

Verbindungen des Phosphors und Arseniks mit andern Elementen.

Diese beiden Elemente zeigen eine so merkwürdige Analogie in ihren chemischen Verhältnissen, dass sie neben einander aufgeführt werden müssen, ungeachtet der Phosphor zu den nicht-metallischen, der Arsenik aber zu den metallischen Elementen gezählt wird. Phosphor und Arsenik bilden mit Sauerstoff Säuren, mit Wasserstoff aber keine saure Verbindungen, vielmehr bildet der Phosphor mit Wasserstoff eine Verbindung, welcher, insofern sie sich mit stärkeren Säuren, wie Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, verbindet, *basische Eigenschaften* zuerkannt werden müssen. Mit mehreren nicht-metallischen Elementen, namentlich mit Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, Selen, Chlor, Brom, Jod, lässt sich der Phosphor verbinden, und zwar *direct*, mit einziger Ausnahme des Wasserstoffs; mit vielen aber, namentlich mit dem Kohlenstoff, Bor, Silicium, Fluor und Stickstoff, hat man den Phosphor bis jetzt nicht verbinden können; in zusammengesetzteren Verbindungen kann der Phosphor allerdings neben den meisten dieser Elemente vorkommen. Dagegen verbindet er sich mit den meisten metallischen Elementen, mit mehreren unter Feuerentwicklung. Diese Verbindungen, die man weniger genau kennt, sind nicht so, wie die analogen Chlor- u. s. f., Schwefel- und Sauerstoff-Verbindungen zusammengesetzt, sondern enthalten weniger Phosphor, als diese Chlor, Schwefel u. s. f. enthalten, so dass, wenn Phosphor und Metall zugleich sich oxydiren, nur ein basisches phosphorsaures Salz entsteht. Keine dieser Verbindungen löst sich im Wasser auf; nur wenige, wie die Verbindungen des Phosphors mit den Alkalimetallen werden durch Wasser zersetzt, und dann ent-

steht zwar auch eine salzartige Verbindung, aber ganz und gar verschieden von den salzartigen Verbindungen, welche die Chlor- u. s. f. Metalle, so wie die Schwefel- und Selen-Metalle durch Wasserzersetzung bilden. Ein Theil Phosphor verbindet sich zwar mit dem Wasserstoff des Wassers, aber da diese Verbindung nicht saurer Natur und gasförmig ist, so entweicht sie, ohne sich mit dem durch den Sauerstoff des Wassers gebildeten Metalloxyd zu vereinigen; ein anderer Theil Phosphor aber verbindet sich ebenfalls mit einem Theil Sauerstoff des Wassers, und so entstehen Verbindungen des Metalloxyds mit Sauerstoffsäuren des Phosphors; kurz: bei der Zersetzung der Phosphor- und Arsenik-Metalle durch Wasser bilden sich *sauerstoffsaure*, bei der Zersetzung der Chlor-Schwefel-Metalle u. s. f. dagegen *wasserstoffsaure Salze*. — Aus dem so eben Gesagten ergibt sich nun auch, auf welche Weise der Phosphor mit dem Wasserstoff verbunden werden kann, was, wie oben erwähnt wurde, *direct* nicht möglich ist. In diesem Fall nemlich tritt der Phosphor mit dem Wasserstoff in dem Augenblick in Berührung, in welchem dieser aus dem Wasser frei wird (im *status nascens* des Wasserstoffs) und kann sich so mit dem Wasserstoff verbinden, während er mit dem bereits gasförmig gewordenen Wasserstoff keine Verbindung einzugehen vermag.

Sucht man nach einer Analogie zwischen Phosphor- und Arsenik-Metallen einerseits und Schwefel- und Selen-Metallen andererseits, so findet man keine andere, als die, dass alle diese Verbindungen sich durch Oxydation in sauerstoffsaure Salze verwandeln lassen, ein Umstand, der von der Neigung aller dieser Körper, mit Sauerstoff starke Säuren zu bilden, abhängt. Dagegen sieht man sich vergebens nach einer Analogie um, die in dieser Beziehung zwischen Phosphor- und Arsenik- einerseits, und Chlor-Brom- u. s. f. Metallen andererseits statt fände, da diese letzteren Körper so wenig geneigt sind, mit Sauerstoff sich zu verbinden, und so wenig stabile Säuren mit demselben bilden, wesswegen

ihre Verbindungen mit den Metallen durch den Sauerstoff der Luft nicht zu sauerstoffsäuren Salzen oxydirt werden können. Dem Schwefel und Selen muss daher ihre Stelle zwischen Chlor, Brom u. s. f. einerseits, und zwischen Phosphor und Arsenik andererseits angewiesen werden: an das Chlor u. s. f. schliessen sich Schwefel und Selen dadurch an, dass sie mit Wasserstoff sowohl, als mit Sauerstoff Säuren bilden, dass daher ihre Verbindungen mit Metallen, wenn sie durch Wasser zersetzt werden, wasserstoffsäure Salze geben, dass durch ihre Einwirkung auf Metalloxyde, eine Metallverbindung und ein sauerstoffsäures Salz entsteht; mit dem Phosphor und Arsenik kommen Schwefel und Selen in Hinsicht ihrer Brennbarkeit so wie darinn überein, dass sie mit Sauerstoff starke Säuren bilden, wesswegen die Verbindungen dieser sämtlichen 4 Elemente mit Metallen durch Sauerstoff zu sauerstoffsäuren Salzen oxydirt werden.

Das Tellur schliesst sich unmittelbar an den Schwefel und das Selen an. Seine Verbindung mit andern Metallen, namentlich mit Kalium, ist wie die Verbindung des Schwefels und Selens mit Kalium, von einer heftigen Feuerentwicklung begleitet; es bildet mit Wasserstoff eine dem Schwefelwasserstoff ähnliche, gasförmige Säure, *tellurwasserstoffsäures Gas (Hydrotellursäure)*, mit Sauerstoff aber eine im Wasser lösliche krystallisirbare Säure und ausserdem eine Verbindung, die nicht die entschiedenen sauren Charaktere besitzt, wie die Verbindungen des Schwefels und Selens mit Sauerstoff, die sich vielmehr sowohl mit Säuren als mit Basen verbindet, und in den ersteren Verbindungen die Rolle der Basis, in den letzteren die Rolle der Säure spielt. Das Tellurkalium löst sich im Wasser (als Tellurkalium oder als tellurwasserstoffsäures Kali) auf, und Säuren entwickeln aus demselben das Tellurwasserstoffgas.

Darstellung des Phosphors und seiner Verbindungen mit den bisher betrachteten Elementen.

I. Phosphor. Dieses höchst brennbare Element findet sich nicht in freiem Zustand in der Natur, sondern gewöhnlich in Verbindung mit Sauerstoff als Phosphorsäure, die immer auch nur in Verbindung mit Salzbasen vorkommt. Phosphorsaure Salze finden sich im unorganischen Reich, so wie im Pflanzen- und Thier-Reich; die Knochen der Thiere namentlich enthalten eine grosse Menge phosphorsauren Kalk und werden daher zur Darstellung des Phosphors benützt. Ausserdem findet sich der Phosphor als entfernter Bestandtheil einiger fetten Substanzen des Thierreichs, z. B. des Hirnfetts, welches aus Kohle, Wasserstoff, Sauerstoff und etwas Phosphor besteht.

Die Knochen werden zuerst beim Zutritt der Luft gebrannt, um die thierische Materie, welche ungefähr den dritten Theil derselben ausmacht, und durch Kochen mit Wasser thierischen Leim geben würde, und welche aus Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff besteht, zu zerstören; dieses Brennen muss so lange fortgesetzt werden, bis die Knochen ganz weiss geworden sind, mithin die thierische Materie gänzlich verbrannt ist. 3 Theile gebrannte und gepulverte Knochen werden mit 2 Th. Vitriolöl und 24 Th. Wasser längere Zeit unter häufigem Umrühren und Ersetzen des verdampfenden Wassers mässig erwärmt (digerirt); die Schwefelsäure verbindet sich mit allem Kalk des in den gebrannten Knochen enthaltenen kohlsauren Kalks und ausserdem mit der grösseren Menge des mit Phosphorsäure verbundenen Kalks, wodurch die Phosphorsäure dieses phosphorsauren Kalkes in Freiheit gesetzt wird, mit dem nicht zersetzten phosphorsauren Kalk sich verbindet, und damit im Wasser löslichen sauren phosphorsauren Kalk bildet, der von dem sehr schwer löslichen schwefelsauren Kalk abfiltrirt wird. Man dampft die Flüssigkeit

in einem Kessel von Gusseisen bis zur Syrupconsistenz ein, setzt hierauf den 4ten Theil der angewandten gebrannten Knochenkohlenpulver zu und erhitzt dieses Gemeng unter fortwährendem Umrühren bis zum schwachen Rothglühen. Es wird nun noch heiss in eine steinerne Retorte gebracht, die mittelst eines weiten, unter einem rechten Winkel gebogenen, kupfernen Rohrs mit einer Flasche, welche Wasser enthält, in Verbindung gesetzt ist. Der eine Schenkel dieses Rohrs ragt über das Ende des Halses der Retorte hinaus; der abwärts gehende Schenkel aber taucht nur bis auf einige Linien in das Wasser der Flasche hinein, so dass, wenn auch bei zufälliger Erkältung der Retorte während der Operation Wasser zurückgetrieben würde, dieses nicht in die Retorte selbst treten könnte. Die Retorte wird in einem gut ziehenden Windofen zuerst langsam erhitzt, allmählig aber so stark als möglich geglüht, indem der Ofen ganz mit Kohlen angefüllt wird. — Hiebei wird nur der Theil der Phosphorsäure, welcher den neutralen phosphorsauren Kalk in ein saures Salz verwandelt, zersetzt, indem sich die Kohle mit dem Sauerstoff der Säure zu Kohlenoxydgas und kohlen-saurem Gas verbindet; der Phosphordampf verdichtet sich in dem Hals der Retorte und in dem kupfernen Rohr zu tropfbarflüssigem Phosphor, der in das Wasser der Flasche herunterfließt und in demselben fest wird. Die Flasche ist mit einem Kork verschlossen, durch welchen das kupferne Rohr gesteckt ist; um den Gasarten einen Ausgang zu verschaffen, ist durch den Kork eine gläserne Röhre durchgesteckt, deren unteres Ende nicht in das Wasser taucht. — Um den Phosphor von Unreinigkeiten, beigemengter Kohle u. s. f. zu reinigen, schneidet man denselben in Stücke, bringt diese in gläserne Röhren, die an einem Ende etwas enger als an dem andern sind; das engere verschliesst man mit einem Kork und giesst über die Phosphorstücke Wasser, damit sie sich nicht entzünden können. Man taucht nun die Röhre in

warmes Wasser, nimmt sie heraus, wenn der Phosphor geschmolzen ist und taucht sie dann in kaltes Wasser. Wenn der Phosphor fest geworden ist, so stösst man ihn von dem engeren gegen das weitere Ende der Röhre zu heraus, und bewahrt ihn unter Wasser auf. — Man erhält den Phosphor in Rhombendodekaëdern krystallisirt, wenn man 2 Th. Phosphor und 1 Th. Schwefel unter Wasser zusammenschmilzt und die flüssige Masse erkalten lässt.

2. *Verbindungen des Phosphors mit dem Sauerstoff.*

Phosphorsäure. Dass von den drei sauren Verbindungen, welche der Phosphor mit dem *Sauerstoff* bildet, nemlich der Phosphor — phosphorigen — und unterphosphorigen Säure, blos die beiden ersteren durch Brennen des Phosphors in der Luft erhalten werden können, dass sie aber auf diese Weise selten dargestellt werden, wurde schon (S. 55 u. 56.) erwähnt. Auch wurde schon bemerkt, dass die Phosphorsäure in Verbindung mit Basen, namentlich mit Kalk, häufig in der Natur vorkommt, und dass sie aus diesen Verbindungen durch andere Säuren ausgeschieden werden kann. Am gewöhnlichsten wird die reine Phosphorsäure aus Phosphor dargestellt, der mit Salpetersäure erhitzt und durch einen Theil ihres Sauerstoffs in Säure verwandelt wird; ich werde auf diese Methode bei dem Stickstoff zurückkommen. Man könnte diese Säure auch aus derjenigen Verbindung des Phosphors mit Chlor darstellen, welche die grösste Menge Chlor enthält: diese wird nemlich durch Wasser in Salzsäure und Phosphorsäure zersetzt.

Die auf die eine oder andere Weise dargestellte Phosphorsäure enthält entweder Salpetersäure oder Salzsäure, und Wasser; wird die saure Flüssigkeit abgedampft, und der Rückstand stark erhitzt, so verflüchtigt sich die Salpetersäure oder Salzsäure nebst dem grössten Theil des Wassers, aber die Phosphorsäure bleibt in chemischer Verbindung mit einem Theil Wasser, welches durch Hitze

nicht ausgetrieben werden kann. Man erhält daher immer, sobald bei der Bildung der Phosphorsäure Wasser im Spiel war, Phosphorsäurehydrat. Dieses ist ein farbloses, durchsichtiges, nicht sehr hartes Glas, welches in mässiger Wärme zu einer syrupartigen Flüssigkeit schmilzt, in der Rothglühhitze als Ganzes verdampft, an der Luft zerfliesst und im Wasser äusserst leicht löslich ist. Lässt man die Phosphorsäure an der Luft zerfliessen, so entstehen in der sich bildenden syrupartigen Flüssigkeit grosse Krystalle, die nach Brandes ausser Hydratwasser noch Krystallwasser enthalten. Wird Phosphorsäure in irdenen oder gläsernen Gefässen geschmolzen, so wirkt sie zersetzend auf die Masse des Gefässes ein, und verbindet sich mit Kieselerde u. s. f.; man muss sie daher in Platintiegeln schmelzen. Wegen ihrer relativ bedeutenden Feuerbeständigkeit äussert die Phosphorsäure bei erhöhter Temperatur starke Verwandtschaften und treibt nicht nur die Salpetersäure, sondern sogar die Schwefelsäure aus ihren Verbindungen mit Basen aus. — Die in wässrigen Auflösungen befindliche Phosphorsäure gibt mit Kalkwasser einen weissen, im Wasser unauflöslichen, in Säuren ohne Aufbrausen löslichen Niederschlag, und lässt sich durch dieses Verhalten erkennen. — Von der merkwürdigen Verschiedenheit, welche zwischen kurz zuvor geglühter und dann im Wasser gelöster und zwischen einer schon längere Zeit in wässriger Lösung befindlichen Phosphorsäure statt findet, werde ich später sprechen.

Die wasserfreie Phosphorsäure, welche man blos durch Verbrennen von trockenem Phosphor in trockenem Sauerstoffgas erhalten kann, ist eine weisse, flockige Substanz, die mit Wasser sich sehr stark erhitzt und damit Phosphorsäurehydrat bildet.

Dass auch die *phosphorige Säure* durch Brennen des Phosphors an der Luft, aber mit Phosphorsäure gemengt, erhalten werden könne, wurde ebenfalls schon erwähnt. Am reinsten erhält man diese Säure, jedoch wasserhaltig, wenn

man den Chlorphosphor mit geringerem Chlorgehalt durch Wasser zersetzt, und die Salzsäure, so wie das überschüssige Wasser durch gelindes Abdampfen entfernt, wo dann die phosphorige Säure beim Erkalten krystallisirt. Diese Säure zerfällt bei stärkerem Erhitzen (durch Wasserzersetzung) in Phosphorsäurehydrat und Phosphorwasserstoffgas.

Die phosphorige Säure verwandelt sich nicht nur an der Luft allmählig ganz in Phosphorsäure, sondern sie entzieht auch mehreren Metalloxyden, deren Metalle zu dem Sauerstoff keine grosse Verwandtschaft haben, den Sauerstoff, und verbindet sich mit demselben zu Phosphorsäure. So zersetzen sich Silberoxyd und Quecksilberoxyd für sich oder in ihrer Verbindung mit Säuren durch phosphorige Säure in Phosphorsäure und Metall. — Die *wasserfreie phosphorige Säure*, welche man durch Brennen des Phosphors in der Luft, bei beschränktem Zutritt der Luft erhält, ist ein weisses, flockiges, sehr voluminöses Pulver, von knoblauchartigem Geruch und eigenthümlichem, stechendem Geschmack, das sich leicht von einer Stelle zur andern sublimiren lässt, im Wasser sich leicht löst, an der Luft sich entzündet und zu Phosphorsäure verbrennt.

Die *unterphosphorige Säure* bildet sich bei der Zersetzung des Phosphorbaryums, Phosphorstrontiums, Phosphorcalciums durch Wasser; auch beim Erhitzen von Phosphor mit Wasser, in welchem Kalk, Baryt oder Kali aufgelöst sind. (vergl. S. 173.). Diese Phosphormetalle werden sämmtlich aus Phosphor und Metalloxyd (Alkali, die man zusammen erhitzt, dargestellt, es sind daher keine reine, sondern mit phosphorsaurem Alkali gemengte Phosphormetalle. Wenn sie durch Wasser zersetzt werden, so löst sich unterphosphorigsaures Alkali im Wasser auf, während das beigemengte, im Wasser unauflösliche, phosphorsaure Alkali zurückbleibt. Aus der Auflösung lässt sich durch eine Säure, welche mit dem Alkali eine unauflösliche Verbindung

bildet (Schwefelsäure, Oxalsäure), die unterphosphorige Säure isoliren, welche nur in Verbindung mit Wasser bekannt ist, und deren Hauptcharakter der ist, dass ihre Salze sämmtlich in Wasser, zum Theil auch in Alkohol löslich sind. Beim Erhitzen zersetzt sich die unterphosphorige Säure in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas.

Als *Oxyde* des Phosphors hatte man früher 1) die weisse Rinde betrachtet, mit welcher sich der Phosphor überzieht, wenn er lange unter Wasser aufbewahrt wird; 2) die rothe Substanz, welche sich beim raschen Verbrennen des Phosphors bildet.

Nach neueren Untersuchungen ist jene weisse Rinde nicht ein Oxyd, sondern ein *Hydrat* des Phosphors; diese Substanz stellt mithin (da auch Chlor und Brom mit Wasser sich zu verbinden vermögen) das dritte Beispiel eines mit Wasser chemisch sich verbindenden Elementes dar. Kalte concentrirte Schwefelsäure entzieht diesem Phosphorhydrat das Wasser und macht den Phosphor frei. Bei $+45^{\circ}$ zersetzt es sich in Wasser und Phosphor. — Die rothe Substanz ist ein wirkliches *Oxyd* des Phosphors. Man erhält sie, indem man Phosphor in siedendem Wasser schmilzt und mittelst einer Röhre Sauerstoffgas in denselben leitet. Der Phosphor verbrennt dabei unter Wasser, und es bildet sich, ausser Phosphorsäure, die vom Wasser gelöst wird, Phosphoroxyd, das in Form von leichten, zinnoberrothen Flocken im Wasser schwimmt. Man lässt diese Flocken sich setzen, giesst die saure Flüssigkeit ab, wäscht das Oxyd und erhitzt es in einem Destillationsapparat, um den noch beigemengten Phosphor zu verflüchtigen. Das zurückbleibende Oxyd wird gewaschen, um es von der bei der Destillation gebildeten Phosphorsäure zu befreien, und hierauf getrocknet. Es ist roth, geruch- und geschmacklos, schwerer als Wasser, unauflöslich in Wasser, Aether, Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen. Leuchtet im Dunklen nicht. Entzün-

det sich erst nahe bei der Rothglühhitze und verbrennt zu Phosphorsäure. Merkwürdig ist es, dass dagegen Salpetersäure und salpetrige Säure weit heftiger auf dieses Oxyd, als auf den Phosphor selbst einwirken, und dasselbe plötzlich unter Verwandlung in Phosphorsäure entzünden, wovon der Grund wahrscheinlich in der grossen Vertheilung des Oxyds liegt. — Dass diese Substanz wirklich ein Oxyd des Phosphors ist, wird dadurch bewiesen, dass sie, bei ihrer Verwandlung in Phosphorsäure, weniger an Gewicht zunimmt, als eine gleich grosse Menge von Phosphor, mithin selbst schon Sauerstoff enthalten muss.

3. Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff.

Von der Bildung des *Phosphorwasserstoffs* war schon (S. 173.) die Rede. Man erhält diese gasförmige Verbindung bei der Zersetzung der vorhin genannten Phosphormetalle, (Phosphorbaryum, Phosphorcalcium) durch Wasser; beim Erhitzen von Phosphor mit Wasser und stärkeren Salzbasen, welche durch ihre Affinität zu der durch den Sauerstoff des Wassers zu bildenden Säure des Phosphors die Zersetzung des Wassers bewirken, z. B. Kali, Kalk u. s. f.; beim Erhitzen des Hydrats der phosphorigen und unterphosphorigen Säure. — Es gibt zwei verschiedene Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff, die beide gasförmig sind: die eine entzündet sich von selbst, bei der gewöhnlichen Temperatur, an der Luft, die andere erst bei erhöhter Temperatur; setzt man aber das Gemenge dieses letzteren Gases mit Luft oder Sauerstoffgas einem schwächeren Druck aus, als der ist, welchen die Atmosphäre ausübt, so entzündet es sich schon bei 20°. — Das leicht entzündliche Phosphorwasserstoffgas scheint sich von dem schwer entzündlichen durch einen grösseren Phosphorgehalt zu unterscheiden. Beide Phosphorwasserstoffgase sind farblos, riechen nach faulen Fischen, röthen Lacmus nicht, werden vom Wasser nur in geringer Menge verschluckt. Beide verdichten sich mit iodwasserstoffsauern

Gas zu weissen, leicht verdampfbaren Würfeln, und spielen in dieser Verbindung die Rolle einer Basis.

4. *Verbindungen des Phosphors mit Chlor, Brom und Jod.*

Mit *Chlor* sowohl als mit *Brom* bildet der Phosphor zwei Verbindungen; die Verbindungen des Chlors mit Phosphor sind denen des Broms mit Phosphor vollkommen analog. Die eine dieser Verbindungen entspricht der phosphorigen Säure, die andere der Phosphorsäure, d. h. die erstere wird durch Wasser in Salzsäure und phosphorige Säure, die letztere in Salzsäure und Phosphorsäure zersetzt.

Die der Phosphorsäure entsprechende Verbindung (Phosphorchlorid) entsteht, wenn man einen Ueberschuss von trockenem Chlorgas oder von trockenem flüssigem Brom mit Phosphor zusammenbringt. Diese Verbindungen sind fest, krystallisirbar. — Der der phosphorigen Säure entsprechende Chlorphosphor (Phosphorchlorür) wird erhalten, wenn man Phosphordämpfe durch erhitztes Chlorquecksilber (Calomel oder Sublimat) leitet, und die dampfförmige Verbindung in einer kalt gehaltenen Vorlage sich verdichten lässt: es bildet sich Chlorphosphor und metallisches Quecksilber; oder indem man trockenes Chlorgas ganz langsam in eine Phosphor enthaltende Retorte leitet, die gelinde erwärmt wird und mit einer trockenen Vorlage in Verbindung steht. Auf diese Weise kommt immer nur wenig Chlor mit überschüssigem Phosphor in Berührung, es bildet sich daher der weniger Chlor enthaltende Chlorphosphor, welcher sich, da er sogleich in die Vorlage überdestillirt, nicht in den chlorreicheren Chlorphosphor, durch Aufnahme von mehr Chlor, verwandeln kann. Diese Verbindung ist tropfbar-flüssig. — Der der phosphorigen Säure entsprechende *Bromphosphor* wird auf ähnliche Weise dargestellt, indem man entweder Phosphor in kleinen Mengen auf einmal so lange zu völlig trockenem Brom hinzufügt, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, die man vom überschüssigen

Phosphor abdestillirt, oder Phosphordämpfe über erhitztes Bromquecksilber im Maximum oder Minimum des Broms leitet.— Auch diese Verbindung ist tropfbar-flüssig.

Auch mit dem *Jod* lässt sich der Phosphor leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in verschiedenen Verhältnissen verbinden. Bei der Zersetzung dieser Verbindungen durch Wasser säuert sich das Jod durch den Wasserstoff, der Phosphor durch den Sauerstoff des Wassers.

5. Verbindungen des Phosphors mit Schwefel und Selen.

Mit *Schwefel* lässt sich der Phosphor in allen Verhältnissen verbinden; die Verbindung erfolgt sogar unter Wasser, unter lebhafter Feuerentwicklung. Man setzt daher zu geschmolzenem Phosphor nur wenig Schwefel auf einmal zu, und wartet, bevor man weitere Mengen zusetzt, bis die Verbindung erfolgt ist. Bei der Zersetzung, die dieses Gemisch durch Wasser, besonders in der Hitze, oder unter Einwirkung des Lichts erleidet, säuert sich der Schwefel durch den Wasserstoff, der Phosphor durch den Sauerstoff des Wassers.

Auch mit *Selen* lässt sich der Phosphor in allen Verhältnissen zusammenschmelzen.

Darstellung des Arsens und seiner Verbindungen mit den bisher betrachteten Elementen.

1. *Arsenik*. Das Arsenik findet sich in der Natur theils rein (gediegen), theils in Verbindung mit Schwefel und mit Metallen. Der Arsenikkies z. B. ist eine Verbindung von Schwefelarsenik und Schwefeleisen; wird er in Retorten geglüht, so sublimirt sich zuerst Schwefelarsenik, nachher metallisches Arsenik. — Man erhält auch metallisches Arsenik, wenn man ein Gemenge von arseniger Säure (weissem Arsenik) und Kohle oder schwarzem Fluss (einem Gemeng von Kohle und kohlen-säurem Kali) in einer Retorte erhitzt; der

weisse Arsenik wird durch die Kohle unter Bildung von kohlen-saurem Gas reducirt, und setzt sich im Hals der Retorte an. — Das Arsenik ist lichtbleigrau, von blättrigem Gefüge, krystallisirt, *aber nicht, wie der ihm so analoge Phosphor, im regulären System*; sein specif. Gew. ist = 5.9, es ist sehr spröde. Verdampft bei 180° ohne vorher zu schmelzen, unter Entwicklung eines eigenthümlichen Knoblauchgeruchs; wird jedoch der äussere Druck verstärkt, so schmilzt es vor dem Verdampfen.

2. *Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff.*

Das Arsenik bildet mit dem *Sauerstoff* zwei Verbindungen saurer Natur, die arsenige Säure und Arsensäure, welche, wie wir später sehen werden, der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure in Absicht auf Zusammensetzung und in andern Beziehungen höchst analog sind. — Ausserdem dürfte noch ein Suboxyd des Arsens anzunehmen seyn.

Die *arsenige Säure* (weisser Arsenik) wird immer durch Erhitzen des metallischen Arsens an der Luft dargestellt, wie oben (S. 53.) schon gezeigt wurde; es wird übrigens hiezu kein reines metallisches Arsenik, sondern Verbindungen desselben mit andern Metallen, namentlich mit Kobalt, Eisen u. s. f. angewendet; überhaupt wird der weisse Arsenik nur als Nebenproduct gewonnen. Auch erhält man die arsenige Säure durch Zersetzung des Chlorarsens mittelst Wasser. Es ist ein fester, weisser, leicht verflüchtigbarer Körper, der sich in kaltem Wasser schwierig löst und höchst giftig ist. *Arsensäure* wird in isolirtem Zustand mittelst Chlor erhalten, das man in Wasser leitet, in welchem arsenige Säure vertheilt ist: es bildet sich, durch Zersetzung des Wassers, Salzsäure und Arsensäure. Gewöhnlich stellt man diese Säure dar, indem man arsenige Säure mit einer Mischung von Salpetersäure mit etwas Salzsäure kocht; ich werde später die Theorie dieses Processes erklären. — Die Arsensäure ist eine feste, bei schwacher Glühhitze

nicht verdampfbare, bei mässig starker Glühhitze aber in Sauerstoffgas und arsenige Säure sich zersetzende, im Wasser leicht lösliche, höchst giftige Substanz. — Als *Suboxyd* des *Arseniks* betrachtet man die schwarze Rinde, mit welcher sich das meiste metallische Arsenik beim Aussetzen an die Luft überzieht.

3. Verbindungen des *Arseniks* mit *Wasserstoff*.

Mit dem *Wasserstoff* bildet das Arsenik eine feste und eine gasförmige Verbindung. Letztere wird erhalten, wenn man verschiedene, mit metallischem Arsenik zusammengesmolzene oder auch blos gemengte, leicht oxydirbare Metalle, namentlich Zinn, Zink, Eisen, mit Säuren (Schwefelsäure oder Salzsäure), oder (wenn das mit dem Arsenik verbundene Metall ein durch Wasser sehr leicht oxydirbares Metall, wie Kalium oder Natrium, ist) mit blossem Wasser zusammenbringt. Das Wasser wird zersetzt, sein Sauerstoff oxydirt das mit dem Arsenik verbundene oder gemengte Metall zu Salzbasis, die sich mit der zugesetzten Säure verbindet, während das Arsenik mit dem Wasserstoff des Wassers in Verbindung tritt. Man erhält diese Verbindung sogar, wenn man arsenige Säure oder Arseniksäure mit Schwefelsäure oder Salzsäure gemischt (bei Anwendung der stärkeren Arseniksäure ist nicht einmal Zusatz einer andern Säure nothwendig) auf solche Metalle (Zink, Eisen, Zinn) einwirken lässt. — Das so erhaltene Arsenikwasserstoffgas ist häufig mit Wasserstoffgas gemengt, wenn nemlich eine Verbindung einer zu geringen Menge von Arsenik mit einem der andern Metalle zu seiner Darstellung angewendet wird, und dieses ist in noch höherem Grad der Fall, wenn das Arsenik in keiner chemischen Verbindung mit dem andern Metall sich befindet, sondern mit demselben blos gemengt ist. Ein aus gleichen Theilen Zink und Arsenik zusammengesmolzenes Metallgemisch soll mit verdünnter Schwefelsäure reines Arsenikwasserstoffgas entwickeln.

Das Arsenikwasserstoffgas ist ein farbloses, widerlich riechendes Gas, dessen Einathmung selbst in sehr geringen Mengen höchst gefährlich, in grösseren schnell tödlich ist.

Die feste Verbindung des Wasserstoffs mit dem Arsenik, *Wasserstoffarsenik*, bildet sich bei der Zersetzung von Arsenikkalium durch Wasser, neben Arsenikwasserstoffgas. — Braunes Pulver, das beim Erhitzen Arsenikwasserstoffgas entwickelt. — Der Phosphor bildet übrigens unter gewissen Umständen eine ähnliche feste Verbindung mit dem Wasserstoff.

4. Verbindungen des Arseniks mit Chlor, Brom, Jod, Fluor.

Mit *Chlor, Brom, Jod, Fluor* bildet das Arsenik Verbindungen, welche der arsenigen Säure entsprechen, d. h. durch Wasser in Wasserstoffsäure und arsenige Säure zersetzt werden; Verbindungen, die der Arseniksäure proportional wären, sind nicht bekannt. Alle diese Verbindungen, mit Ausnahme der Fluorverbindung, lassen sich direct, durch unmittelbare Verbindung dieser Körper mit dem Arsenik darstellen; die Fluorverbindung wird durch Erhitzen von Fluorcalcium (Flussspath) mit arseniger Säure und Vitriolöl in einer bleiernen Retorte erhalten, wobei das Calcium durch den Sauerstoff der arsenigen Säure zu Kalk oxydirt wird, der sich mit der Schwefelsäure verbindet, indess das Arsenikmetall mit dem Fluor des Fluorcalciums in Verbindung tritt und in dieser Verbindung überdestillirt. — Auf ähnliche Weise lässt sich das Chlorarsenik darstellen, indem man Kochsalz (Chlornatrium), arsenige Säure und Vitriolöl miteinander destillirt. Es lassen sich ferner diese Verbindungen zum Theil auch auf die Weise darstellen, dass man das Arsenik auf die Verbindungen anderer schwerer Metalle, namentlich Quecksilber, mit Chlor u. s. f., bei erhöhter Temperatur einwirken lässt. — Das Chlorarsenik und Fluorarsenik sind farblose, leicht verdampfbare Flüssigkeiten, die auch in sehr starker Kälte flüssig bleiben; das Brom- und Jod-Arsenik sind bei der gewöhn-

lichen Temperatur fest, schmelzen aber und verdampfen leicht.

5. Verbindungen des Arseniks mit Schwefel, Selen und Phosphor.

Mit dem Schwefel bildet das Arsenik mehrere Verbindungen, die, wie wir später sehen werden, in vielen Beziehungen interessant sind. Von diesen Verbindungen führe ich nur die drei wichtigsten an, die wir vorderhand durch ihre Farbe bezeichnen können. 1) *Roths Schwefelarsenik* enthält die geringste Menge von Schwefel, die grösste von Arsenik. 2) *Orangegelbes Schwefelarsenik* enthält mehr Schwefel. 3) *Citrongelbes Schwefelarsenik* enthält noch mehr Schwefel. Zu bemerken ist übrigens, dass die Farbe der beiden zuletzt genannten Verbindungen oft kaum zu unterscheiden ist; doch ist n. 3. reiner gelb, ohne alle Beimischung von Roth. Die beiden ersten Verbindungen führen mehrere Trivialnamen: die erste wird *Realgar*, *Sandarach*, die zweite *Rauschgelb*, *Auripigment*, *Operment* genannt; die dritte, von welcher keine technische Anwendung gemacht wird, hat keine solche Namen. Das Operment entspricht der arsenigen Säure, d. h. es ist so zusammengesetzt, dass wenn durch Wasserzersetzung der Schwefel in Schwefelwasserstoffgas sich verwandelte, das Arsenik durch den Sauerstoff des Wassers zu arseniger Säure oxydirt werden würde. Die dritte Verbindung entspricht der Arseniksäure; dem Realgar aber entspricht keine bekannte Sauerstoffverbindung des Arseniks. Die erste und zweite Verbindung kommt in der Natur vor, die dritte nicht; die zweite entsteht durch gegenseitige Zersetzung des Schwefelwasserstoffs und der in einer Flüssigkeit aufgelöst enthaltenen arsenigen Säure, welche Zersetzung durch die Gegenwart einer stärkeren Säure, z. B. Salzsäure, sehr befördert wird, oder indem man Realgar mit Schwefel zusammenschmilzt. Die dritte der Arseniksäure entsprechende Verbindung entsteht auf gleiche Weise

durch gegenseitige Zersetzung des Schwefelwasserstoffs und der Arseniksäure. Das Realgar bildet sich beim Zusammenschmelzen von Operment mit Arsenik, und beim Erhitzen von zwei in der Natur vorkommenden Verbindungen des Eisens mit Schwefel und Arsenik, dem Schwefelkies und Arsenikkies. — Alle drei Verbindungen sind fest, leicht schmelzbar, bei abgehaltener Luft ohne Zersetzung verdampfbar, verbrennen, an der Luft erhitzt, zu schwefeliger und arseniger Säure. Diese drei Verbindungen des Arseniks mit Schwefel lösen sich sämmtlich in wässrigem Ammoniak (Salmiakgeist) auf; die der Arseniksäure proportionale (citrongelbe) Verbindung löst sich nur in concentrirtem wässrigem Ammoniak vollständig auf; bei Anwendung von verdünnterem Salmiakgeist bleibt Schwefel ungelöst.

Auch mit *Selen* und *Phosphor* lässt sich das Arsenik durch Zusammenschmelzen verbinden.