

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 Fraktionirungsaufsatze; im Grossen jedenfalls am besten einen Dephlegmirungsaufsatze 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 renommiretesten 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 beigebracht.

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.

Auf diese Weise kann die Darstellung dieses Gases auf dem Experimentirtische in der Schule schnell und gänzlich gefahrlos vorgenommen werden. Arbeitet man mit einer verdünnten Schwefelsäure, welche die gewöhnliche Zimmertemperatur besitzt, so empfiehlt es sich, um die Entwicklung zu beschleunigen, dass man die Glasschale (das Reaktionsgemisch enthaltend) auf einem Wasserbade auf 40—50° C. erwärmt. Eben so gut kann man zu Wasser und granulirtem Zink concentrirte Säure setzen und zwar so, dass man eine Temperaturerhöhung bis 40—50° C. erzielt.

Als Dumas Wasser, Schwefelsäure, Zink und Phosphor auf einander wirken liess, machte er die Beobachtung, dass zugleich mit dem Wasserstoff Gasblasen aufstiegen, die im Dunkeln leuchteten, sich auch an der Luft entzündeten, mit grünem Lichte verbrannten, aber, im Audiometerrohr gesammelt und mit einer Lösung von Kupfersulfat zusammengebracht, von demselben gar nicht absorbiert wurden! Ferner hob er hervor, dass das Experiment nur dann gelänge, wenn die angewandte Flüssigkeit auf 100° C. oder auf eine nur wenig davon verschiedene Temperatur erwärmt würde!

Dem gegenüber machte ich die Wahrnehmung, dass schon bei 40° C. selbstentzündliche Gasblasen auftreten, dass die Entwicklung bei 50° C. regelmässig und zwischen 65—70° C. stürmisch wird. Hat ferner die Entwicklung einmal begonnen, so wird dieselbe auch nicht behindert durch ein Sinken der Temperatur selbst bis auf 20° C.

Beim Beginn des nächsten Schuljahres werde ich in der Lage sein die Temperaturgrenze, bei welcher das Entstehen des selbstentzündlichen Gases aufhört, anzugeben, sowie ich überhaupt diesen Gegenstand weiter und eingehender zu verfolgen gedenke.

Um die Absorption des auftretenden Gases durch Kupfersulfatlösung nachzuweisen, brachte ich granulirtes Zink und verdünnte Schwefelsäure in eine zweihalsige Flasche und überzeugte mich vor Allem von der Reinheit des entwickelten Wasserstoffgases, insbesondere ob es frei von Schwefelwasserstoffgas, salpetriger Säure und Phosphorwasserstoffgas war. Nachdem ich diese Ueberzeugung gewonnen batte, brachte ich einige Stückchen gewöhnlichen Phosphors in die Flasche und verband die Entwicklungsrohre der Flasche mit einem eigens zusammengestellten Apparat zur Gasanalyse, den ich in einer folgenden Mittheilung ausführlich beschreiben und dessen Handhabung erläutern werde. Mit Hilfe dieses Apparates konnte ich eine nicht unbedeutende Absorption des in der Gasmessröhre enthaltenen Gasgemisches durch die Kupfersulfatlösung constatiren.

Ueber die Mengen des absorbierten Gases werde ich in der Folge berichten können, da ich bis jetzt eine bedeutende Reihe von Versuchen nicht anstellen konnte.

2) Eben so einfach und für Schulzwecke sehr brauchbar ist noch eine andere Darstellungsweise des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases.

Bringt man in einer gewöhnlichen Glasschale eine concentrirte Lösung von Aetzkali mit granulirtem Zink und einigen Stückchen gewöhnlichen Phosphors zusammen, so erfolgt erst nach geraumer Zeit eine langsame Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgase; erwärmt man aber auf dem Wasserbade etwa bis auf 60° C., so beginnt alsbald ein sehr regelmässiges Aufsteigen von sich selbst entzündenden Gasblasen. Will man das Erwärmen der Schale auf dem Experimentirtische in der Schule nicht vornehmen, vielleicht um Zeit zu ersparen, so benutze man einfach eine auf 60° C. vorgewärmte Kalilauge. Auch in diesem Falle geht die Entwicklung des selbstentzündlichen Gases ruhig weiter, wenn die Temperatur der Flüssigkeit selbst unter 20° C. sinkt.

3) Der Wasserstoff, wie er aus Zinn und Salzsäure entbunden wird eignet sich nicht zur Darstellung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases, wohl aber entsteht gewöhnliches Phosphorwasserstoffgas, wenn man in einer Glasschale Zinn, concentrirte Salzsäure und gewöhnlichen Phosphor zusammenbringt.

Sowie man aber zu dem Reaktionsgemische in der Schale einige Tropfen concentrirter Salpetersäure bringt, so beginnt sofort eine Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgase. Auch dieser Versuch eignet sich gut zur Vorführung in der Schule.

Dabei kann ich es nicht unterlassen darauf hinzuweisen, was Thénard über die Bildung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases gesagt hat: Bei allen Bildungsweisen des Phosphorwasserstoffgases, wo zugleich flüssiger Phosphorwasserstoff gebildet wird, ohne sofort zersetzt zu werden, entsteht selbstentzündliches Gas! Da nun, wie oben erwähnt wurde, das selbstentzündliche Gas aus Zinn, concentrirter Salzsäure und Phosphor unter Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure entsteht, und da ferner der flüssige Phosphorwasserstoff auch schon durch eine geringe Menge von Salzsäure zerstört wird,<sup>1)</sup> so ist die Darstellung des selbstentzündlichen Gases auf die beschriebene Weise als eine Ausnahme von der Regel Thenard's zu betrachten.

In meiner nächsten Mittheilung werde ich auch über das Verhalten des amorphen Phosphors unter den geschilderten Verhältnissen berichten.

Wien, im Juli 1881.

---

<sup>1)</sup> Graham, Otto (Michaelis), 2. Abth. erste Hälfte, S. 321.