner dadurch Veranlassung zu vermuthen, daß in dem rothen, in höherer Temperatur gebildeten Phosphoroxyd der rothe Phosphor das Radikal desselben ist, und daß das pomeranzenfarbige in gewöhnlicher Temperatur der Luft gebildete Oxyd den Phosphor in seinem gewöhnlichen Zustande enthält. Auf ähnliche Weise läßt es sich vermuthen, daß die Pyrophosphorsäure die Säure des rothen Phosphors ist, und daß die gewöhnliche Säure den Phosphor in seiner gewöhnlichen Form als Radikal enthält, so wie daß der allotropische Zustand des Phosphors durch allerlei Einflüsse, die nach den verschiedenen Arten der Verbindungen ungleich sind, verändert werde. Da diese rothen Verbindungen mit concentrirtem kaustischen Kali ein nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas liefern, so haben wir darin einen neuen Grund zu der Vermuthung, daß das nicht selbst entzündliche Phosphorwasserstoffgas den rothen Phosphor enthält, und können diesen dem bekannten hinzufügen, daß das selbstentzündliche Gas durch directes Sonnenlicht in die nicht selbst entzündliche Modification übergeht, gleichwie der gewöhnliche Phosphor durch Sonnenlicht in die rothe Modification übergeht. H. Rose's Phosphorstickstoff, der unter Erhitzung bereitet worden ist, scheint den Phosphor in der rothen Modification zu enthalten, weil er durch Hitze schwarzbraun wird, gleichwie es auch mit dem rothen Schwefel der Fall ist, und, gleichwie dieser, beim Erkalten seine hellere Farbe wieder annimmt. Dieses Verhalten verdient um so viel größere Aufmerksamkeit, weil es das erste bis jetzt bekannte ist, wo sich die ungleichen isomerischen Zustände offenbar in den ungleichen allotropischen Verhältnissen des Radikals bestehend ausweisen, und wo es sich ausforschen läßt, welcher allotropische Zustand der einen oder der anderen isomerischen Modification angehört.

(Schluß im nächsten Heft.)
