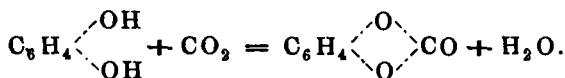


Kohlendioxyd im Entstehungsmomente auf Resorcin nach der Reaktionsgleichung einwirkte:



Nähere Mittheilungen über die hier beschriebenen Verbindungen werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Karlsruhe, 23. Juli 1881.

### 324. G. Lunge: Zur Reinigung des Naphtalins.

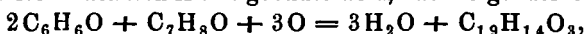
(Eingegangen am 25. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

So einfach auch der im Folgenden zu beschreibende Kunstgriff sein mag, so scheint es mir doch nicht unnütz denselben zu veröffentlichen, da ich aus Erfahrung weiss, dass die Darstellung von bleibend weissem Naphtalin noch als Fabrikgeheimniss betrachtet wird und nicht allen Fabrikanten bekannt ist. Ich bin meinerseits zu einer solchen Mittheilung berechtigt, da ich das Verfahren durchaus selbstständig durch eigenes Nachdenken gefunden habe und in der That durchaus nicht weiss, ob dasselbe oder ein ähnliches wirklich fabrikmässig irgendwo ausgeübt wird.

Bekanntlich röthet sich selbst sehr rein weisses Naphtalin nach kürzerer oder längerer Zeit an der Luft, und erst mehrfache Krystallisationen, Auswaschungen, Destillationen u. s. w. vermögen die Tendenz dazu zu beseitigen. Nun verlangen aber die Fabrikanten von Naphtol ein Naphtalin, welches dem Zustande chemischer Reinheit so nahe wie möglich kommt, und als ersteres Kriterium dafür erscheint gerade dessen bleibend weisse Farbe. Auf der anderen Seite kommt, nach als Geheimniss behandeltem Verfahren dargestellt, so billiges Rein-Naphtalin in den Handel, dass dafür jedenfalls kein complicirter, sondern ein einfacher und billiger Reinigungsprocess angewendet worden sein muss. Diese Lücke fiel mir bei der Bearbeitung eines (jetzt im Drucke befindlichen) Werkes über Steinkohlentheer in die Augen und veranlasste mich zu Versuchen, welche in der That sehr bald mit Erfolg gekrönt wurden.

Ich ging davon aus, dass die Röthung des Naphtalins derjenigen des Phenols sehr analog, und die Annahme gestattet scheint, es rühre die erstere davon her, dass das Naphtalin sehr schwer von den letzten Spuren von Phenol zu befreien ist. Nun ist es wohl ziemlich allgemeine Ansicht, dass die Röthung des Phenols auf einem Oxydationsprocesse beruht. Das allerreinste Phenol röthet sich nicht, bei Gegenwart auch nur von Spuren höherer Homologen dagegen tritt die

Röthung nach kürzerer oder längerer Zeit ein, und es scheint dabei die Gegenwart von Spuren von Mineralsäuren und von Sauerstoff ebenfalls eine unerlässliche Bedingung. Ob wirklich unter dem Einflusse der Mineralsäuren Aurin gebildet wird, nach folgender Gleichung:



oder ob eine andere rothe Verbindung entsteht, hat für die Praxis keinen Einfluss. Jedenfalls kann man hoffen, durch vorgängige Oxydation diejenigen Körper sofort zu bilden, welche sonst allmählig das Phenol oder Naphtalin röthen würden und sie als nicht flüchtige durch Destillation zurückzuhalten, so dass jetzt Produkte übergehen, denen die Fähigkeit sich zu röthen abgeht.

Von diesem Gedanken ausgehend, setzte ich bei der, sonst wie gewöhnlich durch starke Säuren und Alkalien ausgeführten, Reinigung des Naphtalins ein Oxydationsmittel zu und fand, dass man dann durch ganz einfache Operationen zum Ziele kommt. Das Roh-Naphtalin wird meist aus den Oelen gewonnen, welche nach der Behandlung des „Mittelöls“ mit Natronlauge (zur Gewinnung von Phenol) zurückbleiben, und es scheint daher angezeigt, gleich mit der Einwirkung von Säure zu beginnen; hätte man dagegen direkt aus den Theerölen auskrystallisirtes Naphtalin vor sich, so wäre eine vorgängige Behandlung mit Alkalien am Platze. Man schmilzt das Rohnaphtalin und setzt eine gewisse Menge Schwefelsäure zu, wobei man nicht einmal nothwendigerweise die stärkste, sondern auch 60grädige Säure anwenden kann. Im Grossen wird dazu jedenfalls 5—10 pCt. 66grädige Säure vom Gewichte des Naphtalins ausreichen; von 60grädiger Säure wird natürlich etwas mehr gebraucht. Wenn das flüssige Naphtalin und die Säure gut mit einander verrührt sind, setzt man allmählig 5 pCt. vom Gewichte des Naphtalins fein geriebenen Braunstein oder noch besser regenerirtes Mangandioxyd (getrockneten Weldon-Schlamm) zu und erhitzt auf dem Wasserbade, bis keine weitere Einwirkung mehr eintritt, was im Ganzen 15—20 Minuten dauert. Man lässt nun erkalten, schmilzt den Naphtalinkuchen mehrmals mit Wasser, zuletzt mit Zusatz von etwas Natronlauge und wieder mit reinem Wasser. Im Grossen brauchte man nicht das Erstarren des Naphtalins abzuwarten, sondern könnte die Säuren und Waschwässer immer durch Ablassen mit Hähnen von dem flüssigen Naphtalin trennen und gleich weiter arbeiten. Eine wiederholte Behandlung mit Säure oder eine solche mit starker Natronlauge erwies sich als völlig unnöthig. Dass man statt Braunstein andere Oxydationsmittel wird anwenden können, ist ganz selbstredend; weitere Versuche hierüber erschienen unnöthig, da ein billigeres Reagens kaum aufgefunden werden wird; selbst ein Luftstrom dürfte nicht billiger, dabei aber weniger wirksam sein und würde jedenfalls viel Naphtalin mit fortführen.

Der schliesslich gewonnene Kuchen wird nun destillirt, wobei weitaus die Hauptmasse ganz constant innerhalb 1—2 Temperaturgraden übergeht und als Rein-Naphtalin aufgefangen wird. Im Kleinen nimmt man dafür einen Kolben mit hohem Hals oder Fraktionierungsaufsatz; im Grossen jedenfalls am besten einen Dephlegmirungsaufsatz auf der Retorte.

Das von mir nach obigem einfachen und billigen Verfahren gewonnene Naphtalin hat sich seit 8—9 Monaten völlig weiss gehalten, während das daneben in demselben Schrank aufbewahrte „chemisch reine“ Naphtalin einiger der renommirtesten deutschen Fabriken schon längst Rosafarbe angenommen hat.

Die Versuche wurden unter meinen Augen von Hrn. Rud. Schoch ausgeführt, dem ich für den geleisteten Beistand hiermit meinen besten Dank sage.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

### 325. J. Brössler: Zur Darstellung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases.

(Eingegangen am 25. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1) Im Jahre 1826 glaubte J. Dumas<sup>1)</sup> auf Grund vorgenommener Versuche sagen zu dürfen, dass H. Davy im Unrechte war, als er behauptete, Zink, mit granulirtem Phosphor der Wirkung von verdünnter Schwefelsäure ausgesetzt, lasse selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entstehen! In seinem ausführlichen Memoire heisst es ferner, dass auf die angegebene Weise nur reines Wasserstoffgas entstehe, und wenn man die Säure erhitzte, so werde dem Wasserstoffgase nur Phosphordampf beigemischt.

Es war mir darum zu thun einen passenden Schulversuch für die Darstellung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases zu finden, und dabei kam ich zu anderen Resultaten als Dumas. Wenn man in einer gewöhnlichen Glasschale granulirtes Zink mit verdünnter Schwefelsäure zusammenbringt, die Wasserstoffentwicklung nicht allzu heftig werden lässt und nun einige Stückchen gewöhnlichen Phosphors hineinwirft, so findet nach kurzer Zeit eine regelmässige Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas statt. Die an die Oberfläche gelangenden Blasen dieses Gases verbrennen mit glänzendem Lichte unter Bildung eines schweren, weissen Rauches und unter gleichzeitigem Auftreten einer schwachen Detonation.

<sup>1)</sup> *Mémoire sur les combinaisons du Phosphore et particulièrement sur celles de ce corps avec l'hydrogène* par M. J. Dumas, 9. janvier 1826; *Annales de Chimie et de Phys.* I. s. t. 81, p. 185.