

Ueber die Verbindungen des Phosphors mit Schwefel; von *Demselben*.

(Schluss von Seite 154 dieses Bandes)

Sulfosubphosphite. Das unterphosphorige Sulfid besitzt die Eigenschaft, sich mit Schwefelbasen auf trockenem Wege zu vereinigen, aber, wie wir aus dem Mangan- und dem Zinksalze erschen haben, ist es die rothe Modification, welche darin enthalten ist. Ich wählte daher zu meinen Versuchen Kupfer- und Silberverbindungen, welche im Allgemeinen die Sulfide fester halten, als verschiedene andere Schwefelverbindungen der elektro-positiveren Metalle.

Die Kupfersalze. Es wurde eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag mit ausgekochtem Wasser wohl ausgewaschen, ausgepresst und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Dieses Schwefelkupfer, CuS , wurde auf dieselbe Weise behandelt, wie das Schwefelzink. Die Vereinigung geschah mit Heftigkeit und Abdestillation von viel unterphosphorigem Sulfid, so gut wie augenblicklich. Der Rest wurde in sehr gelinder Hitze davon abdestillirt, bis jede Spur von unterphosphorigem Sulfid aus der ersten Kugel verschwunden war. Die dann herausgenommene Verbindung war schwarzbraun und gab beim Zerreiben ein etwas helleres Pulver, liefs aber dabei hier und da einige härtere und zähere Körner erkennen, die dem Pistill schwieriger nachgaben. Sie waren Schwefelkupfer, welches sich nicht mit unterphosphorigem Sulfid vereinigt hatte. Bei einem neuen Versuche fand dasselbe statt und es zeigte sich sehr schwierig, wegen der raschen Vereinigung das Ganze vollkommen gesättigt zu erhalten. Wird die Verbindung auf einem Platinblech erhitzt, so entzündet sie sich und verbrennt mit Phosphorflamme und Zurücklassung

eines hell leberbraunen Pulvers. Bei der trockenen Destillation liefert sie unterphosphoriges Sulfid in flüssiger Form, während dasselbe braune Pulver zurückbleibt, welches schwaches Glühen verträgt, ohne sich zu verändern. Das Kupfersulfosubphosphit wurde mit Salzsäure gekocht, um zu erkennen, ob es eine Portion von phosphorsaurem Kupfersalze enthalte. Es gab eine dunkle gelbliche Lösung, die abgegossen und mit Wasser vermischt, einen flockigen dunkelbraunen Niederschlag bildete, der mehrere Tage lang in der Flüssigkeit gelassen, dieselbe nicht grünlich färbte, und welcher, auf einem Filtrum gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, mit Phosphorflamme verbrannte, unter Zurücklassung eines hell leberbraunen Pulvers. Er zeigte also, daß diese Verbindung bis zu einem geringen Grade in concentrirter Salzsäure löslich ist. Von einer etwas verdünnten Säure wird sie nicht angegriffen, und die mit Wasser ausgefallte Lösung enthält kein Kupfer mehr. Die Verbindung wurde durch Auflösen in Königswasser, Uebersättigen der Lösung mit kohlsaurem Natron, Kintrocknen der Masse und Glühen analysirt. Das Salz wurde aus dem Oxyd ausgelaugt, die Lösung mit Salzsäure übersättigt, und Schwefelsäure und Phosphorsäure daraus auf die im Vorhergehenden angeführte Weise ausgefällt. Das Kupferoxyd, welches gewöhnlich nicht vollständig aus dem Platiniogel abgemacht werden kann, wurde wieder in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand geglüht und gewogen. Dann wurde es in verdünnter Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit kaustischem Ammoniak übersättigt, und mit ein wenig Calorcalcium vermischt, wodurch sich selbst nach 24 Stunden kein phosphorsaurer Kalk abgeschieden hatte. Auf diese Weise wurden erhalten:

Kupfer	37,57
Schwefel	30,16
Phosphor	30,60
	<hr/>
	98,33.

Der Ueberschufs an Schwefelkupfer, welcher sich schon beim Zerreiben der Verbindung zu erkennen gab, weist aus, dafs wenn die unbestimmte Quantität davon abgezogen wird, die Verbindung zusammengesetzt betrachtet werden mufs aus:

1 Atom Kupfer	33,23
2 Atome Schwefel	33,80
2 Atome Phosphor	32,97,

= CuS , P_2S ; sie ist also zusammengesetzt aus 1 Atom Schwefelkupfer im Maximum und 1 Atom unterphosphorigem Sulfid. Wäre dagegen die Verbindung zusammengesetzt aus 2 Atomen Schwefelkupfer gegen 1 Atom unterphosphoriges Sulfid, so würde sie, abgesehen von dem sichtbaren Ueberschufs an Schwefelkupfer, 44 Procent Kupfer enthalten. Der Versuch legt also dar, dafs das unterphosphorige Sulfid durch 1 Atom Schwefelbasis gesättigt wird.

Künstlich vorbereitetes Schwefelkupfer im Minimum des Schwefelgehalts läfst sich nicht zu Pulver zerreiben, weil es weich und zähe ist. So fein zerstoßen, als es erhalten werden konnte, versuchte ich jedoch, dasselbe mit unterphosphorigem Sulfid zu vereinigen, aber dieses destillirte davon ab. Dagegen wird Cu_2S , P_2S erhalten, wenn man die vorhergehende Verbindung der trockenen Destillation unterwirft. Zuerst geht dann flüssiges unterphosphoriges Sulfid über und nachher, wenn die Masse anfängt zu glühen, ein etwas schwefelreicherer Schwefelphosphor, während in der Retortenkugel die Verbindung in Gestalt einer leberbraunen Masse zurückbleibt, die sich nicht durch gelindes Glühen verändert. Sie ist pulverförmig und bekommt beim Reiben eine hellere Farbe. Beim Glühen in offener Luft bildet sie keine Phosphorflamme mehr, sondern sie wird nur geröstet mit schwacher Phosphorescenz zu einer schwarzen oxydirten Masse, unter Entwicklung von schwefliger Säure. Sie ist dieselbe Verbindung, welche erhalten wird, wenn unterphosphoriges Sulfid auf

nassem Wege auf eine Lösung von Kupferchlorür in kaustischem Ammoniak beim Ausschluss der Luft einwirkt.

Silber-Sulfosubphosphit. Bereits dargestelltes Schwefelsilber läßt sich, gleichwie das Cu_2S , nur höchst unbedeutend mit dem unterphosphorigen Sulfid vereinigen. Dasselbe destillirt davon ab und läßt eine schwarze wenig phosphorhaltige Masse zurück. Behandelt man diese mit Salpetersäure in der Wärme, so löst sie sich allmählig zu schwefelsaurem Silberoxyd auf, mit Zurücklassung eines dunkelbraunen Körpers, auf den die Säure beim Kochen schwierig einwirkt. Abfiltrirt, gewaschen und getrocknet war er dunkelbraun, und zeigte sich vor dem Löthrohre aus Silber, Phosphor und Schwefel bestehend.

Dann versuchte ich, metallisches Silber anzuwenden. Frisch gefälltes und ausgewaschenes Chlorsilber wurde in einen Platintiegel gebracht, Wasser und einige Tropfen Salzsäure darauf gegossen, und ein Stück Zink hineingelegt. Nach wenig Stunden war das Silber reducirt. Dann wurde das Stück Zink wieder herausgezogen, das Zink aus dem Silber in der Kälte durch neue Salzsäure ausgezogen, das reducirte Metall mit kaltem Wasser ausgewaschen, und in der Luft ohne Anwendung von Wärme getrocknet. Ich führe diese Bereitungsmethode aus dem Grunde an, weil das auf diese Weise dargestellte Silber, wenn man es einer Temperatur von 50 bis 60 Graden aussetzt, oder wenn man es mit siedendem Wasser übergießt, zusammenfällt, seine grauliche Farbe in eine silberweiße verwandelt, und sich in diesem dichteren Zustande nicht so vollkommen in die gewünschte Verbindung verwandeln läßt, daß sich nicht beim Reiben derselben in einem Mörser Silberflitter zeigen, die der Vereinigung entgangen waren. Auf das so bereitete Silber wurde in einem von den vorhin beschriebenen Kugelapparaten unterphosphoriges Sulfid gegossen, so daß es damit durchdrungen und bedeckt war. Nachdem dann die Luft daraus durch Wasserstoffgas ausgetrieben worden war, wurde die Kugel ganz gelinde erhitzt, wodurch

die Vereinigung mit einer gewissen Heftigkeit erfolgte, bei welcher ein an Phosphor reicherer Schwefelphosphor abdestillirte. Der Rest des unterphosphorigen Sulfids wurde dann durch gelinde Hitze in einem Strom von Wasserstoffgas davon abdestillirt. Das Destillat zeigte seinen Ueberschufs an Phosphor dadurch, dafs es viel Phosphorsupersulfuret auflöste, welches nach Beendigung der Destillation zugesetzt wurde.

Die erhaltene Silberverbindung sah schwarz aus, aber sie wurde durch Zerreiben zu Pulver, wobei sich keine Silberfitter zu erkennen gaben, dunkelbraun in's Violette. Es ergab sich, dafs sie dieselbe Verbindung war, welche die Salpetersäure bei dem vorhergehenden Versuche ungelöst zurückgelassen hatte, wiewohl diese letztere eine, ein wenig hellere Farbe besafs. Bei der trockenen Destillation im anfangenden Glühen kam sie in teigigen Flufs, blähet sich dann stark auf und stieg einen Theil in dem Retortenhalse hinauf. Es condensirte sich unterphosphoriges Sulfid und zurück blieb Schwefelsilber.

Sie wurde analysirt durch Vermischung mit chlorsaurem Kali und zur Verhinderung einer Detonation, mit einer hinreichenden Menge kohlen sauren Natrons, und durch Erhitzen der Masse in einem Porzellantiegel bis zum Abbrennen. Diese Operationsmethode mußte angewandt werden, weil Salpetersäure die Verbindung äußerst schwierig angreift, und Königswasser nicht anwendbar ist. Die Masse liefs beim Auslaugen metallisches Silber zurück, und die Lösung wurde auf die vorhin angegebene Methode behandelt. Die Analyse gab:

	gefunden.	Atome.	berechnet.
Silber . . .	63,76	— 1 —	62,97
Schwefel . .	18,25	— 2 —	18,75
Phosphor . .	18,00	— 2 —	18,28,

was unwidersprechlich darlegt, dafs die Verbindung $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{P}_2$ ist, und dafs 1 Atom Schwefelbasis durch 1 Atom unterphosphoriges Sulfid gesättigt wird:

Quecksilber - Sulfosubphosphit. Wird fein geriebener Zinnobor mit unterphosphorigem Sulfid erhitzt, unter Beachtung derselben Vorsichtsregeln, so vereinigen sie sich. Aber die Temperaturerhöhung, welche dabei stattfindet, ist nicht sehr bedeutend, und es destillirt dabei nur sehr wenig unterphosphoriges Sulfid davon ab. Nach der völligen Abdestillation des unterphosphorigen Sulfids in einem Strom von Wasserstoffgas bleibt eine zusammengesinterte schmutzig rothe Masse zurück, die beim Zerreiben zu Pulver brandgelb wird. War bei der Bereitung derselben die Hitze nicht mit vieler Vorsicht regulirt worden, so sieht man in dem Theil der Masse, welcher unten gelegen hatte, hier und da kleine Quecksilberkugeln. Bei gelinder trockener Destillation liefert sie Quecksilber, und es bleibt ein fast weißer Rückstand zurück. In der Luft wird sie dunkel und allmählig fast schwarz; das Pulver davon wird schwarzgrün.

Eisen-Sulfosubphosphit. Behandelt man fein geriebenes künstliches Schwefeleisen, $\text{FeS}_2 + 6 \text{FeS}$, auf die angeführte Weise mit unterphosphorigem Sulfid, so vereinigen sie sich mit Heftigkeit, und das vorher dunkelgelbe, etwas glänzende Pulver wird kohlschwarz und bleibt pulverförmig. Es ist $= \text{FeS}, \text{P}_2\text{S}_5$, verunreinigt durch ein wenig $2 \text{FeS}, \text{P}_2\text{S}_5$, hervorgebracht aus dem in der Schwefelverbindung enthaltenen FeS_2 .

Diese Versuche beweisen hinreichend, daß sich das unterphosphorige Sulfid mit Schwefelbasen vereinigt, und daß die neutralen Verbindungen desselben aus 1 Atom Schwefelbasis und 1 Atom unterphosphorigem Sulfid bestehen. Wir haben gesehen, daß der Phosphor in diesen niedrigeren Schwefelungsstufen, wie man auch a Priori zu erwarten Grund hatte, seinen entsprechenden Verbindungsgraden mit Sauerstoff folgt; das Sulfuretum entspricht dem Oxyd und das unterphosphorige Sulfid der unterphosphorigen Säure. Die Existenz dieser letzteren ist jedoch in Frage gestellt worden, nachdem sie bereits schon lange anerkannt gewesen ist. Es ist, wenigstens in gewissen chemischen

Schulen, fast zur Gewohnheit geworden, dafs man beim Vorkommen von Phänomenen, deren Grund man nicht richtig einsieht, mit Umstürzung wohlbegründeter Ansichten eine Erklärung erdichtet. Die Leichtigkeit, mit welcher Theorien zu machen sind, ist für diejenigen verführend, welche nicht merken, wie schwierig es ist, sie richtig zu machen.

Kürzlich hat A. Wurtz*) eine Untersuchung über die Zusammensetzung der unterphosphorigsauren Salze angestellt und dabei gefunden, dafs sie alle eine gewisse Anzahl von Wasseratomen enthalten, und dafs, wenn sie mehr, als 2 Wasseratome enthalten, dieselben in der Wärme ausgetrieben werden können, mit Zurücklassung der beiden Atome, welche das Salz nicht eher abgibt, als in erhöhter Temperatur, in welcher sich Phosphorwasserstoffgas bildet und die Base als phosphorsaures Salz übrig bleibt. Wurtz hat daraus den Schlufs gezogen, dafs die ältere Ansicht von einem Oxydationsgrade des Phosphors, welcher aus P_2O besteht, nicht mehr gelten könne, und dafs das, was wir unterphosphorige Säure nennen, ein zusammengesetztes Radikal enthalte, welches aus $P_2 H_4$ besteht, verbunden mit 3 Atomen Sauerstoff, mit welcher Annahme er glaubt alle Phänomene erklären zu können. Er hat dabei vergessen, dafs die Verbindung $P_2 + O$ innerhalb der natürlichen Oxydationsreihe des Phosphors liegt und existiren mufs; dafs das Vereinigungsstreben des Phosphors zum Sauerstoff in dem Verhältnisse von $P_2 + 5 O$ so grofs ist, dafs sich die niedrigeren Oxydationsstufen desselben, auch das Oxyd, bei einer gewissen und doch nicht sehr hohen Temperatur, in Phosphor und in Phosphorsäure zersetzen; dafs das Vereinigungsstreben des Phosphors zu Sauerstoff so kräftig ist, dafs wenn in dieser Temperatur Wasser vorhanden ist, dasselbe zersetzt werden mufs und Phosphorsäure und Phosphor-

*) Diese Annal. Bd. XLIII. S. 318.

wasserstoff entstehen müssen; alles Umstände, die wohl bekannt sind und nicht vergessen werden dürfen.

Es bleibt also übrig, einen Grund zu finden, warum dieses Wasser vorhanden ist, und auch dieser liegt nicht so weit entfernt. Wir haben kennen gelernt, daß die phosphorsauren Salze, welche aus $2 RO + P_2 O_5$ bestehen, welche Anzahl von Wasseratomen sie auch aufnehmen mögen, dieselben in einer sehr wenig erhöhten Temperatur wieder abgeben, bis auf 1 Atom, welches daraus erst in einer höheren Temperatur weggeht. Es ist dabei ausgemittelt worden, ob es vor dem Uebergange der Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure weggeht, oder ob es gleichzeitig geschieht. Dieses Verhalten, unrichtig verstanden, hat das Gedankenspiel mit drei und mehrbasischen Säuren veranlaßt. Die unterphosphorige Säure wird, gleichwie das unterphosphorige Sulfid, durch 1 Atom Basis gesättigt, und hält in ihren Salzen, die bis jetzt nur auf nassem Wege gebildet worden sind, die beiden Wasseratome mit derselben Kraft zurück, womit die phosphorsauren Salze das eine Wasseratom festhalten, so daß in beiden Fällen 1 Aequivalent Phosphor 3 Atome Oxyd entsprechen, entweder 2 Atome Basis und 1 Atom Wasser, oder 1 Atom Basis und 2 Atome Wasser. Diefs ist ein Factum, dessen Ursache wir natürlicher Weise nicht mit Sicherheit erkennen können; aber wenn wir darüber nachdenken, so zeigt es sich, daß der Phosphor, gleichwie der Stickstoff, eine große Neigung hat, sich mit 3 Aequivalenten von elektropositiveren Körpern, z. B. von Wasserstoff und Metallen, zu vereinigen, und es ist möglich, daß diese überwiegende Neigung sich in der Anzahl von Wasseratomen ausdrückt, welche von den neutralen Salzen seiner verschiedenen Säuren mit größerer Kraft zurückgehalten werden. Im Uebrigen glaube ich, daß die Existenz des unterphosphorigen Sulfids vollkommen das Daseyn der unterphosphorigen Säure bestätigt, und daß deren übereinstimmende Sättigungscapacität ein fernerer Beweis dafür ist

Phosphoriges Sulfid. Bekanntlich hat Serullas schon vor langer Zeit diese Verbindung auf die Weise dargestellt, daß er Phosphorsuperchloruret durch einen Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas zersetzte, wobei Chlorwasserstoffsäure gasförmig weggeht und das phosphorige Sulfid in Gestalt einer blafs gelben, nicht krystallisirten Masse zurückbleibt.

Dasselbe kann auch hervorgebracht werden, wenn man das rothe unterphosphorige Sulfid genau mit 2 Atomgewichten Schwefel vermischt und damit in einer kleinen Retorte mit lose zugekorktem Halse im Sandbade erhitzt. Im Vereinigungsaugenblicke entsteht eine höhere Temperatur, durch welche ein Theil der Masse mit Heftigkeit sublimirt wird. Wenn dieses stattgefunden hat, wird der Kork eingedrückt, die Flamme der Lampe erhöht, um stärkere Hitze zu geben. Es sublimirt sich sehr langsam, und es ist nöthig, daß das Sandbad am Boden zum Glühen kommt, und daß diese Hitze sehr lange fort dauert, wenn das Ganze sublimirt werden soll. Es bildet blafs citronengelbe Tropfen, die sich sehr lange nach dem völligen Erkalten weich erhalten, wie Sy. Ist nicht Alles sublimirt worden, so hat auch der nicht sublimirte eine weiche Beschaffenheit.

Man kann dasselbe auch dadurch erhalten, daß man ein Sulfo-subphosphit genau mit der richtigen Quantität Schwefel vermischt, welche zur Bildung des phosphorigen Sulfids erforderlich ist, und das Gemenge entweder in einer kleinen Retorte oder noch besser in dem vorhin beschriebenen Kugelapparate in einem langsamen Strom von Wasserstoffgas gelinde erhitzt. Da das Sulfo-subphosphit nur halb so viel Basis enthält, als der Phosphor nach der Verwandlung in phosphoriges Sulfid sässigen kann, so sublimirt sich die Hälfte von dem neu gebildeten Sulfid, während ein Sulfo-phosphit zurückbleibt. Vom Mangan-Sulfo-subphosphit sublimirt sich der ganze Gehalt an phosphorigem Sulfid, und zuletzt bleibt nur Schwefelmangan zurück, welches bei der Auf-

lösung in Salzsäure nur eine Spur von Schwefel ungelöst zurückläßt.

Das auf diese Weise erhaltene phosphorige Sulfid ist gelblich und durchsichtig, so lange es noch weich ist, wird aber hernach undurchsichtig und gelblich weifs. Es ist geruch- und geschmacklos, und raucht nicht in der Luft. Es schmilzt leicht und entzündet sich dann, brennt mit einer Phosphorflamme und dickem Rauch. In feuchter Luft wird es allmählig feucht und weich, röthet dann Lackmuspapier sehr stark, und auf die Zunge gelegt schmeckt es anfänglich hepatisch und hintennach bitter, was lange anhält, und diefs findet sowohl bei dem sublimirten, als auch bei dem nicht sublimirten Sulfid statt. Es löst sich sehr leicht und mit gelber Farbe in kaustischem Alkali auf, selbst in Ammoniak, wenn dieses nicht sehr verdünnt ist, so wie auch in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Alkali, ohne äussere Wärme. Bei dieser letzteren Lösung wirkt die Hälfte des Alkali's auf das phosphorige Sulfid ein, während sich die andere Hälfte in Bicarbonat verwandelt. Aus diesen Auflösungen wird das phosphorige Sulfid durch Säuren niedergeschlagen, wobei es aus einer sehr verdünnten Lösung so blafsgelb abgeschieden wird, dafs es fast weifs aussieht. Es ist so leicht und flockig, dafs es erst nach 24 Stunden zu Boden sinkt. Es hat dann eine gelbe Farbe angenommen und wird beim Waschen und Trocknen citronengelb.

Das Erhitzungsphänomen, welches bei der Vereinigung des unterphosphorigen Sulfids mit Schwefel stattfindet, scheint eine wesentliche Bedingung zu seyn, wenn das phosphorige Sulfid entstehen soll; denn wenn die rothe Modification des unterphosphorigen Sulfids in Pulverform mit der Quantität von Schwefel wohl vermischt wird, die zur Verwandlung desselben in phosphoriges Sulfid nöthig ist, und man dann das Gemenge mit kaustischem Ammoniak oder mit kaustischem Kali behandelt, so entsteht kein Sulphosphit, sondern nur dieselbe Lösung, welche

von dem rothen unterphosphorigen Sulfid ohne Schwefel erhalten wird. Wird flüssiges unterphosphoriges Sulfid, welches sich häufig trübe erhalten will, einige Augenblicke mit kaustischem Ammoniak geschüttelt, so wird es klar und das Ammoniak färbt sich gelb. Wird es dann sogleich wieder abgegossen und mit Salzsäure übersättigt, so fällt phosphoriges Sulfid nieder. Wird es aber mit dem unterphosphorigen Sulfid in Berührung gelassen, so verliert die Lösung ihre Farbe und das unterphosphorige Sulfid wird trüber, als es vorher war. — Uebergießt man es mit einem Gemenge von Alkohol und Ammoniak, so wird es noch trüber und nach 24 Stunden ist es fast milchweiß geworden, während sich ein weißes Salz in feinen Krystallschuppen daraus abgesetzt hat. Dieses Salz ist ein Ammoniaksalz von einer der Säuren des Phosphors. Die Ammoniakflüssigkeit giebt nun keinen Niederschlag mehr, wenn sie mit Salzsäure übersättigt wird. Concentrirtes kaustisches Ammoniak färbt sich nicht mit dem fast weißen Phosphorliquidum. Hier ist also eine andere Modification eingetreten, welche ich jedoch nicht genauer untersucht habe. Ist wohl der Phosphor darin in den weißen undurchsichtigen allotropischen Zustand übergegangen? Ich habe keine Methode ausdenken können, um mir auf diese Frage eine Antwort zu verschaffen.

Das mit dem Supersulfuretum zusammengesmolzene unterphosphorige Sulfid erleidet, wenn man es in der Kälte mit kaustischem Kali oder mit kaustischem Ammoniak behandelt, wenig Einwirkung, und es verliert bei $+ 50^{\circ}$ unaufhörlich Schwefel, ohne daß phosphoriges Sulfid oder Phosphorsulfid gebildet wird, wie ich im Vorhergehenden gezeigt habe. Dies bestätigt noch weiter, daß Phosphor und Schwefel das phosphorige Sulfid und das Phosphorsulfid nur in einer Temperatur hervorbringen, bei welcher durch die Vereinigung derselben eine Wärme-Entwicklung stattfindet.

Sulfophosphite. Ich habe bei der Bereitung des phospho-

rigen Sulfids die Methode angeführt, nach welcher diese erhalten werden, nämlich wenn Sulfo-subphosphite nach dem Zusammenreiben mit der Portion Schwefel, welche zur Verwandlung des in dem Salze enthaltenen unterphosphorigen Sulfids in phosphoriges Sulfid erforderlich ist, erhitzt werden. Die Bereitungsmethode selbst dient da anstatt der Analyse. Aber ich habe von Anfang an das reine und andere von diesen Salzen auf einem anderen Wege erhalten. ohne dafs mir die Natur des erhaltenen Produkts schon bekannt seyn konnte, und werde daher deren Analysen anführen.

Kupfer-Sulfophosphit mit dem geringsten Schwefelgehalt. Ich fällte eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in kautischem Ammoniak mit einer Lösung von Natronhepar. Es entstand ein brauner Niederschlag, der das Bisulfuret des Kupfers = Cu S_2 ist. Derselbe wurde gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet. Dann wurde er auf die im Vorhergehenden beschriebene Weise mit unterphosphorigem Sulfid behandelt, mit welchem er sich unter sehr starker Wärme-Entwicklung vereinigte. Der Ueberschufs an unterphosphorigem Sulfid wurde in einem Strom von Wasserstoffgas bei der möglichst geringsten Hitze abdestillirt. Die erhaltene Verbindung war dunkelgelb und wurde nach der oben angegebenen Methode analysirt. Sie gab:

	gefunden.	Atome.	berechnet.
Kupfer	51,537	— 4 —	53,098
Schwefel	35,174	— 5 —	33,742
Phosphor	13,090	— 2 —	13,162
	<hr/>		
	99,801.		

Dieses Atomgewicht entspricht der Formel $2 \text{Cu}_2 \text{S}, \text{P}_2 \text{S}_3$. Der Ueberschufs an Schwefel und ein entsprechend geringerer Gehalt an Kupfer rühren von einer geringen Einnengung von Kupfersulfophosphat her.

Diese Verbindung besitzt folgende Eigenschaften: Sie hat

eine dunkelgelbe Farbe, ist pulverförmig, läßt sich in offener Luft entzünden, brennt mit schwacher Phosphorflamme und Rauch, und läßt eine Masse zurück, welche glüht und nach schwefeliger Säure riecht. Bei der trocknen Destillation, erhitzt bis zum anfangenden Glühen, liefert sie Schwefel und läßt ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches dunkler ist wie das, was bei der trocknen Destillation von Kupfersulfosubphosphit mit dem größten Schwefelgehalt zurückbleibt. Dieser Rückstand ist ein Sulfosubphosphit, aber natürlicher Weise ein basisches Salz = $2 \text{Cu}_2 \text{S}, \text{P}_2 \text{S}$.

Silbersulfophosphit. Ehe ich noch die Gefahr kennen gelernt hatte, welche bei der Vereinigung des Schwefels mit Phosphor in höherer Temperatur stattfindet, wurde folgender Versuch angestellt, den ich, ungeachtet er glücklich ablief, doch nicht wiederholen möchte. Ich wog fein vertheiltes Silber in den gewöhnlichen Apparat ein, brachte Phosphor hinzu und erhitzte es damit in Wasserstoffgas, in der Vermuthung, dafs zuerst vielleicht Phosphorsilber gebildet werden könnte. Da aber dies nicht geschah, so liefs ich den Apparat erkalten, fügte dann 4 Atomgewichte Schwefel hinzu und erhitzte aufs Neue in dem Strom von Wasserstoffgas. Die Vereinigung geschah mit äusserster Heftigkeit, so dafs der grösste Theil des Phosphors in die zweite Kugel getrieben wurde. Darauf wurde der Rest des Phosphors in dem Wasserstoffgasstrom bei einer sehr gelinden Hitze abdestillirt, und als der obere Theil der Kugel frei von sichtbaren Tropfen war, wurde sie in dem Wasserstoffgase erkalten gelassen.

Die erhaltene Masse war zu einem grauen Klumpen zusammengebacken, der nach dem Zerschlagen der Kugel herausgenommen wurde. Er liefs sich sehr leicht zu einem Pulver zerreiben, welches hellgelb war. In dem Pulver zeigte sich hier und da ein Silberfitter. Es wurde durch Verbrennung mit chloresaurem Kali und kohlen-saurem Natron analysirt und gab:

	gefunden.	Atome.	berechnet.
Silber	66,300	— 2 —	65,911
Schwefel	25,476	— 5 —	24,524
Phosphor	8,238	— 2 —	9,565,
	<hr/>		
	100,014		

= 2 Ag₂ S, P₂ S₃, mit derselben Abweichung in dem Schwefelgehalte, wie bei dem vorhergehenden, abhängig von der Bildung einer kleinen Menge von Sulfophosphat.

Diese beiden Versuche weisen, im Zusammenhang mit der Synthesis der Sulfophosphite mit 2 Atomgewichten Schwefel zu 1 Atomgewicht Sulfosubphosphit, wobei die Hälfte des phosphorigen Sulfids sublimirt wird, hinreichend aus, dafs diese Salze aus 1 Atom phosphorigem Sulfid mit 2 Atomen Schwefelbasis bestehen, und dafs also das phosphorige Sulfid in diesem Falle die phosphorige Säure nachahmt.

Das Silbersulfophosphit ist blafsgelb, leicht zu Pulver zu zerreiben, abfärbend, und wird sehr leicht durch Salpetersäure zersetzt, die es ohne besondere Abscheidung von Schwefel auflöst. Bei der trocknen Destillation gibt es im anfangenden Glühen Schwefel, und läfst ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches 2 Ag₂ S, P₂ S ist.

Eisensulfophosphit. Ich behandelte feines Pulver von einem reinen natürlichen Schwefelkies mit flüssigem unterphosphorigen Sulfid auf die gewöhnliche Weise. Die Vereinigung geschah mit besonderer Heftigkeit, und nach der Abdestillation des unterphosphorigen Sulfids blieb ein Klumpen zurück, der aufsen roth erschien, was aber nur von einem dünnen Ueberzug von P₄ S + P₂ S herrührte, und im Innern dunkelgelb, etwas körnig und schwach metallisch glänzend war. Er wurde auf ähnliche Weise, wie die Kupfersalze, analysirt und gab:

	Procente.	Atome.	berechnet.
Eisen	33,897	— 2 —	32,738
Schwefel	47,981	— 5 —	48,438
Phosphor	18,122	— 2 —	18,824,

= $2 \text{ FeS}, \text{ P}_2 \text{ S}_3$, mit den Abweichungen, die durch die Bereitungsmethode veranlaßt werden.

Das Eisensulfophosphit löst sich nicht in Salzsäure auf, auch nicht beim Kochen, aber in feuchter Luft wird es langsam zersetzt, und es riecht dann schwach nach Schwefelwasserstoff. Bei der trocknen Destillation, liefert es einen schwarzbraunen Rückstand von $2 \text{ FeS}, \text{ P}_2 \text{ S}_3$, welcher von Salzsäure auch nicht und von Königswasser erst beim Kochen angegriffen wird.

Quecksilbersulfophosphit wird erhalten, wenn man das Sulfosubphosphit im Sandbade in einer kleinen Retorte mit verkorktem Halse erhitzt, wobei die Hitze nicht höher steigen darf, als ungefähr bis zur Siedhitze des Schwefels, was leicht durch ein enges Proberohr controlirt werden kann, in welches man ein wenig Schwefel gelegt hat, und welches neben der Retorte in das Sandbad eingeschoben wird. Dabei sublimirt sich eine schwarze Masse, welche größtentheils eine Ansammlung von Quecksilberkugeln ist, und in der Retorte bleibt eine weißliche, sich etwas ins Gelbe ziehende Masse zurück, welche das Quecksilbersulfophosphit ist. Ich habe es nicht analysirt, aber die Eigenschaft, daß es bei der Temperatur, die zu seiner Verflüchtigung erforderlich ist, in zwei sich sublimirende Salze getheilt wird, nämlich in basisches Quecksilbersulfosubphosphit und in basisches Quecksilbersulfophosphat, wie ich bei der Beschreibung des letztern zeigen werde, weist hinreichend die Natur seiner Zusammensetzung aus.

Alkali-Sulfophosphite. Im Vorhergehenden habe ich der Versuche mit kohlen saurem Natron und unterphosphorigem Sulfid erwähnt, durch welche die Verbindungen der rothen Schwefelphosphore gebildet wurden. Diese Versuche geben je nach der Temperatur, worin sie angestellt werden, sehr ungleiche Resultate.

Ist die dabei angewandte Temperatur so niedrig, daß die Masse nicht roth, sondern nur gelb wird, und unterhält man diese

Temperatur, bis dieselbe bis an der Oberfläche gelb geworden ist, ohne dafs sie sich auf dem Boden geröthet hat, und läfst man sie dann erkalten, so ist die Hälfte von dem Carbonat in Bicarbonat verwandelt, und die andere Hälfte hat auf das unterphosphorige Sulfid eingewirkt. Für diesen Zweck ist es nützlich, dafs das Salz nicht frisch geglüht worden war, sondern ein wenig Feuchtigkeit enthält, die in dem Bicarbonate zurückbleibt. Giefst man dann Wasser auf die Masse, so riecht sie einen Augenblick nach Phosphorwasserstoff. Man erhält eine gelbe Auflösung und es bleibt eine reichliche Menge von einem weifsgelben Pulver ungelöst zurück. Wird diese Auflösung dann sogleich filtrirt und mit Salzsäure übersättigt, so entwickeln sich Kohlensäuregas und Schwefelwasserstoffgas, und man erhält einen nicht sehr bedeutenden Niederschlag, welcher phosphoriges Sulfid ist. Aus dem Ungelösten zieht kaustisches Ammoniak noch eine Portion phosphoriges Sulfid, und läfst ein Gemenge von unterphosphorigem Sulfid in beiden isomerischen Modificationen zurück, auf welches neues Ammoniak wenig einwirkt. Die Lösung schmeckt vor der Uebersättigung mit Salzsäure scharf alkalisch und wenig hepatisch. Es sieht demnach aus, als scheide die Kohlensäure im Bicarbonate bei dem Hinzukommen von Wasser einen Theil des phosphorigen Sulfids ab.

Läfst man dagegen die Hitze so hoch steigen, dafs die Masse durch und durch roth wird, und unterhält man sie so lange, bis alles unterphosphorige Sulfid in der flüssigen Modification davon abgedunstet ist, so mufs man die Masse befeuchten, ehe man sie in die Luft bringt, weil sie darin sonst Feuer fängt. Die Lösung in Wasser wird dann ölbraun und giebt bei der Uebersättigung mit Salzsäure eine viel reichlichere Menge von phosphorigem Sulfid; aber dasselbe ist dunkler gefärbt und giebt nach dem Trocknen eine braune Masse, die mit einem humusartigen Körper gemengt ist. Die Masse stöfst in dem Augenblicke, wo sie angefeuchtet wird, immer den Geruch nach

Phosphorwasserstoff aus. Die Masse, welche nach dem Auswaschen des Salzes übrig bleibt, ist schön mennigroth, und sie ist nach der Analyse, welche ich davon gemacht habe, ein Gemenge von $P_4S + P_2S$ mit P_2S welches bei verschiedenen Operationen ungleich tief roth und ungleich gemengt erhalten wird. Wenn man bei dem Abtreiben des flüssigen unterphosphorigen Sulfids, was in geringer Hitze sehr langsam stattfindet und eine Zeit von mehreren Stunden erfordert, die Erhitzung zu hoch treibt, so sieht man die vorher schön rothe Farbe weniger rein werden und ins Bräunliche übergehen. Kommt dann nach beendigter Operation Wasser auf die Masse, so wird sie dunkel und giebt eine schwarzbraune Flüssigkeit, die, wenn man sie auf ein Filtrum gießt, das Papier durch und durch schwarz färbt, und das, was durchgeht, ist nach ungleich angewandter Hitze dunkel ölbrown bis beinahe schwarz und in dünner Schicht weinroth. Salzsäure bewirkt darin einen Niederschlag, der auf einem Filtrum gesammelt schwarzbraun ist und den humusartigen sauren Körpern ähnelt, welche bei der Zerstörung vieler organischer Körper erhalten werden. Sonderbar genug fand dies bei meinen Versuchen in einer Temperatur statt, welche um so viel niedriger gewesen war, je vollkommener das kohlen saure Natron beim Beginn der Operation von Feuchtigkeit befreit worden war.

Die mit Säure gefällte und filtrirte Flüssigkeit ist gelbbraun, und es scheidet sich noch mehr von dem humusähnlichen Körper ab, wenn man Salniak darin auflöst. Dieser Körper ist heller braun.

Wird der schwarze Niederschlag auf dem Filtrum gewaschen und dann noch feucht mit kaustischem Ammoniak behandelt, so geht eine braungelbe Flüssigkeit durch, und auf dem Filtrum bleibt ein russchwarzer Körper zurück, der mit Ammoniak ausgewaschen werden kann. Wird die Ammoniak-Lösung im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, so bleibt eine in

Wasser nicht lösliche Masse zurück, welche Ammoniak enthält, und welche in ihrem Ansehen und in ihrem übrigen Verhalten dem zweifach huminsauren Ammoniak ähnlich ist. In Ammoniak löst sie sich leicht wieder auf, wobei sie ein wenig von dem folgenden Körper zurückläßt, welcher durch das Eintrocknen darin unlöslich geworden ist.

Der schwarze in Ammoniak unlösliche Körper löst sich in kaustischem Kali mit so tief weinrother Farbe auf, daß die Lösung nur durchscheinend wird, und er wird daraus durch Essigsäure wieder in schwarzen Flocken gefällt, die im Durchsehen röthlich erscheinen. Nach dem Trocknen ist er schwarz und undurchsichtig. Ich habe diese Körper nicht in hinreichender Menge hervorgebracht, um sie einer genaueren chemischen Untersuchung unterwerfen zu können. Beide röthen Lackmuspapier. Der erstere enthält phosphoriges Sulfid mechanisch eingemengt; aber der letztere enthält auch Schwefel und Phosphor. Er wird äußerst schwierig durch Königswasser zersetzt, so daß er lange Zeit damit gekocht werden kann, ohne daß davon mehr als nur ein geringer Theil aufgelöst wird, und in dieser Lösung ist sowohl Schwefelsäure als auch Phosphorsäure enthalten.

Wird bei dem vorhin angeführten Versuche die Hitze bis zum Glühen gesteigert, so verschwindet die rothe Farbe, es destillirt flüssiger Schwefelphosphor über und zurück bleibt eine schwarze Masse, die sich nicht mehr entzündet, wenn sie in die Luft gebracht wird. Wasser zieht daraus Natronhepar und phosphorsaures Natron, und läßt eine schwarze Masse zurück, aus welcher das Waschwasser eine geringe Portion von dem zuletzt angeführten schwarzen Körper auszieht, der mit Alkali verbunden ist. Der schwarze Körper sieht nach dem Trocknen wie Kohle aus. Vor dem Löthrohre erhitzt brennt er einige Augenblicke mit schwacher Phosphorflamme, und schmilzt zuletzt zu einer klaren Perle, welche beim Erkalten klar bleibt

und sich sehr leicht als das gewöhnliche Löthrohr-Reagens, nämlich als saures phosphorsaures Natron zu erkennen giebt. Es war also klar, daß die kohlige Masse eine Einmischung von sogenanntem metaphosphorsauren Natron enthielt, welches sich nicht sogleich in kaltem Wasser auflöst. Ich kochte daher die schwarze Masse mit Wasser, dem von Zeit zu Zeit Ammoniak zugesetzt wurde, wodurch es sich allmählig auflöste, unter Zurücklassung eines leichten schwarzen Pulvers, welches auf einem Filtrum ausgewaschen und dann getrocknet wurde. Darauf wurde es in einem Strom von Sauerstoffgas gebrannt und dieses in Kalkwasser geleitet. Die Verbrennung war nicht sehr lebhaft und liefs ein geringes schwarzes Skelett von Kohle zurück, die in einem geringen Rückhalt von saurem phosphorsaurem Natron und ein wenig Phosphorsäure eingeschlossen war, die sich leichter als das Salz in Wasser auflöste. Kalkwasser fällt reichlich kohlen sauren Kalk, aber wurde während der Operation gelbbraun, im Ansehen so, als hätte sich die schwarze Masse mit dem Gase verflüchtigt und in dem Kalkwasser aufgelöst. Nach einigen Stunden war das Kalkwasser wieder farblos geworden, und hatte körnigen kohlen sauren Kalk abgesetzt. Nach dem Abgiefsen des Klaren löste sich derselbe mit Brausen in Salzsäure; die Lösung wurde zur Austreibung der Kohlensäure gekocht, dann mit kaustischem Ammoniak gesättigt, wodurch sich ein wenig phosphorsaurer Kalk in Gestalt der gewöhnlichen Knochenerde ausschied.

Die Erklärung hiervon scheint die zu seyn, daß der Schwefelphosphor in einer gewissen nicht sehr hohen Temperatur auf das dann noch unzersetzte kohlen saure Natron auf die Weise einwirkt, daß die Kohlensäure reducirt wird, und, außer Schwefelnatrium im Maximum, zweifach phosphorsaures Natron entsteht, welches, wenn kein Wasser vorhanden ist, in sogenanntes metaphosphorsaures Natron übergeht. Der Kohlenstoff vereinigt sich dagegen mit einer Portion Phosphor, die, wenn die Hitze

nicht hoch gestiegen war, viel beträgt, und bei ihrer Einwirkung auf das Lösungswasser eine Säure des Phosphors hervorbringt, während der Kohlenstoff Wasserstoff und Wasser aufnimmt, um sich in einen humusartigen sauren Körper zu verwandeln, der ein wenig Schwefelnatrium zersetzt und sich in der Flüssigkeit auflöst. War die Hitze noch höher gestiegen, so enthält der Kohlenstoff noch weniger Phosphor, und die Verbindung, welche dann entsteht, ist folglich viel reicher an Kohlenstoff. Es ist sehr leicht zu erreichen, daß man nur die erstere erhält, und in einer etwas höheren Temperatur ist es leicht, hauptsächlich nur die Dunkelste von den hier beschriebenen in Alkali löslichen Verbindungen zu erhalten.

Phosphorsulfid. Dieser bisher unbekannte Körper entsteht nicht unmittelbar aus Phosphor und Schwefel in einer Temperatur unter $+ 100^{\circ}$. Wir haben gesehen, daß dann der Phosphor mit mehr Schwefel, als zur Bildung von unterphosphorigem Sulfid erforderlich ist, ein krystallisirtes Supersulfuretum giebt. Werden sie dagegen in einer etwas höheren Temperatur vereinigt, so geschieht dies mit einem Feuer-Phänomen, welches vielleicht nicht so intensiv ist, als wenn 1 Äquivalent Phosphor sich mit 5 Atomen Sauerstoff verbindet, welches aber, wenn beide im Vereinigungs-Augenblicke zusammengeschmolzen sind, eine höchst gewaltsame Explosion bewirkt, die nicht bloß wegen der Zersprengung der Gefäße gefährlich ist, sondern auch wegen der Masse von Feuer, welches umhergeschleudert wird, wodurch also der Experimentator sowohl Verletzungen als auch Brandschäden riskirt. Ich bin zwei solchen Explosionen ohne besonderen Schaden entgangen, und deshalb um so glücklicher dabei gewesen, weil ich bei keiner derselben die Gefahr ahnete, und also keine Vorkehrungen getroffen hatte, um mich dagegen sicher zu stellen.

Ich legte in eine kleine, zufälligerweise aus einem sehr dicken und weiten Glasrohr vor der Lampe geblasene Retorte

Phosphor und Schwefel in dem Verhältnisse von 1 Aequivalent des ersteren und 5 Atomen des letzteren, setzte dieselbe mittelst eines Kautschuckrohrs mit einer Röhrenleitung von der Luftpumpe in Verbindung und pumpte die Luft aus bis auf einen Rückstand von $\frac{1}{2}$ Zoll Druck. Der Apparat hielt vollkommen dicht. Jetzt hielt ich eine einfache Spirituslampe unter die Kugel. Der Phosphor und Schwefel, welche in Stücken hineingelegt waren, fingen an sich zu vereinigen, wobei sich ein blasser Schein über dem geschmolzenen Theil ausbreitete. Die Flamme der Lampe war wenig bedeutend und mitunter entfernt, um nicht die Masse zu rasch zu erhitzen. Jetzt wurde sie wieder darunter gesetzt, und einige Augenblicke darauf durchfuhr den Apparat ein blendender Blitz mit einem Knall, wie ein Pistolenschuss, es fuhr eine Feuersäule heraus, die anfänglich nach oben stieg aber dann niedersank und rasch ausbrannte. Zu meinem Glücke hielt die dicke Retorte, das Kautschuckrohr öffnete sich und gab der Masse einen Ausgang. — Mein Erstaunen über dieses Phänomen, dessen Natur ich da noch nicht verstand, war groß, weil ich es aus dem Grunde nicht erwartete, daß ich bei einer Temperatur unter $+ 100^{\circ}$ viele Male Phosphor und Schwefel zusammengeschmolzen hatte, ohne dabei ein Mal den geringsten Schein von Gefahr zu beobachten, besonders da ich mir die ältere Meinung über die Ursache der beobachteten Explosionen eingepägt hatte, daß sie von Feuchtigkeit herrührten, die augenblicklich zersetzt werde.

Der Retortenhals und die Röhrenleitung bis an den Hahn zur Luftpumpe waren nachher im Innern mit einer dünnen, blaugelben, durchsichtigen Haut überzogen, gebildet von dem Produkt dieser gewaltsamen Vereinigung. Sie war Phosphorsulfid und liefs sich von einer Stelle zur anderen sublimiren, wenn die Luft dabei abgehalten wurde. In offener Luft brannte sie mit schwacher weißer Flamme und starkem weissen Rauche, und nach ein paar Tagen, die das Rohr offen gelegen hatte, wurde

sie undurchsichtig; sie konnte dann mit Wasser abgespült werden, und war dem größten Theil nach in Phosphorsäure und in abgeschiedenen Schwefel verwandelt worden.

Ich stellte mir nun vor, dafs wenn der Phosphor vorher mit einer Portion Schwefel verbunden worden sey, und man ihn dann in gelinder Hitze auf ein Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel in richtig abgewogenen Verhältnissen wirken lasse, das Phosphorsulfid ohne ein solches gewaltsames Feuerphänomen gebildet werde, und dafs es ausserdem mit dem Schwefelnatrium verbunden bleibe. Ich mengte daher 8 Grammen frisch geglüheten kohlensauren Natrons mit eben so viel reinem Schwefel, und legte das Gemenge in eine kleine starke Retorte, übergofs sie darin mit 10 Grammen flüssigem unterphosphorigen Sulfid, legte dann die Retorte in eine Sandkapelle, gemacht aus einem alten schadhaften Platintiegel, und erhitzte dann sehr vorsichtig über einer Spirituslampe mit cylindrischem Docht. Es verging lange Zeit ohne eine sichtbare Wirkung. Ich mufs hinzufügen, dafs das unterphosphorige Sulfid nicht durch Zusammenschmelzen unter Wasser bereitet worden war, und dafs es also wasserfrei war. In einem Augenblick explodirte dann der Apparat mit Gewalt. Der Knall raubte mir mehrere Minuten lang das Gehör. Ich war jedoch nur unbedeutend getroffen worden, aber meine Brille war, als ich wieder zur Besinnung gekommen war, undurchsichtig und mit einem Theil von der Salzmasse bedeckt, die mir dann zu ihrer Untersuchung Gelegenheit gab. Von der Retorte und ihrem Halse fanden sich keine Glasscherben, nur einige Splitter von dem Boden waren in dem Tiegel zurückgeblieben. Der Boden des Tiegels war aufgebrochen und der Tiegel selbst dreikantig geworden in Folge der Einklemmung in den Triangel, auf dem er geruht hatte. Auf den Glasstückchen in dem Tiegel befand sich keine Spur von der Masse. Das, was dann von der Brille abgespült wurde, enthielt Natronhepar, phosphorsaures Natron, und liefs

dieselbe phosphorhaltige Kohle ungelöst zurück, welche ich im Vorhergehenden beschrieben habe.

Ich versuchte nun mit Kohle reducirtes Schwefelkalium (erhalten durch Glühen des schwefelsauren Kali's mit Kohlenpulver) aufzulösen, und eine concentrirte Lösung davon mit Schwefelphosphor zu behandeln, der in dem Verhältnifs von $P_2 + 5 S$ zusammengeschmolzen war und ein krystallisirtes Magma von Supersulfuret und unterphosphorigem Sulfid bildete. In der Kälte wurde dasselbe sehr schwierig angegriffen, so dafs noch nach 24 Stunden das Volum des Unaufgelösten wenig vermindert zu seyn schien. Ich brachte sie dann in gelinde Wärme, und als die Temperatur auf $+ 40^\circ$ gestiegen war, schüttelte ich sie eine Weile, wo dann sehr rasche Auflösung erfolgte unter Absetzung von feinen Salzkristallen, und als nur noch eine sehr kleine Probe von dem unterphosphorigen Sulfid übrig war, stellte ich sie wieder in die Wärme, welche dann bis auf ungefähr $+ 47^\circ$ gestiegen war. Zu meiner Verwunderung hatte sich nach $\frac{1}{4}$ Stunde wieder ein flüssiger Körper abgesetzt, der beim Erkalten erstarrte und schwefelfreier Phosphor war. Aus der abgegossenen Lösung fielen Säuren Schwefel, der nur eine sehr geringe Spur von Phosphor enthielt. Welche Phosphorverbindung auch in dem Aufgelösten enthalten gewesen ist, so zeigt das Resultat, dafs das überschüssige Schwefelkalium sich auf deren Kosten in ein Multisulfuretum verwandelt und den Phosphor zwischen $+ 40^\circ$ und $+ 47^\circ$ ausgefällt hat. Wiewohl es sich also zeigt, dafs auf diese Weise unter $+ 40^\circ$ ein Schwefelsalz des Phosphors mit Schwefelkalium erhalten werden kann, so wiederholte ich den Versuch doch nicht aus dem Grunde, weil das Schwefelkalium, welches auf diese Weise erhalten wird, immer mehr oder weniger durch ein Bisulfuretum verunreinigt ist, und also der Schwefelungsgrad des Phosphors in der Lösung mit keiner Sicherheit ausgemittelt werden kann.

Ich versuchte jetzt Serullas's Bereitungsverfahren des phos-

phorigen Sulfids und liefs wasserfreies Schwefelwasserstoffgas über Phosphorsuperchlorid streichen. Dabei entwickelte sich Salzsäuregas, und das Superchlorid welches die Innenseite des Gefäßes als ein krystallisirter Ueberzug bedeckte, schmolz allmählig zu einem farblosen Liquidum, von dem sich ein großer Theil mit dem Salzsäuregase verflüchtigte, so dafs dieses angezündet werden konnte und mit weißgelber Flamme und dickem Rauch brannte. Phosphorsulfid wurde nicht abgeschieden. Was dieses Liquidum eigentlich ist, habe ich nicht Gelegenheit gehabt, genauer zu untersuchen, da es mir außer dem Zwecke der Untersuchungen zu liegen schien, welche mich jetzt beschäftigten. Es ist übrigens vor mir von Serullas*) hervorgebracht worden, der es auch analysirt und aus $P_2 + 2 S + 6 Cl$ zusammengesetzt gefunden hat, was der Formel $P_2 Cl_2 + 2 S Cl$, entspricht. In Alkohol aufgelöst und mit der Lösung eines Kupfersalzes in Ammoniak vermischt, giebt es $2 N_2 H_4 O + P_4 O_6$ und $4 CuS, P_2 S_5$, welches mit brauner Farbe ausgefällt wird.

Darauf vermischte ich rothen Schwefelphosphor, so wie derselbe durch Erhitzen von kohlensaurem Natron mit einem Ueberschufs an unterphosphorigem Sulfid erhalten wird mit Schwefel in dem Verhältnisse, wie wenn der rothe Schwefelphosphor $P_2 S_5$ gewesen wäre, legte das Gemenge in eine kleine Retorte mit lose zugekorktem Halse, und erhitzte dieselbe im Sandbade über einer Spirituslampe. Hier fand dasselbe Phänomen von heftigerer Einwirkung im Anfange statt, wobei ein Theil der Masse auf einmal in den Hals hinauf verflüchtigt wurde, jedoch ohne größere Gewalt, so dafs der Versuch ohne alle Gefahr geschehen kann. Als die Sandkapelle am Boden glühete, liefs ich die Masse erkalten. Ich fand dann in dem Halse der Retorte sehr nahe an der Biegung desselben, eine blaß citronengelbe Masse, und in dem aufsteigenden Theil des Halses Krystalle welche jedoch

*) *Annal. de Chim. et de Phys.* XLII, 25.

nicht höher hinauf gingen, als der Sand reichte. Auf dem Boden der Retorte lag eine schwärzliche Masse, welche in der Oberfläche krystallinisch war. Dieselbe wurde in eine andere kleine Retorte gebracht und darin über der freien Flamme einer Spirituslampe sublimirt, wobei sie ein gelbes Liquidum gab, welches beim langsamen Erkalten eine bedeutend blässere Farbe annahm und durch und durch krystallisirte. Größere Tropfen, welche für sich blieben, füllten sich vor dem Erstarren mit Krystallen. Auf dem Boden blieb ein geringer Rückstand von einer schwarzen Masse. Bei der Untersuchung der Producte dieser Operation fand ich dafs die im Retortenhalse sublimirte gelbe Masse, welche nicht krystallisirt war, und welche einen vergleichungsweise kleinen Theil von der angewandten Masse ausmachte, phosphoriges Sulfid war, entstanden dadurch, dafs der angewandte rothe Phosphor ein wenig von der Verbindung $P_4S + P_2S$ enthalten hatte, und dafs also der Schwefel unzureichend gewesen war, mit Allem Phosphorsulfid zu bilden. Die krystallisirte blaßgelbe Substanz, welche die Hauptmasse ausmachte, war Phosphorsulfid, und der schwarze Rückstand Phosphorkohle, übrig geblieben in dem rothen Phosphor beim Ausziehen des Salzes mit Wasser.

Das Phosphorsulfid wird auch erhalten, wenn man Sulfo-subphosphte mit der Quantität Schwefel mengt, die gerade zur Verwandlung in Sulfophosphate erforderlich ist, und dann in einer nicht sauerstoffhaltigen Gasart gelinde erhitzt, wodurch sich die Hälfte des Phosphorsulfids sublimirt und die andere Hälfte mit der Schwefelbase in Verbindung bleibt. Von dem Mangansalz erhält man fast die ganze Quantität. Dadurch habe ich es, wenn die Hitze sehr gelinde war und der Versuch also sehr lange Zeit dauerte, in sehr regelmässigen, glänzenden Krystallen erhalten.

Das Phosphorsulfid hat eine blaßgelbe Farbe, fast so, wie das phosphorige Sulfid, aber verschieden von der des Schwefels. In krystallinisch erstarrtem Zustande ist es undurchsichtig. In

feinen Krystallen ist es durchsichtig und scheint dann fast farblos. Krystallinische Blätter sind streifig nach einer gewissen Richtung der Blätter. Es ist schwieriger schmelzbar wie Schwefel und hat einen viel höheren Siedepunkt, wie dieser. In geschmolzenem Zustande hat es dieselbe Farbe wie Schwefel über $+ 250^{\circ}$. Sein Gas ist gelb gefärbt, wie das des Schwefels. Gelinde erhitzt entzündet es sich und brennt mit einer weissen Flamme, die nicht stark leuchtet, welche aber einen dicken weissen Rauch giebt. In offener Luft wird es sauer und feucht, verliert bei der geringsten Berührung seinen Zusammenhang, und hat sich in eine von flüssiger Phosphorsäure durchtränkte Masse von Schwefel verwandelt.

Es löst sich in kaustischen Alkalien, auch in kaustischem Ammoniak, sehr leicht auf. Das krystallisirte löst sich nicht so schnell auf, wie das geschmolzene und rasch erkaltete, welches sich in kaustischem Ammoniak auflöst, wie ein zertheiliches Salz in Wasser. In Pulverform werden beide fast augenblicklich aufgelöst. Von kohlensaurem Natron oder Kali wird es langsam aufgelöst, ohne Entwicklung von Gas und unter Abscheidung von Schwefel in Flocken. Bei $+ 60^{\circ}$ bis $+ 70^{\circ}$ wird es vollkommen klar aufgelöst, unter Austreibung von Kohlensäuregas, welches ganz geruchlos ist. Beim Kochen entwickelt sich zugleich Schwefelwasserstoffgas, indem sich dann der Phosphor auf Kosten des Wassers oxydirt.

In diesen Lösungen geben Säuren einen Niederschlag von weisser Farbe wie Schwefel, aber er fällt nicht schwer zu Boden, wie gewöhnlich der Schwefel aus Hepar, sondern er bleibt lange Zeit in der Flüssigkeit suspendirt, und sammelt sich dann in weissen zusammenhängenden Flocken, die nicht gelb werden; wie das phosphorige Sulfid. Ausgewaschen enthält er kaum noch etwas Phosphor, wemgstens wenn der Versuch im Kleinen angestellt wird. Es sieht also aus, als wenn das Phosphorsulfid im Augenblicke seiner Abscheidung das Wasser zersetzt, weil

die Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas dabei sehr stark ist, wodurch dann Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff und Schwefel mit einer geringen Quantität oder keinem unzersetzten Phosphorsulfid abgeschieden wird.

Sulfo-Phosphate. Die Leichtigkeit, mit welcher das Phosphorsulfid auf nassem Wege zersetzt wird, erklärt die Schwierigkeiten, welche sich bei den vorhergehenden Versuchen in Rücksicht auf die Hervorbringung von Sulphophosphaten in Wasserlösungen herausgestellt haben. Löst man das Phosphorsulfid direkt in kautischem Alkali auf, so wird es zersetzt, man erhält eine tief gelbe Auflösung, welche kein Phosphorsulfid enthält, sondern Phosphorsäure. Die Proportionen zwischen Phosphor und Schwefel sind von der Beschaffenheit, daß man eine farblose Auflösung von z. B. $\text{KO}, \text{P}_2 \text{O}_5 + 5 \text{KS}$ erhalten muß; aber dies findet nicht statt, und man erhält in der Lösung ein Multisulfuretum von Kalium. Vielleicht wird in diesem Falle bei gewöhnlicher Lufttemperatur nicht die höchste Säure des Phosphors gebildet, so daß also ein Theil des Schwefels wie freier Schwefel wirkt, was man am besten daraus ersieht, daß sowohl phosphoriges Sulfid, als auch Phosphorsulfid von kaltem kohlensaurem Alkali unter Absetzung von Schwefel aufgelöst werden, was nicht möglich seyn könnte, wenn der Phosphor der Schwefelverbindung proportional oxydirt würde. Es ist also wahrscheinlich, daß unterphosphoriges Sulfid entsteht. Dies habe ich nicht untersucht. Wenn sich das Phosphorsulfid in der Wärme in kohlensaurem Alkali unter Entwicklung von Kohlensäuregas auflöst, so erhält man eine so blafgelbe Lösung, daß diese entweder $2 \text{KS}, \text{P}_2 \text{S}_5$ oder $2 \text{KO}, \text{P}_2 \text{O}_5 + 5 \text{KS}$, oder auch ein Gemenge von phosphorsaurem Alkali mit KS und mit $\text{KS}, \text{H}_2 \text{S}$ zu enthalten scheint; aber auch diese Lösung giebt mit Säuren den weißen leichten Niederschlag, und enthält also ebenfalls ein Multisulfuretum, in so fern sich der Phosphor in dem Phosphorsulfide nicht erst im Augenblicke der Fällung auf Kosten des

Wassers oxydirt, und Schwefelwasserstoff und gefällten Schwefel liefert. Das, was in diesen Fällen vorgeht, verdient der Gegenstand einer genaueren Untersuchung zu werden.

H. Rose *) hat auf trockenem Wege ein Gemenge von phosphorigem Sulfid und Kaliumsulfophosphat hervorgebracht, indem er trockenes Phosphorwasserstoffgas über $K_2 S_7$ (welches durch Glühen von schwefelsaurem Kali in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas erhalten wird) in höherer Temperatur leitete. Dabei entwickelte sich Schwefelwasserstoffgas bis eine weißse Masse Masse übrig blieb. Dazu bedurfte es 5 bis 6 Stunden lange fortgesetzter Glühhitze. Dieses farblose Salz löste sich in Wasser und entwickelte dabei Schwefelwasserstoffgas welches in der Wärme gasförmig wegging, und durch ein Barytsalz gab die Lösung einen Gehalt an phosphorsaurem Alkali zu erkennen. Dies zeigt also, daß das Kaliumsulfophosphat, wenn es auch so lange Bestand hat, als Wasser abwesend ist, doch nicht in aufgelöster Form existiren kann, weil sich dann der Phosphor auf Kosten des Wasser oxydirt.

Kupfer-Sulfophosphat. — Wird $2 Cu S P_2 S_7$ mit 4 Atomgewichten Schwefel vormischt und damit gelinde erhitzt, so verwandeln sie sich in $2 Cu S, P_2 S_7$; aber es ist schwierig, die Hitze dabei so zu reguliren, daß nur die neutrale Verbindung zurückbleibt. Es wird leicht mehr, als die Hälfte von dem Phosphorsulfid daraus ausgetrieben, so daß dann ein basisches Salz zurückbleibt. Diese Verbindung ist blaßgelb und behält diese Farbe, auch wenn davon so viel Phosphorsulfid weggegangen ist, daß sie aus $2 Cu S, P_2 S_7, 6 Cu S$ besteht. Eine solche gelbe Verbindung wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden ans

	gefunden.	Atome.	bererehnet.
Kupfer . . .	52,049	— 8 —	51,281
Schwefel . . .	40,683	— 13 —	42,364
Phosphor . . .	7,268	— 2 —	6,355.

*) Poggend. Annal, XXIV. 313.

Silbersulfophosphat wird auf ähnliche Weise aus AgS , P_2S erhalten. Die Hälfte von dem Sulfid verflüchtigt sich und das Salz schmilzt. Nach dem Erkalten ist die Masse pomeranzengelb, mit einem starken Stich in's Brandgelbe. auf dem Bruch nicht krystallinisch, und giebt ein schönes, tief gelbes Pulver. Bei der trockenen Destillation giebt sie Schwefel und 2AgS , P_2S .

Quecksilbersulfophosphat. Wird erhalten, wenn man HgS , P_2S in einem Destillationsgefäße zur Sublimation erhitzt, in einer höheren Temperatur, als erforderlich wird, wenn man das Sulfophosphit hervorzubringen beabsichtigt. Dadurch wird Quecksilber reducirt und verflüchtigt, welches sich weit in den Hals der Retorte hinein condensirt und ansetzt daher muß zu diesem Zwecke der Retortenhals dem Sandbade so nahe liegen, dafs er heifs erhalten wird. Nachher sublimirt sich das Sulfophosphat gänzlich in Gestalt einer durch und durch krystallisirten Masse, deren im Inneren des Retortenhalses hervorstehende Krystalle feine, durchsichtige, stark glänzende Nadeln bilden, die eine äußerst blafs gelbe Farbe besitzen. Das Salz giebt ein sehr blafs gelbes Pulver.

Wenn man bei der Bereitung dieses Salzes die Temperatur so niedrig erhält und so lange Zeit fortsetzt, dafs man das weisse oder sich wenig in's Gelbe ziehende Sulfophosphit erhält, dasselbe dann herausnimmt, von dem sublimirten Quecksilber befreit, und auf's Neue zur Sublimation erhitzt, so bekommt man zuerst Quecksilbersulfophosphat sublimirt, und zuletzt bleibt eine in der Hitze dunkle Masse zurück, die sich in einer stärkeren Hitze vollkommen sublimirt. Das Sublimat bildet schöne rothe glänzende Krystalle, die man für Zinnober halten könnte; aber sie haben eine hellere rothe Farbe und geben kein rothes, sondern ein brandgelbes Pulver. $2 (2 \text{HgS}, \text{P}_2\text{S}_3)$ theilen sich nämlich in diesem Falle in 2HgS , P_2S_3 und in 2HgS , P_2S , von denen das letztere am wenigsten flüchtig ist und bei der Sublimation nicht zersetzt wird.

Auch bei der rascheren Zersetzung des HgS , P_2S in der Wärme erhält man eine kleine Quantität von dem basischen Quecksilbersulfosubphosphit sublimirt, welches sich auf die zuletzt angesetzte Fläche von dem Sulfophosphat legt, aber die Menge desselben ist sehr unbedeutend.

Mit Schwefeleisen habe ich das Phosphorsulfid nicht verbinden können.

Alle diese Verbindungen werden mehr oder weniger langsam durch feuchte Luft zersetzt, in Folge der Oxydation des Phosphors, und werden die Gefäße, worin man sie aufbewahrt, geöffnet, so erkennt man gewöhnlich einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff, gebildet auf Kosten der Feuchtigkeit in der eingeschlossenen Luft. Die Gegenwart von Wasser trägt also immer, aufer der Luft, zu ihrer Zerstörung bei, wogegen sie nur in hermetisch verschlossenen Gefäßen geschützt werden können, wenn man sie für längere Zeit verwahren will. In offener Luft erhitzt, brennen sie mit deutlicher Phosphorflamme und Rauch von Phosphorsäure. In der Glühhitze destillirt lassen sie denselben Rückstand zurück, wie Sulfophosphite. Hierbei ist es sonderbar, daß Schwefelmangan, Schwefelzink und Schwefeleisen, ungeachtet sie elektropositiver sind wie die Schwefelverbindungen von Kupfer, Silber und Quecksilber, eine so geringe Verwandtschaft zu dem Phosphorsulfid haben, daß sie dasselbe in einer Temperatur wieder abgeben, worin sich die letzteren damit in Verbindung erhalten. Aber von dieser Beschaffenheit scheint das Verhalten derselben zu allen Sulfiden zu seyn.

Die Versuche, welche ich hier angeführt habe, legen also dar, daß der Phosphor mit dem Schwefel Verbindungen bildet, die seinen Verbindungen mit Sauerstoff proportional sind, daß aber die mit 3 und mit 5 Atomen Schwefel erst in einer höheren Temperatur hervorgebracht werden, wobei eine Entwicklung von Wärme durch die Vereinigung stattfindet, mit wenig

Worten, ein Verbrennungsphänomen, welches mit dem Phosphor in seinem gewöhnlichen allotropischen Zustande äußerst heftig ist, und eine gewaltsame Explosion veranlaßt, welches aber mit der rothen Modification desselben so gering ist, daß sie ohne Gefahr in lose verschlossenen Gefäßen vereinigt werden können, und endlich, daß die Schwefelverbindungen des Phosphors Schwefelbasen binden, ganz in denselben Verhältnissen, in welchen sich die Sauerstoffverbindungen des Phosphors mit Sauerstoffbasen vereinigen.

Wenn den Analysen, welche ich mitgetheilt habe, der höhere Grad von Uebereinstimmung mit den Formeln mangelt, welchen man zu erwarten gewohnt ist, so hat dies seinen Grund in der großen Schwierigkeit die Verbindungen constant zusammengesetzt darzustellen.

Ueber die Sauerstoffverbindungen des Chlors; von E. Millon.

Neuere historische Forschungen, wahre Entdeckungen, welche Hoefler über die dunkelsten Zeiten der Chemie publicirt hat, führen die ersten Kenntnisse, welche die Chemiker über das Chlor besaßen, bis auf Glauber zurück. In dem II. Bd. dieser merkwürdigen Geschichte drückt sich Hoefler folgendermaßen aus: »Glauber scheint die Existenz des Chlors zuerst geahnt zu haben, denn er sagt, daß er beim Destilliren von Salzgeist über »Metallkalke einen feuerfarbigen Geist erhielt, der alle Metalle »und fast alle Mineralien auflöse; er nennt ihn rectificirtes Salzöl »oder Geist: mit dem Product kann man, fügt er hinzu, schöne »Sachen machen, in der Medicin, in der Alchemie und in vielen »Künsten. Digerirt man es lange mit dephlegmirtem (concentrirtem) Weingeist, so beobachtet man an der Oberfläche der Flüssigkeit