

Uebermangansaurer Baryt Ba, 2 MnO_4

Wasserfreies schwefelsaures Natron Na, 2 SO_4

Wasserfreies selensaures Natron . . Na, 2 SeO_4

Schwefelsaures Silber Ag, 2 SO_4

Selensaures Silber Ag, 2 SeO_4

(Ag. bedeutet hier das doppelte Atomgewicht des Silbers.)

Ueber die Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff;

von *Le Verrier*.

Phosphoroxyd.

Das Phosphoroxyd erzeugt sich unter vielen Umständen, um es aber immer identisch in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften zu haben, ist es unerlässlich das Verfahren zu befolgen, welches ich beschreiben will.

In einem Ballon, der ohungefähr 1 Liter faßt und dessen Hals ein Decimeter Höhe und 2 Centimeter Weite hat, bringt man ein wenig Phosphorchlorür, dann, in Stücke von $\frac{1}{2}$ Decigramm Schwere zerschnittenen und mit Papier abgetrockneten, Phosphor in hinreichender Menge, um auf dem Boden des Ballons eine 2 Centimeter dicke Lage zu bilden. Man setzt alsdann soviel Phosphorchlorür zu, daß der Phosphor mit Flüssigkeit überdeckt ist, und überläßt den Ballon dem Zutritt der Luft. Acht bis zehn so zubereiteter Ballone sind nöthig, um zwei Grammen Oxyd zu erhalten.

Nach kürzerer oder längerer Zeit, oft schon in 24 Stunden, bemerkt man auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dicke weißse Kruste von phosphatischer Säure, und unter

dem Phosphor eine gelbe, an den Phosphor und den Boden des Ballons anhängende Materie. Diese letztere ist eine Verbindung von Phosphorsäure mit Phosphoroxyd. Ich will sie mit dem Namen *phosphorsaures Phosphoroxyd* bezeichnen.

24 Stunden nach dem Erscheinen der weifslichen Materie, scheint, im Allgemeinen, die Menge des phosphorsauren Oxyds ihr Maximum erreicht zu haben. Man mufs alsdann das Phosphorchlorür abgiefsen, um es zu einer neuen Operation zu benutzen, die Phosphorstücke, die unter sich und am Boden des Ballons adhären, ablösen, und sie nach und nach in kaltes Wasser fallen lassen. Man vermeidet so die beträchtliche Temperaturerhöhung welche bei einer zu raschen Auflösung der Phosphorsäure und des überschüssigen Phosphorchlorürs eintreten würde und was die Zersetzung des phosphorsauren Phosphoroxyps herbeiführte, wie man später sehen wird.

Das Wasser färbt sich durch die Auflösung des phosphorsauren Phosphoroxyps bald stark gelb und durch Abgiefsen und Filtriren, um den suspendirten Phosphor zu entfernen, erhält man eine gelbe, vollkommen klare Flüssigkeit.

Erhitzt man diese Flüssigkeit, so zersetzt sich bei 80° das phosphorsaure Phosphoroxyd in Phosphorsäure und in eine flockige, gelbe, sehr zertheilte Materie, die sich indessen bald am Boden ansammelt. Diese Materie ist das, fast in Wasser unlösliche, *Hydrat des Phosphoroxyps*. Es kann in kurzer Zeit mit heifsem Wasser ausgewaschen werden; um aber ein reines Product zu haben, darf man die Austrocknung nicht auf dem Filter bewerkstelligen; man mufs das noch feuchte Hydrat von dem Filter nehmen und es in einer Porcellanschale über Schwefelsäure in den leeren Raum bringen. Hier giebt das Oxyd nicht allein das anhängende, sondern auch das damit verbundene Wasser ab; das Hydrat zersetzt sich und es bleibt völlig reines Phosphoroxyd.

Trocknet man das wasserhaltige Oxyd langsam, so erhält man kleine rothe Körner, deren einige ein krystallinisches Ansehen haben. Man kann diese Körner leicht zerreiben und das Oxyd bildet dann ein sehr feines, schön zeisiggelbes Pulver. Dasselbe erreicht man, wenn man die Austrocknung des Hydrats über Schwefelsäure so rasch befördert, daß es erstarrt. Es läßt dann augenblicklich alles Hydratwasser fahren und wenn man das Eis alsdann schmelzen läßt, so erhält man anstatt des in den leeren Raum gebrachten, voluminösen, teigigen Hydrats eine große Menge Wasser, in welchem sich das wasserfreie Oxyd in Gestalt eines sehr zarten gelben Pulvers absetzt. Der größere Theil des Wassers kann mit einer Pipette weggenommen werden, besonders beim Erwärmen, und der Rest verschwindet bald im leeren Raume.

Löst man die so erhaltene Materie bei gelinder Wärme in schwacher Salpetersäure auf, so findet man in der Flüssigkeit kein Chlor, auch giebt sie, beim Verbrennen mit Kupferoxyd kein Wasser.

Um das Verhältniß des Phosphors zum Sauerstoff in diesem Oxyd zu bestimmen, muß man ein bekanntes Gewicht davon in schwacher Salpetersäure auflösen, die erzeugte Säure an ein bekanntes Gewicht reines Bleioxyd binden und es vollständig in Phosphorsäure umwandeln. Aus dem Gewicht dieser Säure berechnet man das Gewicht des Phosphors, der in der Verbindung enthalten war: letzterer von der angewandten Materie abgezogen giebt die entsprechende Sauerstoffmenge.

Nach diesem Verfahren fand ich, als Mittel mehrerer Analysen, wovon jede fast zum gleichen Resultat führte, das Phosphoroxyd zusammengesetzt aus 392,31 Theilen Phosphor und 50,26 Theilen Sauerstoff. Es wird also durch die Formel P_4O ausgedrückt; man sieht, daß es die Hälfte Sauerstoff weniger enthält, als die unterphosphorige Säure.

Das auf angegebene Weise bereitete Phosphoroxyd ist

pulverig, von zeisiggelber Farbe; es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, und schwerer als Wasser. In dem Augenblick, wo man es aus dem leeren Raum nimmt, hat es weder Geruch noch Geschmack, und es läßt sich in diesem Zustand in trockner Luft und Sauerstoffgas sehr gut aufbewahren. Sind diese Gase aber feucht, so zieht es das Wasser daraus an, und säuert sich langsam unter Entwicklung eines schwachen Geruchs nach Phosphorwasserstoff. In keinem Falle leuchtet es im Dunkeln.

Erhitzt man es mehrere Stunden lang, bei Ausschluss der Luft auf ohngefähr 300° , so erleidet es keine Zersetzung, nimmt aber eine ziemlich lebhaft rothe Farbe an. Etwas über dem Siedepunct des Quecksilbers zersetzt es sich rasch, Phosphor destillirt über und es bleibt vollkommen weiße Phosphorsäure zurück. An der Luft erhitzt hält es eine sehr hohe Temperatur aus, und entzündet sich erst im Augenblicke wo sich Phosphor entbindet.

Chlor verwandelt es in Phosphorsäure und Phosphorchlorür. Salzsäuregas ist ohne Wirkung darauf, ebenso die reine wässrige Säure. Enthält sie aber Eisenoxyd, so wird das Phosphoroxyd beim Kochen damit zersetzt und es bildet sich ein weißer Niederschlag. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt sich schweflige Säure. Endlich wird dieser Körper durch Salpetersäure zersetzt, bei schwacher Säure ist hierzu gelinde Wärme nöthig.

Mit chlorsaurem Kali gemengt, liefert es ein fulminirendes Pulver, das bisweilen während dem Meugen verpufft, ohne daß ein Druck darauf ausgeübt worden wäre. Ein leichter Druck bewirkt immer die Explosion. Mit Kupferoxyd gerieben, schmilzt es beim Annähern einer glühenden Kohle zu Kügelchen, die außerordentlich heiß sind, und hauptsächlich aus Phosphorkupfer zu bestehen scheinen.

Verbindung des Phosphoroxys mit Wasser.

Bei der Darstellung des Phosphoroxys habe ich angeführt, daß die beim Erhitzen der Auflösung des phosphorsauren Oxyds erhaltene gelbe, voluminöse Materie Oxydhydrat ist. Dieses Hydrat löst sich mit heißem Wasser ohne Zersetzung waschen und von den in der Flüssigkeit enthaltenen Säuren befreien; unglücklicher Weise ist es unmöglich es auszutrocknen. Es verliert sein Hydratwasser im leeren Raum wie an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, was mich nöthigte zu nachstehendem Verfahren zu greifen, um das Hydratwasser zu bestimmen.

Nachdem die Phosphorsäure mittelst Wasser abgewaschen war, entzog ich das anhängende Wasser zuerst mit gewöhnlichem, dann mit absolutem Alkohol, wodurch es nicht verändert wird. Der Alkohol wurde dann seinerseits mit Aether weggenommen und so eine mit Aether gemengte Hydratmasse erhalten. Ich brachte diese Masse sogleich in einen Ballon, ohne dem Aether Zeit zum Verdampfen zu lassen, wodurch sich ein Theil des Hydrats zersetzen konnte. An diesen Ballon wurden 2 Röhren angebracht; durch die eine strömte trockenes Wasserstoffgas zu, die andere war mit vorher gewogenen Chlorcalciumröhren verbunden, welche die durch den Wasserstoffgasstrom mitgenommenen Wasser- und Aetherdämpfe aufnahmen. Begünstigt man die Zersetzung des Hydrats durch eine Wärme von $40 \rightarrow 50^\circ$, so ist sie bald vollkommen.

Der Wasserdampf wird durch das Chlorcalcium zurückgehalten, für den Aetherdampf reicht es hin die Röhren etwas zu erwärmen, um ihn vollkommen durch den Wasserstoffgasstrom auszutreiben. Ich hatte mich außerdem durch einen vorgängigen Versuch überzeugt, daß der angewandte Aether keine Gewichtsvermehrung des Chlorcalciums verursachen könne.

Ich fand, daß 1000 Theile Hydrat 795 Oxyd und 205 Wasser enthalten. Es ergibt sich hieraus, daß der Sauerstoffgehalt des Wassers doppelt so groß ist, als der des Oxyds, und daß folglich das Phosphoroxhydroxyd die Formel $P_4O + H_4O_2$ hat.

Obschon das Phosphoroxhydroxyd sein Wasser mit der größten Leichtigkeit an der Luft verliert, so verändert es sich doch kaum, beim Kochen mit Wasser. Nach 48stündigem Kochen säuert sich die Flüssigkeit gleichwohl schwach, und das Oxyd läßt theilweise sein Wasser fahren.

Es ist nur sehr wenig in Wasser löslich, welchem es die Eigenschaft ertheilt Kupferauflösungen zu schwärzen. Wie sorgfältig man es auch waschen mag, so färbt es die Lacmustinctur immer röthlich.

Wenn man es unter Wasser der directen Einwirkung der Sonnenstrahlen aussetzt, so zersetzt es sich ziemlich schnell, und liefert Phosphorwasserstoffgas und Phosphorsäure, wobei ohne Zweifel nicht allein das Hydratwasser zersetzt wird.

Verbindung des Phosphoroxys mit Basen.

Das Phosphoroxyd spielt gegen mächtige Basen die Rolle einer Säure; die daraus entstehenden Salze zersetzen sich aber sehr leicht.

Behandelt man Phosphoroxyd mit wässerigem Ammoniak, Kali oder Natron, so schwärzt es sich rasch, indem es sich mit diesen Basen verbindet. Man stellt seine ursprüngliche Farbe wieder her, wenn man das Alkali mit einer starken Säure sättigt.

Diese Behandlung des Phosphoroxys mit wässerigen Alkalien kann zur Untersuchung der dabei entstehenden Salze nicht dienen, da diese Salze sich in Berührung mit Wasser rasch zersetzen. Das Letztere wird zersetzt, es entwickelt

sich fast reines Wasserstoffgas, und wenn das Alkali sich in großem Ueberschuß in der Flüssigkeit befindet, so ist bald alles Phosphoroxyd in Phosphorsäure umgewandelt. Wendete man eine Quantität Alkali an, die gerade hinreichte, um das Phosphoroxyd zu sättigen, so würde die Zersetzung noch Statt finden; nur ein Theil des Oxyds wird in Phosphorsäure umgewandelt werden, während der andere Theil wieder zu freiem Oxyd wird. Hierzu kommt noch, daß die Verbindungen des Phosphoroxys mit Alkalien in Wasser löslich sind, denn wie sorgfältig man auch das Wasser filtrirt, das sie enthält, so schwärzt es immer stark Kupferauflösungen.

Mit vollkommen trockenem Ammoniakgas verbindet sich das trockene Phosphoroxyd ohne Zersetzung. 1000 Theile Oxyd absorbiren in kurzer Zeit 48—49 Theile Ammoniak, wornach das Gewicht constant bleibt. Betrachtet man dies als bestimmte Verbindung, so muß sie auf ein Aequivalent Ammoniak (214,52) eine Quantität Phosphoroxyd (4423,1) enthalten, die 500 Theilen Sauerstoff entspricht. Dieses Salz correspondirte demnach einem Metallsalze, in welchem der Sauerstoff der Säure das 5fache von dem der Base seyn würde.

Das so bereitete Ammoniaksalz giebt an trockner Luft nach und nach einen Theil seines Ammoniaks ab. Eine Portion hält es gleichwohl so stark zurück, daß schwache Säuren sie nicht entziehen können. Man muß Schwefel- oder Salzsäure anwenden, um dem Oxyd seine ursprüngliche Farbe wieder zu geben. Wenn das Salz unter Wasser bereitet wurde, so ist das Ammoniak nicht so innig damit verbunden.

Die Wirkung des Phosphoroxys auf eine Auflösung von Kali in absolutem Alkohol verdient erwähnt zu werden. Ist diese Auflösung concentrirt, so wird das Oxyd rasch zersetzt. Ohne Zweifel zersetzt sich hier das Wasser des Kalihydrats, denn es entwickelt sich Wasserstoffgas

und phosphorsaures Kali wird gebildet. Ist aber die Auflösung verdünnt, so geht die Zersetzung des Oxyds so langsam vor sich, daß es sich darin ohne Veränderung unter stark rother Färbung auflöst. Man kann so nur eine der Menge des Kali's proportionelle Menge Oxyd auflösen. Führt man mit dem Zusatz von Oxyd fort, so tritt ein Zeitpunkt ein, wo es sich blos braun färbt, ohne sich aufzulösen; setzt man eine hinreichende Menge zu, so schlägt sich alles Oxyd nieder, das aufgelöst war.

Es giebt also 2 Verbindungen des Phosphoroxys mit Kali: die eine, die einen Ueberschuß von Kali enthält, ist in Alkohol löslich; die andere, die weniger Alkali enthält, ist, wie das Phosphoroxyd, in Alkohol unlöslich.

Das unlösliche Salz kann nicht analysirt werden. Es zersetzt sich, während dem Waschen, selbst mit absolutem Alkohol. Nach und nach verliert es seine graue Farbe; es bildet sich phosphorsaures Kali und reines Oxyd wird reproducirt. Die Zusammensetzung des löslichen Salzes läßt sich dagegen annähernd bestimmen. In der That, in dem Augenblick, wo die Auflösung bei Zusatz einer neuen Quantität Phosphoroxyd sich zu entfärben anfängt, kann sie kein freies Kali mehr enthalten. Wenn man nun diese, in dem Maasse als sie filtrirt, in verdünnte Schwefelsäure fallen läßt, so erzeugt jeder Tropfen, der mit der Säure in Berührung kommt, schwefelsaures Kali, und niederfallendes *Phosphoroxhydrat*. Dies giebt ein Mittel an die Hand das Oxyd von dem Kali zu trennen. Nach dieser Methode erhielt ich gleichwohl etwas abweichende Resultate, weil sie ein Mittel darbietet, um das entwässerte Phosphoroxyd von neuem in den Hydratzustand zu versetzen.

Kalk- und Baryt-Wasser verändern das Phosphoroxyd auch; die Wirkung ist dieselbe, wie mit Kali, nur langsamer. Außerdem schützt das sich in diesem Falle bildende

unlösliche phosphorsaure Salz das übrige Oxyd, das nicht vollständig verschwindet, wie dies bei reinem Kali der Fall ist. Metalloxydsalze, werden in der Wärme von dem Phosphoroxyd zu Oxydulsalzen reduziert; mit Kupfer- und Silbersalzen entstehen phosphorsaure Salze und Phosphorverbindungen.

Von dem sehr ähnlichen, in einer früheren Abhandlung*) beschriebenen Phosphorwasserstoff läßt sich das Phosphoroxyd leicht durch Ammoniak unterscheiden, welches das Phosphoroxyd schwärzt, während es auf die Wasserstoffverbindung ohne Wirkung ist.

Wenn man Phosphor an der Luft entzündet oder ihn unter heißem Wasser durch einen Strom von Sauerstoffgas verbrennt, so hinterläßt er einen rothen Rückstand, der Phosphoroxyd ist, gemischt mit überschüssigem Sauerstoff. Pelouze, der diesen Körper untersucht hat**), fand ihn, nach der Abscheidung des Phosphors durch Destillation und der Phosphorsäure durch Waschen, zusammengesetzt aus 3 Atomen Phosphor und 1 At. Sauerstoff. Das nach meinem Verfahren dargestellte Phosphoroxyd enthält $\frac{1}{2}$ At. Phosphor und 1 At. Sauerstoff.

Bei Vergleichung der Eigenschaften des von Pelouze beschriebenen Körpers mit denen des von mir untersuchten Oxydes ergibt sich, daß sie fast identisch sind; beide unterscheiden sich nur dadurch von einander, daß sich das gelbe Oxyd mit Alkalien verbindet, was das rothe Oxyd nicht thut. Dieß rührt nur von der hohen Temperatur her, der man das rothe Oxyd einige Zeit aussetzen mußte, um es von überschüssigem Phosphor zu befreien. Wir haben früher gese-

*) *Annal. der Pharm.* Bd. XVIII. S. 333.

**) *Annal. der Pharm.* Bd. III. S. 62.

hen, daß, wenn man das gelbe Oxyd längere Zeit erhitzt, es eine ziemlich lebhaft rothe Farbe annimmt, ohne zersetzt zu werden. Dieses Oxyd läßt sich dann nicht mehr mit Alkalien verbinden, und da es hierbei keine weitere Veränderung erlitten hat, so sind also das rothe und das gelbe Oxyd identisch. Zur Darstellung eines rothen Oxyds, ohne Anwendung höherer Temperatur, verbreitete ich Phosphor in einer dünnen Schichte auf einer Porzellanplatte und entzündete ihn; ich erhielt so eine große Menge Oxyd, das nur wenig überschüssigen Phosphor enthielt. Es wurde gewaschen, um die Phosphorsäure zu entfernen, nach dem Trocknen wiederholt mit Phosphorchlorür gekocht, um den freien Phosphor wegzunehmen, dann von Neuem gewaschen und getrocknet.

Das so bereitete Oxyd besitzt alle Eigenschaften des gelben Oxyds. Die Antheile, die während der Bildung kein zu heftiges Feuer ausgehalten haben, sind fähig, sich mit Alkalien zu verbinden; es schwärzt sich damit, löst sich in der weingeistigen Kalilösung auf und färbt sie roth; wenn man diese Auflösung rasch filtrirt, und wie schon angeführt, mit einer Säure behandelt, so schlägt sich das Oxyd als Hydrat nieder. Dieses Hydrat liefert ausgetrocknet das gelbe Oxyd wieder.

Ich unterwarf endlich das erhaltene rothe Oxyd der Analyse und fand darin etwas mehr Sauerstoff als in dem gelben, aber weniger als in dem nach Pelouze dargestellten Oxyde. Da nun bei dem befolgten Verfahren der Analyse die Fehler den Sauerstoffgehalt nur vergrößern können, so ist es unmöglich, daß dieses Oxyd die Zusammensetzung hat, die Pelouze fand. Es ist also wahrscheinlich, daß die rasche Verbrennung des Phosphors immer ein unreines Oxyd liefert: vielleicht bleibt etwas Phosphorsäure darin. Zur Reindarstellung des rothen Oxyds wählt man am besten das gelbe Oxyd und hält es 8 bis 10 Stunden lang in einer Temperatur von 300°.

Bevor ich mir das reine Phosphoroxyd mittelst Phosphorchlorür bereitete, hatte ich schon eine analoge Materie mittelst Aether dargestellt. Ich befolgte dabei ein, dem beschriebenen ganz ähnliches, Verfahren, nur nahm ich an der Stelle des Phosphorchlorürs völlig wasserfreien Aether, die so erhaltene Materie, die beim ersten Anblick von dem reinen Oxyd sich nur durch ihre Farbe unterscheidet, ist immer schön orange-gelb und enthält eine große Menge organischer Substanz; wenn man sie in einer Glasröhre zum Rothglühen erhitzt, so hinterläßt sie einen reichlichen Rückstand von Kohle, während das reine Phosphoroxyd, unter den nemlichen Umständen, nur völlig weiße Phosphorsäure zurückläßt.

Diese Materie scheint eine bestimmte Verbindung zu seyn; sie enthält immer dasselbe Verhältniß organischer Substanz. Ich fand, daß 1000 Theile 903 Th. Phosphoroxyd und 97 Th. organischer Substanz enthalten. Ihre Farbe ist ziemlich dunkel orange-gelb; sie liefert ein zeisiggelbes Hydrat, das sich beim Festwerden im leeren Raume zersetzt, wobei die Farbe plötzlich in orange-gelb übergeht.

Die organische Substanz läßt sich ihr auf keine Weise entziehen; bei 48stündigem Kochen, sowohl im wasserfreien wie im Hydratzustande, verändert sie sich nicht. In dem Augenblick, wo man dieses Hydrat in den leeren Raum bringt um es zu trocknen, umgibt es sich mit leuchtenden Wolken, die im Dunkeln sichtbar sind. Wenn die Materie ihres Hydratwassers beraubt ist, so erzeugen sich diese Wolken nicht mehr. Erhöht man die Temperatur auf 150°, so entwickelt sich ein starker Geruch nach Phosphorwasserstoff und von Neuem leuchtende Dämpfe, die sich bei Luftzutritt nicht entzünden. Die organische Materie und das Oxyd zersetzen sich; das Produkt wird stark sauer und es bleibt endlich eine rothe, mit Kohle gemengte Substanz.

An der Luft entzündet, liefert sie einen kohligen Rück-

Annal. d. Pharm. XXVII. Bds. 1. Heft.

stand; dasselbe ist der Fall, wenn man sie in Chlorgas bringt. Salpetersäure löst sie ohne Rückstand; sie verbindet sich mit den Alkalien.

Die in dieser Verbindung enthaltene organische Substanz ist wahrscheinlich Aether. Die Gründe, worauf diese Meinung gestützt ist, sind kürzlich folgende:

Ich konnte bei der Bereitung der Substanz mit Aether keine Veränderung dieses Aethers bemerken. Nimmt man an, daß sie eine Verbindung sey von einem Atom Aether = 468,58, und einem Aequivalent Phosphoroxyd = 4423,1, so findet man, daß 1000 Theile davon 904,2 Phosphoroxyd und 95,8 organische Materie enthalten müssen, was mit dem durch die Analyse gefundenen Resultate übereinstimmt.

Der Aether verbindet sich wahrscheinlich nicht direct mit dem Phosphoroxyd, sondern mit dem, mit Phosphorsäure verbundenen, Oxyde und während der Bildung dieses Salzes.

Verbindung des Phosphoroxys mit Phosphorsäure.

Wir haben schon angeführt, unter welchen Umständen sich diese Verbindung bildet; sie ist leicht löslich in Wasser, was ein Mittel an die Hand giebt, sie durch Filtration von überschüssigem Phosphor zu trennen, aber nicht von der vorhandenen Phosphor-, phosphorigen und Salz-Säure. Da diese Säuren überdies durch kein Reagens niedergeschlagen werden können, das nicht gleichzeitig die Verbindung der Phosphorsäure mit Phosphoroxyd zersetzt, so läßt sich bei der Analyse dieser Verbindung kein Wasser anwenden. Die Eigenschaft des phosphorsauren Phosphoroxys sich in Alkohol aufzulösen und daraus durch Aether wieder niedergeschlagen zu werden, erlaubt, es von dem Phosphor und den freien Säuren zu isoliren.

Zu diesem Zwecke werden die Ballone, in welchen die Verbindung sich bildete, mit Aether gewaschen, der Rückstand

in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, und filtrirt. Setzt man dem Filtrat Aether zu, so wird das Salz allein niedergeschlagen. Es wird von Neuem in Alkohol gelöst und mit Aether präcipitirt. Das so erhaltene phosphorsaure Phosphoroxyd hält, nach dem Verdampfen des Aethers im leeren Raume, eine kleine Quantität organischer Substanz zurück, von der ich es nicht befreien konnte. Es bildet eine orangefarbene, leicht pulverisirbare Materie, ohne Geruch und von nur sehr schwachem Geschmack; es zieht langsam Feuchtigkeit aus der Luft an.

Gleich nach der Bereitung ist es in Wasser und Alkohol vollkommen unlöslich, welche es gelb färbt; es verliert diese Eigenschaft aber bald, indem es sich in Phosphorsäure und Phosphoroxyd zersetzt. Seine wässerige Auflösung zersetzt sich in kurzer Zeit freiwillig in Phosphorsäure und niederfallendes Phosphoroxydhydrat. Bei 80° schlägt sich das Hydrat augenblicklich nieder. Setzt man der Auflösung ein Alkali zu, so färbt sie sich stark braun, ohne einen Niederschlag zu geben, ohne Zweifel weil sich ein in Wasser lösliches Doppelsalz bildet. Dieses Doppelsalz zersetzt sich in der Wärme und läßt das Oxyd in Verbindung mit einem Theil des Alkali's fallen.

Zur Ausmittlung des Verhältnisses der Phosphorsäure zum Phosphoroxyd in diesem Salze, löst man es am Besten in Wasser und schlägt das Oxyd durch Erwärmen nieder, filtrirt und wäscht es rasch, wegen seiner leichten Löslichkeit im Wasser im Hydratzustande. In dem Filtrat bestimmt man nach dem gewöhnlichen Verfahren die Menge der Phosphorsäure. Es reicht aber nicht hin, das Oxyd zu trocknen und zu wiegen, da es durch die Behandlung mit Alkohol und Aether eine gewisse Menge organischer Substanz aufgenommen hat; man muß es in Phosphorsäure umwandeln, und als solche bestimmen.

Ich fand nach diesem Verfahren, daß für eine Quantität

Oxyd, die 40 Th. Sauerstoff enthält, die entsprechende Phosphorsäure davon 156 Th. enthält. Letztere Zahl muß, wegen der leichten Löslichkeit des Phosphoroxxydhydrats etwas zu hoch seyn. Nimmt man das einfachere Verhältniß von 40 zu 150 oder 4 zu 15, so haben wir für das phosphorsaure Phosphoroxxyd die Formel $\frac{3}{4} P_2 O_5 + P_4 O_{10}$, was ein anderthalb phosphorsaures Salz ausdrücken würde. Als eine Verbindung der ersten Ordnung (nämlich zweier Elemente) betrachtet, hätte sie die verwickelte Formel $P_{22} O_{19}$.

Das Phosphorchlorür und der Aether wirken bei der beschriebenen Darstellung nicht als chemische Agentien; sie haben einzig den Zweck, den Phosphor, den sie auflösen, der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft in einem hinreichend zertheilten Zustand darzubieten. Die Bereitung des Oxyds durch Aether schließt die Vorstellung aus, daß das Phosphorchlorür, bei seiner Anwendung, für das Produkt den Phosphor hergiebt, und umgekehrt zeigt die Bereitung durch Phosphorchlorür, daß der Aether für das Phosphoroxxyd nicht den Sauerstoff liefert.

Die Auflösungen des Phosphors in Phosphorchlorür und in Aether absorbiren rasch den Sauerstoff der Luft, wodurch die Bildung des phosphorsauren Phosphoroxxyds bedingt ist. Es erscheint gewöhnlich erst nach 24 Stunden; es liefs sich also vermuthen, daß sich zuerst Phosphorsäure bildet und daß dann unter ihrem Einfluß das phosphorsaure Phosphoroxxyd entsteht.

Man weiß außerdem, daß bei directer Einwirkung des Sauerstoffs der Luft in der Kälte sich die Phosphorsäure nicht allein bildet. Wir schlossen hieraus, daß das phosphorsaure Phosphoroxxyd unmittelbar durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft entsteht, wie dieß bei der phosphatischen Säure der Fall ist.

Nimmt man bei der Darstellung Aether, der nicht was-

serfrei ist, so erhält man nur phosphatische Säure und kein Phosphoroxyd. Diefs liefs mich vermuthen, dafs die erstere sich beim Vorhandenseyn von Wasser bilde und es erklärte sich alsdann die auf der Oberfläche des Products auftretende phosphatische Säure durch die Luftfeuchtigkeit. Da ich aber bei Anwendung von Phosphorchlorür und einem trockenen Luftstrome viel phosphatische Säure erhielt, so ist diese Erklärung unzulässig. Ihre Bildung läfst sich nur aus der Zusammensetzung beider Verbindungen erklären. Die phosphatische Säure wird sich an der Oberfläche des Products bilden, da wo der Sauerstoff eine gröfsere Wirkungssphäre hat; das phosphorsaure Phosphoroxyd, das weniger Sauerstoff enthält, entsteht am Boden der Flüssigkeit.

Bei Untersuchung der Einwirkung des Sauerstoffs auf die Auflösung des Phosphors in Phosphorchlorür bemerkte ich von Seiten des Lichts einen ziemlich interessanten Einflufs, der sich an diese raschen Umwandlungen des Phosphors, deren Ursache noch unbekannt ist, anknüpft. Wenn man Phosphorchlorür, das überschüssigen Phosphor enthält, einige Stunden an die Luft stellt, um Sauerstoff zu absorbiren, es dann in einen kleinen Ballon einschliesst, den man vor der Lampe zuschmilzt, so kann man es *im Dunkeln* aufbewahren, ohne dafs es seine Durchsichtigkeit verliert. Wenn man es aber unmittelbar oder nach mehreren Monaten dem zerstreuten Lichte aussetzt, so trübt es sich nach und nach und setzt gelbes Phosphoroxyd ab, das sich im Chlorür nicht wieder auflösen läfst. Bei Einflufs des directen Sonnenlichts bildet sich der Niederschlag sehr rasch und seine Farbe ist roth. Beide Körper haben nach dem Reinigen dieselbe Zusammensetzung, wie das oben untersuchte gelbe Oxyd. Das nach diesem neuen Verfahren erhaltene Oxyd war ohne Zweifel in der Flüssigkeit durch seine Verbindung mit einer Säure in Auflösung erhalten und wurde durch die Wir-

kung des Lichts daraus niedergeschlagen. Hiernach lassen sich die freiwilligen Ablagerungen von Phosphoroxyd erklären, die sich bisweilen in verstopften Flaschen und scheinbar ohne Sauerstoffabsorption erzeugen. Dieses Gas konnte lange zuvor an einem dunkleren Orte absorbirt worden seyn und die Präcipitation ging dann bei Einflaß eines lebhafteren Lichtes vor sich.

Die Kenntniß des phosphorsauren Phosphoroxyd's bestätigt, wenn dieß nöthig ist, die Annahme des berühmten Chemikers, der die phosphatische Säure zuerst als eine Verbindung von Phosphorsäure und phosphoriger Säure in bestimmtem Verhältniß betrachtet hat. Diese Ansicht scheint indessen von einigen Chemikern nicht angenommen worden zu seyn.

In dem phosphorsauren Phosphoroxyd ist das Verhältniß des Phosphors zum Sauerstoff constant und man hat gesehen, daß es auffallende Eigenschaften besitzt, die ihm eigenthümlich sind. Dieser Körper ist also ein wirkliches Salz, worin der Phosphor, durch seine Vereinigung mit Sauerstoff, zugleich die Säure und die Base bildet; wir können dasselbe bei der phosphatischen Säure annehmen.

(Annal. de Chimie et de Physique T. LX. p. 267.)

Ueber das Verhalten des Chlors zu Schwefelmetallen und über eine, der schwefligen Säure entsprechende Chlorverbindung des Schwefels;

von *H. Rose.*

Chlor und Schwefelzinn.

Schwefelzinn im Max. von Schwefel, Sn S_2 , zerfließt bei Behandlung mit trockenem Chlorgas, ohne weitere Er-