

23561.

Ueber Einwirkung

des

Phosphors

auf

einige kohlen-saure und bors-aure Salze

VON

Dr. G. Dragendorff,

Assistent am chemischen Laboratorium in Rostock.



Inaugural-Dissertation.

ROSTOCK.

Druck von Adler's Erben.

1861.

10780

5000473

Herrn Dr. Fr. Franz Schulze,

Ord. Prof. an der Universität Rostock etc..

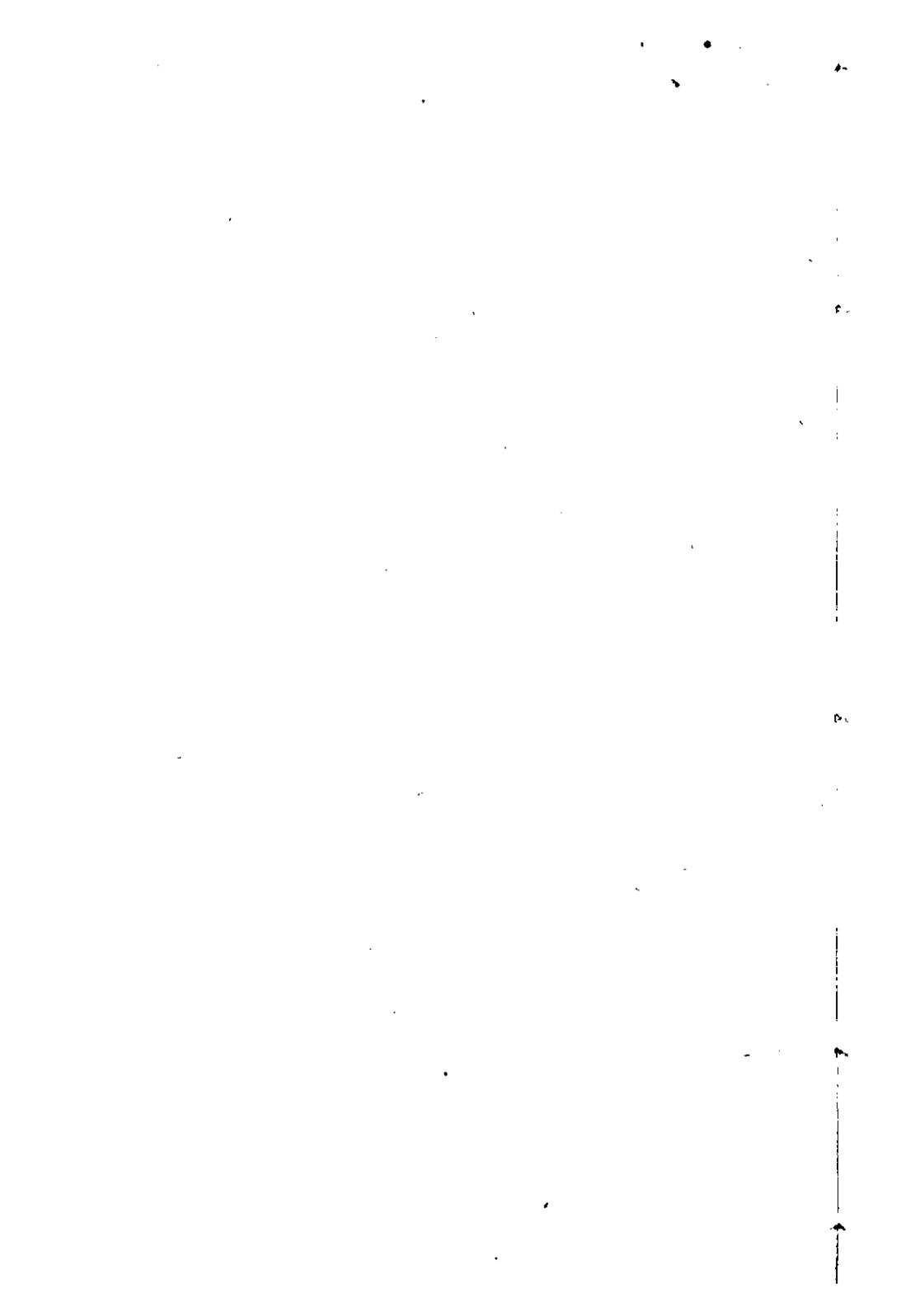
als ein schwaches Zeichen

wärmster Dankbarkeit und aufrichtigster Verehrung

gewidmet

vom

VERFASSER.



Ueber die Einwirkung des Phosphors auf Marmor theilte Tennant im Jahre 1793 Folgendes mit: „Bekanntlich wird die thierische Erde nicht durch Destillation mit Kohlenstaub zersetzt. Denn obgleich die Kohle die Lebensluft stärker anzieht, als der Phosphor, so wird doch die Luft in der Mischung durch zwei Anziehungen zurückgehalten: durch diejenige, die sie mit dem Phosphor verbindet, und durch die Verwandtschaft zwischen der Phosphorsäure und der Kalkerde. Daher kann die Lebensluft nicht entbunden werden, wenn diese beiden Anziehungen nicht überwunden sind: daher da dieselben stärker sind, als die, welche zwischen der Kohle und der Lebensluft stattfindet, so wird nur dann, wenn man zum Phosphor fixe Luft und Kalkerde setzt, die Lebensluft sich mit dem Phosphor vereinigen und man wird reine Kohle erhalten. Damit diese Bestandtheile ineinanderwirken, muss man Rothglühhitze anwenden. Man bringt nämlich in eine gläserne Röhre, die an einem Ende verschlossen, mit Sand und Thon überzogen ist, ein kleines Stück Phosphor hinein und darauf ein wenig gepulverten Marmor. Nach einer schwachen Verkalkung wirkt er noch schneller und zuverlässiger; vermuthlich, weil der verkalkte Theil durch unmittelbare Vereinigung mit dem Phosphor ihn verhindert, auf die fixe Luft auf der anderen Seite zu wirken. Nachdem diese Theile in die Röhre gebracht sind, muss man sie beinahe, doch nicht völlig, verschliessen. Hiedurch verhindert man den zur Entzündung nöthigen freien Luftumlauf und doch kann zum Theil die erhitzte Luft herausgehen. Ist die Röhre einige Minuten rothglühend gewesen, so nimmt man sie aus dem Feuer und lässt sie erkalten, ehe man sie zerbricht. Man findet alsdann ein schwarzes Pulver, das aus Kohle, Knochenerde und mit dem Phosphor verbundener Kalkerde besteht. Die Knochenerde scheidet man durch Auflösung in einer Säure, den Phosphor durch die Sublimation. — Aus diesen Versuchen folgt, dass entweder in den Versuchen, wo man fixe, brennbare und Lebensluft erhalten haben will, ein Versehen vorgefallen sei, oder dass die

„Basis der fixen und der brennbaren Luft, d. i. die Carbone und die brennbare Luft, einerlei sind.“ (Crelle's Chem. Annal. 1793. Band I. pag. 158—159.) Von hieraus scheint diese Thatsache in einige Lehrbücher der Chemie, z. B. in dasjenige Gmelin's (4. Aufl. Band I. pag. 546) und Regnault-Strecker's (4. Aufl. Band I. pag. 337) übergegangen zu sein. Ueber neuere, in diesem Theile der Chemie angestellte Arbeiten habe ich in der mir zugänglichen Litteratur keine Angaben auffinden können, ebensowenig darüber, von wem jene älteren, von Tennant angedeuteten Versuche ausgeführt sind. Die Wirkung des Phosphors auf borsaure Salze betreffend, führt Gmelin (Band I. pag. 553) nur an, dass Ersterer kein Bor freimache, jedoch ohne mitzutheilen, ob er selbst die hierauf bezüglichen Versuche angestellt habe.

Bei Wiederholung des Tennant'schen Versuches, namentlich, wenn derselbe auch auf andere kohlen-saure Salze ausgedehnt wurde, zeigte es sich, dass der Kohlenstoff nicht immer in der Form reiner Kohle abgeschieden wurde, sondern mitunter in einer anderen, im Wasser löslichen Verbindungsform, deren Bildungsbedingungen und Eigenschaften weiter zu untersuchen, ich mir zur Aufgabe gestellt habe. Da es sich im Verlauf meiner Untersuchungen herausstellte, dass die Entstehung obenerwähnter Substanzen wesentlich abhängig von der Natur der angewendeten kohlen-sauren Salze, sowie der Temperatur, welcher sie bei der Einwirkung des Phosphors ausgesetzt wurden, schien es mir wünschenswerth, auch die Wirkung des Letzteren auf borsaure Salze einem erneuerten Studium zu unterziehen.

I. Versuche mit kohlen-sauren Salzen.

Dieselben wurden zunächst in ganz ähnlicher Weise, wie von Tennant beschrieben, ausgeführt; da aber hiebei stets nur verhältnissmässig sehr kleine Mengen des kohlen-sauren Salzes zersetzt wurden, indem die obersten Lagen, nachdem sie mit Phosphordampf in Berührung eine schwarze Farbe angenommen hatten, die unter ihnen liegenden vor weiterer Einwirkung schützten, so modificirte ich das Verfahren dahin, dass ich amorphen Phosphor mit dem zu prüfenden Salze mengte und die Mischung in einem, nach Art der Verbrennungsröhren vorbereiteten Glasrohre so lange erhitzte, bis der überschüssige Phosphor abdestillirt war. Der erhaltene Rückstand wurde dann mit Wasser genügend extrahirt, das Ungelöstbleibende abfiltrirt und Abfiltrirtes, sowie Filtrat gesondert untersucht. Da es sich weiter herausstellte, dass die oben erwähnte lösliche Verbindung am reichlichsten und reinsten bei der Zersetzung von kohlen-saurem Natron resultirte, so will ich die mit diesem Salz ausgeführten Versuche vorausschicken.

Wird ein Gemenge von Phosphor mit kohlensaurem Natron auf obenbeschriebene Weise heller Rothglühbitze ausgesetzt, so wird der Kohlenstoff der Säure als solcher abgeschieden, jedoch nur dann, wenn der erstere Gemengtheil in bedeutendem Ueberschuss vorhanden ist (auf ein Aequivalent NaO , CO^2 mindestens 3 Aequivalente Phosphor), war völlige Zersetzung derselben möglich. Wurden die Mischungsverhältnisse 1 Aeq. Phosphor auf 1, 2, 3 und mehr Aeq. Soda gewählt, und resultirten stets Gemenge von Kohle, phosphorsaurem und unzersetztem kohlensaurem Salz, während Phosphor abdestillirte, jedoch bei den verschiedenen Versuchen in wechselnden Verhältnissen. Niedrigere Oxydationsstufen des Phosphors, sowie Phosphornatrium waren im Rückstande nicht nachzuweisen, und wenn Tennant angeht, dass sein überschüssiger Phosphor an Kalkerde gebunden gewesen, so beruht dies wohl schon deshalb auf einem Irrthum, als im Falle einer chemischen Einwirkung des Phosphors auf die Kalkerde Phosphorcalcium entstehen müsste, dessen Phosphor durch „Sublimation“ nicht abgeschieden werden kann.

Bei Anwendung eines Gemenges von 1 Aeq. NaO , CO^2 und 1 Aeq. P wurde ein Rückstand erhalten, welcher sich folgendermassen zusammengesetzt erwies:

2,3380 gr. enthielten 0,1678 gr. Kohle	=	7,1771 %
Dieselben gaben 1,2901 gr. 2MgO , PO^3		
entsprechend 0,8251 gr. Phosphorsäure	=	35,3336 %
2,8972 gr. enthielten 0,1540 gr. CO^2		
entsprechend 5,3499 % oder kohlens. Natron		12,8884 %
also an Phosphorsäure gebundenes Natron		44,6009 %

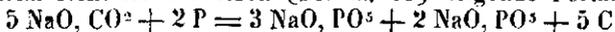
100,0000

es ist also demnach die Phosphorsäure als dreibasisch-phosphorsaures Natron vorhanden (obige 35,3336 % verlangen genau 46,2816 % NaO). Aus der zur Bildung letzteren Salzes nothwendigen Quantität kohlensauren Natrons berechnen sich 8,66 % freier Kohle, während nur 7,1771 % erhalten wurden, welchen Ausfall ich mir nur dadurch erklären konnte, dass ein Theil des Kohlenstoffs, mit dem sechsten, bei der Zersetzung von drei Atomen Soda frei werdenden Sauerstoffatome, zu Kohlenoxyd verbunden, entweiche. Für diese Vermuthung gewann ich auch wirklich dadurch Bestätigung, dass ich bei einem zu diesem Zweck angestellten Versuche, bei welchem die bei der Zersetzung gebildeten gasförmigen Producte über Quecksilber aufgefangen wurden, unter diesen bedeutende Quantitäten von Kohlenoxyd, sowohl durch die beim Verbrennen im Eudiometer erhaltenen Kohlensäure, wie auch an den übrigen, dem Kohlenoxyde eigenthümlichen Reactionen nachweisen konnte. Bei mehrmaliger Wiederholung dieser Versuche wurden Resultate erhalten, welche, abgesehen davon, dass stets verschiedene Mengen von Phosphor und Carbonat miteinander

in Wechselwirkung traten, mit dem obigen qualitativ und quantitativ übereinstimmten. Ich trage deshalb kein Bedenken, mir den Zersetzungsprocess folgendermassen darzustellen:



Gmelin stellt für denselben (Schem, 20) folgende Formel auf:



ob dieselbe aber durch Versuche oder nur durch Rechnung gefunden sei, giebt er nicht weiter an.

Wurde ein Gemenge von 1 Aeq. Phosphor und 2 Aeq. Soda auf gleiche Weise behandelt, so bestand die, nach Entfernung des unverbundenen Phosphors hinterbliebene Masse aus:

Kohlenstoff.....	1,8309 %
Kohlensaurem Natron.....	63,2846 %
Phosphorsäure.....	14,9180 %
an diese gebundenem Natron	19,9665 %

(33 gr. gaben 0,6042 gr. C; 0,9603 gr. gaben 0,2541 gr. CO^2 ; 0,2148 gr. gaben 0,0501 gr. 2 MgO, PO^5). Also auch hier 1 Aeq. Phosphorsäure mit 3 Aeq. Natron verbunden (die Rechnung verlangt 19,5405 % Natron).

Auch bei Anwendung von Gemengen, welche auf 1 Aeq. P 3 Aeq. NaO, CO^2 oder auf 1 Aeq. NaO, CO^2 mehr als 1 Aeq. P enthielten, war das Verhältniss der gebildeten Phosphorsäure zum mit ihr verbundenen Natron stets wie 1 : 3 und zeigten sich überhaupt nur insofern Verschiedenheiten, als grössere oder geringere Mengen von kohlensaurem Natron zersetzt wurden, jenachdem grössere oder geringere Mengen Phosphor angewendet waren. Jenes Verhältniss zwischen Phosphorsäure und Natron ist um so bemerkenswerther, als ja bekanntlich bei der Bereitung von Phosphor mittelst Reduction von saurem phosphorsauren Kalk ebenfalls ein nach jenem Typus zusammengesetztes Salz ($3 \text{ CaO}, \text{PO}^5$) resultirt.

Die bei allen diesen Versuchen erhaltene Kohle war von gleicher Beschaffenheit: tiefsammetschwarz, ohne jeglichen Metallglanz, stark abfärbend, äusserst voluminös und von so starkem Entfärbungsvermögen, dass sie die, bekanntlich sehr wirksame Weinsteinkohle über 10mal, Knochenkohle mindestens 28mal hierin übertraf. Auch das Absorptionsvermögen für Miasmata und Gase war auffallend stark, so dass ich mit Recht glaube, diese Kohle für letztere Zwecke empfehlen zu dürfen. Ein Gehalt an Phosphor oder chemisch gebundenem Wasser war nicht nachzuweisen, ebenso wenig, nach genügend fortgesetztem Aussüssen, die Gegenwart feuerbeständiger Stoffe. Beim Verbrennen mit Kupferoxyd gaben

gefunden:	berechnet:
1,5201 gr. CO^2	1,5228 gr.

Mit einem Gemenge von 4 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil starker Salpetersäure erhitzt, oxydirte sich diese Kohle sehr schnell,

indem eine ähnliche braune, in concentrirter Schwefelsäure, Wasser und verdünnten Alkalien lösliche, in verdünnten Säuren, Salmiak- und Kochsalzlösung unlösliche Substanz entstand, wie dies bei ähnlicher Behandlung der Zuckerkohle und des Kienrusses der Fall ist. (Siehe hierüber Brodie in Annal. d. Chem. u. Pharm. CXIV. pag. 9.) Rauchende Salpetersäure verwandelte beim Erhitzen langsam, Königswasser verhältnissmässig schnell in Kohlensäure. Schmelzendes Alkali war bei Luftabschluss ohne Wirkung. Das specifische Gewicht betrug 1,46 (bei 14° Cels.).

Als die obenbeschriebenen Versuche in der Weise wiederholt wurden, dass nur sehr schwache Rothglühhitze gegeben ward, so resultirte allerdings gleichfalls eine Quantität, mit der obenerwähnten Kohle übereinstimmende, aber zu gleicher Zeit zeigte sich die, von jener abfiltrirte Flüssigkeit stark braun gefärbt, und zwar ganz gleichgültig, welche der Mischungen von Phosphor und Soda angewendet wurde. Die etwas eingeeengte, mit Salzsäure übersättigte Flüssigkeit lieferte einen braunen, flockigen, in saurem Wasser unlöslichen, in reinem Wasser und alkalischen Flüssigkeiten leicht löslichen Niederschlag. Da aber die so gewonnene braune Substanz immer nur in sehr geringen Mengen entstand, so versuchte ich dieselbe dadurch in grösserer Quantität darzustellen, dass ich eine möglichst niedere Temperatur inne hielt. Die hierauf bezüglichen Versuche wurden dahin abgeändert, dass die Erhitzung des Rohres in einem Metallbade, bestehend aus einer Legirung von 1 Theil Blei und 2 Theilen Zinn, vorgenommen wurde. Als die Gränze der Einwirkung von Phosphor auf Soda erwies sich die Temperatur von 220° Cels.; als die günstigste Temperatur für die Entstehung der löslichen Substanz diejenige von 240° Cels., bei welcher bekanntlich der gewöhnliche P in die amorphe Modification übergeht. Wurde diese letztere möglichst eingehalten, so entstand eine dunkelbraune Masse, welche bei der Berührung mit atmosphärischer Luft, unter Bildung von Phosphorsäure und Abscheidung von Kohle, mit heller Flamme brannte, die aber, wenn sie sofort in Wasser getragen wurde, reichliche Mengen von selbstenzündlichem Phosphorwasserstoffgase entwickelte. (Wasserstoff war nicht, weder bei diesem Versuch, noch unter den flüchtigen Producten der Erhitzung, nachzuweisen, und wenn Tennant beschreibt, dass sich „brennbare Luft“ unter den Einwirkungsproducten des Phosphors auf kohlen-sauren Kalk gefunden hätten, so beruht dies sicher auf einem Irrthum, zu welchem vielleicht kleine Mengen von Phosphorwasserstoff Veranlassung gegeben haben.) Im Wasser löste sich zu gleicher Zeit das unzersetzte kohlen-saure Natron, neben phosphorsaurem Natron und jener tiefbraun gefärbten Substanz. Wurde die Flüssigkeit filtrirt, so blieb auf dem Filter meistens nur amorpher Phosphor zurück; nur mitunter war eine Spur von Kohle mechanisch beigemischt. Fester Phosphorwasserstoff war nicht darin enthalten.

Wurde das nach dem Erhitzen erhaltene Product anstatt in Wasser sogleich in Alcohol gebracht und zwar in einem Gefässe, dessen Luft durch CO_2 deplacirt war, so fand keine Entwicklung von Phosphorwasserstoff statt; es löste sich indessen auch nicht die braune Substanz. Die Lösung derselben, sowie die Gasentwicklung trat aber sofort ein, wenn der Alcohol abgegossen und durch Wasser versetzt wurde. Bei der Anwendung von Aether anstatt des Alcohols wurde Aehnliches beobachtet. Auch in der, wie oben beschrieben, dargestellten wässrigen Lösung war keine niedere Oxydationsstufe des Phosphors enthalten.

Wurde die Temperatur über den Siedepunkt des Phosphors gesteigert, so war die Ausbente an der braunen Substanz, welche indessen selbst dann, wenn die günstige Temperatur stundenlang eingehalten wurde, eine sehr geringe war, im Verhältniss zur Temperaturerhöhung minder gross. Im günstigsten Falle war das Gewicht jener Substanz 1,7033 % der zurückgebliebenen, vom unzersetzten Phosphor abfiltrirten Masse.

Der Reinigung der erwähnten Substanz stellten sich Schwierigkeiten entgegen, welche ich nicht ganz zu bewältigen im Stande war. Denn einerseits hat dieselbe im ungewöhnlichen Grade die Fähigkeit, bei ihrem Gefälltwerden andere lösliche Stoffe der Flüssigkeit zu entziehen, welche dann durch Auswaschen umsoweniger zu entfernen sind, als sie selbst in sauren Flüssigkeiten etwas löslich ist; andererseits aber wird diese Substanz auch dort, wo sie in Lösung sich befindet, mit zu Boden gerissen, wenn aus derselben andere Stoffe gefällt werden. Aus letzterem Grunde gelang besonders die Reinigung durch Vermittlung eines Barytsalzes, welches durch Schwefelsäure zersetzt werden sollte, nicht. Ich musste mich deshalb begnügen, die aus dem braunen Filtrat durch Salzsäure gefällte Masse mit salzsaurem Wasser auszuwaschen, bis dieselbe sich in grösserer Menge zu lösen begann, darauf in etwas verdünnter Natronlauge zu lösen und wiederum mittelst Salzsäure zu fällen. Bei der Fällung der braunen Masse wurden besonders phosphorsaure Salze, sowie die in der Flüssigkeit gelöste, aus dem Glase stammende Kieselsäure mit niedergehoben. Endlich kann ich nicht unerwähnt lassen, dass der Phosphor theilweise so fein vertheilt vorkommt, dass derselbe durch Filtriren nur schwierig vollkommen aus der Flüssigkeit zu entfernen ist, was bei der dunkeln Färbung der Lösung übersehen werden und zu der Vermuthung veranlassen kann, die braune Substanz sei phosphorhaltig, was nicht der Fall ist.

Die möglichst gereinigte Masse zeigte ausser den bereits angegebenen Reactionen noch folgende: Sie ist völlig unkrystallinisch, unlöslich in Alcohol, Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff; schwarzbraun; auf dem Bruch muschlig, harzglänzend. Aus ihren schwach sauren, neutralen und alkalischen Lösungen wird sie durch Chlorcalcium, Chlorbarium und Aetzbaryt, durch lösliche Magnesia-,

Zinkoxyd-, Eisenoxydul-, Eisenoxydsalze mit brauner Farbe gefällt, welche Niederschläge in concentrirter Chlorwasserstoff- und Salpetersäure löslich sind. Kupferoxydsalze fallen grünbraun. Salpetersaures Silberoxyd giebt einen schmutzigweissen, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag, Salpetersaures Quecksilberoxydul einen gelbbraunen, Zinnchlorür und Brechweinstein einen schmutziggelben Niederschlag. Sublimat und Goldchloridlösung fallen auch aus neutralen Lösungen nur sehr langsam und unvollständig. Mit Rhodankalium, Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid, sowie mit Galläpfelinctur wurde keine Fällung bewirkt. Kohlensäure Salze wurden nur bei starker Concentration und auch dann nur höchst unvollständig zersetzt. Möglichst concentrirte Kochsalz- und Salmiaklösung fallen aus concentrirter wässriger Lösung. Die Reaction war schwach sauer.

0,0358 gr. der gereinigten Substanz enthielten noch 0,0160 gr. feuerfeste Bestandtheile, entsprechend 44,69 % und 0,0053 gr. Phosphorsäure, entsprechend 15,00 %.

3,1325 gr. dieser Substanz, also gleichbedeutend 1,4000 gr. der Kohlenstoff-Verbindung gaben bei der Elementaranalyse (nachdem sie bei 110° Cels. getrocknet waren)

3,2791 gr. CO² = 0,8943 gr. C*)

0,5040 gr. HO = 0,0560 gr. H

also 0,4497 gr. O

es sind also demnach in der Verbindung die Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome im Verhältniss von 1:1.

Der Barytniederschlag, bei 100° Cels. getrocknet, verlor beim Erhitzen zwischen 100° und 150° Cels. noch 1,6 % Feuchtigkeit; derselbe lieferte beim Verbrennen 94,24 % kohlensuren Baryt oder 73,08 % Baryt, bestand also aus:

Organischer Substanz 25,32 Th.

Baryt 73,08 „

Wasser 1,60 „

Hieraus würde sich, abgesehen von der geringen Wassermenge, auf 2 Atome Baryt 1 Atom einer Verbindung = C³⁰ H¹¹ O¹¹ oder auf 4 Atome Baryt C⁶⁰ H²² O²² berechnen. Da es sich aber herausstellte, dass bei minderm Säuregehalt der Flüssigkeit beim Fällen mit Chlorbarium ein weit Barytreicherer, bei einer Präcipitation aus mehr saurer Lösung ein an Baryt ärmerer Niederschlag erhalten wurde, so muss ich um so mehr anstehen, irgend eine bestimmte Formel aufzustellen, als in letzteren Niederschlägen Verhältnisse aufgefunden wurden, die weder unter einander, noch mit dem Obigen in Uebereinstimmung zu bringen waren. Zu weiteren Untersuchungen, namentlich zur Ermittlung der Producte der Einwirkung von Hitze, des Chlors etc. reichte die vorhandene Substanz nicht aus. Die letztangegebenen Eigenschaften aber, so-

*) C = 6; O = 8.

wie die vorhin erwähnten Reactionen documentiren nahe Beziehungen dieser Substanz zu der Gruppe der Humuskörper, und wäre hiemit ein neues Beispiel der Entstehung einer hierhergehörigen Substanz aus rein unorganischem Material geliefert.

Da in der beschriebenen humösen Substanz ein Wasserstoffgehalt nachgewiesen, zu den besprochenen Versuchen aber stets völlig entwässertes kohlen-saures Natron angewendet war, so drängt sich die Frage auf, in welcher Verbindungform der Kohlenstoff in dem Resultate der Erhitzung vorhanden sei, bevor dasselbe, mit Wasser in Berührung, Gelegenheit zum Umsetzen und Binden von Wasserstoff erhält. Leider war es indessen nicht möglich, diese Verbindungsform zu isoliren, doch glaube ich, wenn ich alle die Erscheinungen, welche sich im Verlauf der Untersuchung mir aufgedrängt haben, zusammenfasse, wenn auch nicht beweisende, so doch bedeutende Argumente, welche zu weiterer Ventilation auffordern, für die Ansicht gewonnen zu haben, dass ihr ein, Phosphor im unoxydirten Zustande neben Kohlenstoff enthaltender Körper vorausgehe, welcher heller braun als die humöse Substanz gefärbt ist, sich an der Luft sofort zersetzt, indem der Phosphor verbrennt und Kohle abgeschieden wird, oder mit Wasser in Berührung in Phosphorwasserstoff, die humöse Substanz und wahrscheinlich Kohlensäure zerfällt, von Alcohol und Aether aber nicht zersetzt wird. Die nahen Beziehungen des Phosphors zum Stickstoff, deren Erforschung eine so bedeutungsvolle Stelle unter den Errungenschaften der neueren Chemie einnimmt, machen es nicht unwahrscheinlich, dass dieser Körper das Analogon irgend einer Cyanartigen Substanz sei, welches bei der Berührung mit Wasser zerfällt, indem Phosphorwasserstoff, wie bei dem Letzteren Ammoniak, und jener humusartige Körper, wie hier die sogenannte Azulensäure gebildet wird, welches in Berührung mit Alcohol grössere Haltbarkeit zeigt, wie es auch bei diesen der Fall ist, und das an der Luft und im Wasser nur deshalb leichter zersetzbar ist, weil der Phosphor zu Sauerstoff und Wasserstoff ein grösseres Verwandtschaftsstreben hat, als der Stickstoff. Liesse sich die Entstehung des Phosphorwasserstoffs beim Uebergiessen mit Wasser auf das voraufgehende Vorhandensein von Phosphornatrium zurückführen, so müsste beim Behandeln mit Alcohol wenigstens gasförmiger, nicht entzündlicher Phosphorwasserstoff entstehen, ausserdem auch fester Phosphorwasserstoff und unterphosphorigsaures Natron resultiren. Ferner wäre nicht erklärbar, warum erst nach der Entwicklung des Phosphorwasserstoffs die humöse Substanz in Lösung gelangt und warum endlich, wo bei stärkerer Temperatur statt Letzterer nur Kohle auftrat, kein Phosphornatrium entstanden sein sollte. Dass die humöse Substanz aus einem Kohlenoxydkalium hervorgegangen sein könnte, ist wohl schon dadurch widerlegt, dass bei der Bildung derselben, die man sich ähnlich derjenigen des rhodizon- und croconsauren Kalis denken könnte,

Wasserstoff hätte frei werden müssen und dass überhaupt bei dieser Temperatur noch kein Natrium, dessen Entstehung vorausgehen muss, gebildet wird. Dagegen lässt sich für die Ansicht, dass eine Phosphorkohlenstoffverbindung vor der humösen Substanz vorhanden gewesen, noch anführen, dass auch in genetischer Beziehung ein Analogon darin zu finden ist, dass Cyanverbindungen durch Erhitzen von kohlen-saurem Salz mit Stickstoff und Kohle entstehen, wenigstens dann, wenn wir die Bildung des Phosphorkohlenstoffs als einen secundären Process auffassen, welchem als primärer die Austreibung der Kohle vorausginge. Da nun, wie oben gezeigt, bei Anwendung stärkerer Hitzegrade nur Kohle erhalten wird, so folgerte daraus, dass bei jener höheren Temperatur der Phosphorkohlenstoff in Phosphor und Kohlenstoff zerlegt wird, ähnlich, wie Cyan durch Einwirkung des electricischen Funken oder durch Ueberleiten über glühendes Eisen in Kohlenstoff und Stickstoff gespalten wird. Die vorher zur Erklärung der völligen Zersetzung von kohlen-saurem Salz mit Phosphor gegebene Formel drückt demnach nur die Endproducte des Spaltungsprocesses aus.

Kohlen-saures Kali wird durch Phosphor noch leichter als das kohlen-saure Natron zersetzt; es gelang hier auch bei Anwendung geringerer Quantitäten Phosphors die völlige Zerstörung der Kohlen-säure. Die erhaltenen Producte, jenachdem höhere oder niedere Temperatur eingewirkt hatte, correspondirten denen, welche beim Natron erhalten wurden, nur dass die humöse Substanz, wie es schien, mitunter weiterer Umwandlung unterworfen war, was sich aus der grösseren Tendenz des Kali, sich möglichst starke Säuren zu bilden, erklärt. Zur Anstellung der fundamentalen Versuche konnte ich das Kalisalz schon deshalb nicht wählen, weil bei der grossen Hygroscopicität desselben es schwierig gewesen wäre, die Bildung der humösen Verbindung richtig zu erkennen.

Kohlensäurer Baryt wird nur in ziemlich beschränktem Grade zersetzt; es wurde indessen Kohle, aber nicht der humus-artige Stoff erhalten. Die Temperatur, bei welcher die Einwirkung begann, war mässige Rothglühhitze.

Meine Versuche mit kohlen-saurem Kalk stimmen im Allgemeinen mit denen Tennant's überein, doch gelang mir die Zersetzung bei Rothglühhitze, sowohl wenn derselbe in Form von Kreide, als von Marmor angewendet wurde, nur sehr unvollständig; bessere Resultate erfolgten bei Steigerung der Temperatur zu beginnender Weissglühhitze und Ueberleiten des Phosphors in Dämpfen (im Porcellanrohre), oder vorheriger partieller Calcination des Salzes. Von der humösen Substanz wurden nur einmal unbedeutende Spuren erhalten.

In einem Gemenge von kohlen-saurem Kalk mit Soda (gleiche Aeq.) wurde bei Rothglühhitze nur letzteres Salz zerstört,

bei weiterer Steigerung der Temperatur aber auch ein Theil des Ersteren.

Eine Mischung von kohlensaurem Natron mit Kohle und Phosphor lieferte bei der niederen Temperatur ein Gemenge, bei dessen Extraction die gesammte Kohle ungelöst zurückblieb. Der Kohlenstoff scheint also nur in *Statu nascendi* in die Verbindung mit Phosphor einzutreten.

Kohlensaure Magnesia, in Form von Magnesit und als Magnesia alba angewendet, verhält sich wie das Kalksalz. Kohlensaures Zinkoxyd, Manganoxydul und Kupferoxyd (basisches) werden leichter, Spatheisenstein sehr schwierig und unvollständig zersetzt.

II. Versuche mit borsauren Salzen.

Als ich amorphen Phosphor in der oben beschriebenen Weise auf entwässerten, möglichst fein gepulverten Borax bei der Schmelztemperatur desselben einwirken liess, erhielt ich eine dunkelbraune gläserne Masse, welche, mit Wasser ausgekocht, ein braunes amorphes Pulver hinterliess, dessen sämtliche Eigenschaften mit denen des geglühten Bors übereinstimmten. Phosphor war darin nicht nachweisbar. Die von Bor abfiltrirte Lösung war schwach grünbraun gefärbt, enthielt also ebenfalls eine im Wasser lösliche Borverbindung, wenn auch allerdings in so geringer Menge, dass ein Isoliren und weiteres Untersuchen unmöglich war. Bei 240° wurde noch keine Einwirkung beobachtet und auch bei einer Steigerung der Temperatur, bei welcher der Borax jedoch noch nicht schmilzt, zeigte sich eine solche nicht. Ich musste deshalb von dem Versuche, grössere Mengen der löslichen Substanz zu bekommen, abstehen. Auch die Abscheidung des unlöslichen Bors, welche dann am besten gelang, wenn durch möglichst schnelles Erhitzen die Schmelzung des Boraxes beschleunigt und so das Verdampfen des in der zähen Masse eingeschlossenen Phosphors verlangsamt war, fand stets nur in sehr geringer Menge statt. 100 Theile geschmolzenen Boraxes gaben im günstigsten Falle 0,21 Theile Bors.

Beim Behandeln des resultirenden Glases war einige Male ein sehr schwacher Geruch nach Phosphorwasserstoff bemerkbar, während ich bei anderen Versuchen denselben nicht wahrnehmen konnte, wahrscheinlich, weil die Quantität der Substanz, aus welcher dies Gas entsteht, wie es schon die geringen Spuren der löslichen Borverbindung erwarten lassen, nur so unbedeutend war, dass sich dasselbe der Beobachtung entziehen konnte. Daran zweifle ich indessen nicht, dass auch hier verschiedene Producte

und zwar, wie sich nach der Analogie mit der Kohlensäure erwarten lässt, reines Bor und ein Bor plus den Elementen des Wassers entstehen und dass der Entstehung der letzteren Verbindung die Bildung eines Borphosphors vorausgehe, der sich in analoger Weise zersetzt, wie die oben vermuthete Phosphorkohlenstoffverbindung. Dass das sogenannte lösliche Bor wirklich eine Wasserverbindung des Bors oder richtiger, eine Art Humusverbindung des Bors sei, wird dadurch um so wahrscheinlicher, da bei Behandlung des Borhaltigen Glases immer nur ein ganz bestimmter Theil des Bors in Lösung ging und das Wasser von dem Reste des Bors ungefärbt abließ. Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand behalte ich mir für eine spätere Zeit vor.

Auch bei Anwendung einiger anderer Borsalze (auch neutralen borsäuren Natrons) wurden ähnliche Erfolge erlangt.

Aus kiesel-säuren Salzen, namentlich aus zu Trockne verdampftem Kaliwasserglas, konnte ich durch Phosphor keine Spur Silicium frei machen; es entstand bei Anwendung des Letzteren, während aller Phosphor abdestillirte, eine Bimsteinartige, nur aus Kali und Kieselsäure bestehende, in Wasser sehr schwer lösliche Masse.
