L.

Ueber das Verschwinden brennbarer mit Sauerstoff gemengter Gase während der langsamen Verbrennung des Phosphors.

Von

Boussingault.

(Compt. rend. t. 58, p. 777.)

Um geringe Mengen brennbarer Gase in einem Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff zu bestimmen kann man sie direct verbrennen, nachdem man etwas Wasserstoff oder Knallgas zugesetzt hat. Diese Methode lässt hinsichtlich der Genauigkeit nichts zu wünschen übrig, man muss aber mit ziemlichen Mengen Gas arbeiten, und natürlich wegen der geringen Volumverminderung nach der Verpufung Temperatur und Barometerstand mit der grössten Schärfe beobachten. Wenn der Sauerstoff in dem Gasgemenge sehr vorwaltet, wenn z. B. nur einige Procent Stickstoff vorhanden sind, so kann man die Analyse dadurch sehr vereinfachen, dass man den Sauerstoff vorher absorbiren lässt.

Es sind bis jetzt nur zwei Substanzen bekannt, welche eine solche Absorption bei gewöhnlicher Temperatur schnell und vollständig bewirken: das pyrogallussaure Kali und der Phosphor. Ersteres absorbirt sowohl den reinen als auch den gemengten Sauerstoff, der Phosphor verhält sich dagegen anders. In atmosphärischer Luft verbrennt derselbe, wenn die Temperatur nicht unter $9-10^{\circ}$ liegt, langsam unter Bildung weisser Dämpfe, er leuchtet alsdann im Dunkeln. Dagegen findet diese langsame Verbrennung nicht statt in einem Gemenge aus 2 Vol. Sauerstoff und 1 Vol. Stickstoff oder in reinem Sauerstoffgas bei gleicher Temperatur und gleichem Druck.

Hat man es mit einem an Sauerstoff sehr reichen und an brennbaren Gasen armen Gasgemenge zu thun, so ist

die Anwendung des Phosphors wegen eintretender starker Temperaturerhöhung zu vermeiden, weil dabei nothwendig das brennbare Gas zersetzt würde. Man erreicht dagegen den Zweck, wenn man dem Gemenge das 3—4fache Volumen Kohlensäure zusetzt, und nun den Sauerstoff in der Kälte durch Phosphor absorbiren lässt. Der Phosphor verbrennt alsdann in diesem Gemenge gerade wie in atmosphärischer Luft unter Verbreitung weisser Dämpfe und Leuchten im Dunkeln. Die zugefügte Kohlensäure wird später durch Kali weggenommen.

Jede dieser drei Methoden: directe Verbindung, Verbrennung nach Anwendung von pyrogallussaurem Kali und Verbrennung nach Anwendung von Phosphor in der Kälte, giebt übereinstimmende Resultate; dagegen zeigen sich ziemliche Differenzen, wenn man dasselbe Gasgemenge vergleichsweise nach allen drei Methoden untersucht, wie der Verf. schon 1862 bei seinen Vegetationsversuchen (d. Journ. **93**, 1) zu beobachten Gelegenheit hatte.

So fanden sich in dem Gase, welches die unter Wasser befindlichen Blätter des Kirschlorbeers im Sonnenlichte entwickelten, durch directe Verbrennung und Wegschaffen der letzten Spuren CO_2 durch Kali 0,006—0,007 Kohlenoxydgas; bei Anwendung von pyrogallussaurem Kali und nachheriger Verbrennung ergab sich ein viel grösserer Gehalt an Kohlenoxydgas, was darauf hindeutet, dass das Pyrogallat, indem es sich oxydirt, eine gewisse Menge brennbares Gas erzeugt (vergl. dies. Journ. **92**, 330 u. 490; **93**, 128), und bei Verbrennung nach Anwendung von Phosphor in der Kälte fand sich stets viel weniger, manchmal gar kein Kohlenoxyd.

Dieses letzte Resultat veranlasste den Verf. zu specielleren Versuchen über diesen Gegenstand. Er füllte eine Glocke theilweise mit Stickstoff, der 1 C.C. Kohlenoxyd enthielt, schob dann ein Stück Phosphor hinein und liess nun so viel Sauerstoff Zutreten, dass der Phosphor langsam verbrennen konnte. Nachdem man 200 C.C. Sauerstoff hatte Zutreten lassen, wurden $\frac{3}{4}$ des Stickstoffs ins Eudiometer gebracht, wobei man aber kein Kohlenoxydgas mehr fand. Dieses Verschwinden des Kohlenoxydgases während der

langsamen Verbrennung des Phosphors ist jedenfalls dem dabei auftretenden activen Sauerstoff zuzuschreiben, der ja bekanntlich nach Schönbein's Versuchen sogar Stickstoff zu verbrennen vermag.

Die nachfolgenden Versuche sind auf folgende Weise angestellt worden. Man brachte in eine mit Quecksilber abgesperrte Glocke atmosphärische Luft oder reine Kohlensäure, dann ein gewisses Volum brennbares Gas, darauf Sauerstoff, und nachdem man die Gase durch Schütteln der Glocke gemischt hatte, ein Stück Phosphor, entweder frei oder an einem Platindraht befestigt, von dem man sich überzeugt hatte, dass er keine katalytische Kraft ausübt. Ausser dem Phosphor muss man aber noch etwas Wasser in die Glocke bringen, weil sonst die langsame Verbrennung nicht längere Zeit andauert. Zu Anfange eines jeden Versuchs wurde so viel Sauerstoff zugesetzt, dass der Phosphor langsam verbrennen konnte, und nach dem jeweiligen Verschwinden durch neuen ersetzt. Wenn auch der zuletzt zugesetzte Sauerstoff absorbirt war, liess man Kalilauge in die Glocke treten, zur Entfernung der phosphorigen Dämpfe und der Kohlensäure und verglich nun das übrig bleibende Gasvolumen mit dem ursprünglichen, wodurch man die Menge des verschwundenen Gases kennen lernte. In folgenden Versuchen sind die Resultate auf 0° und 0,76 M. Druck berechnet.

Nichtbrennbares Gas in C.C.	Darin C.C.		Brennbares Gas in C.C.	Verschwun- denes brenn- bares Gas in C.C.	Menge d. vom Phosphor ver- zehrten Sauer- stoffs in C.C.
	O.	N.			
55,47 atmosph. Luft	11,67	42,84	6,46 CO	0,86 CO	11,67
90,67 „ „	19,01	71,66	7,33 „	1,48 „	19,01
88,89 „ „	18,63	70,26	4,31 „	2,97 „	68,63
u. 42 C.C. Sauerst.					
89,26 atmosph. Luft	18,71	70,55	3,62 „	3,40 „	60,71
u. 42 C.C. Sauerst.					
92,38 atmosph. Luft	19,36	73,02	3,79 „	3,69 „	119,36
u. 100 C.C. Sauerst.					
87,75 atmosph. Luft	18,39	69,36	9,76 H	1,06 H	18,39
10,40 Knallgas	3,47		6,93 „	Alles	3,47
47 Sauerst. (auf 3 Mal)			69,44 CO	3,27 CO	47,00

Nichtbrennbares Gas in C.C.	Brennbares Gas in C.C.	Verschwun- denes brenn- bares Gas in C.C.	Menge d. vom Phosphor ver- zehrten Sauer- stoffs in C.C.
54 Sauerst. (auf 5 Mal)	90,81 CO	5,07 CO	54
230 „	70,48 „	10,04 „	230
112 „	70,56 H	2,02 H	112
130 „ u. 85 Kohlens.	4,04 CO	3,06 „	130
104 „ „ 94 „	7,91 „	5,13 „	104
249 „ (nach u. nach) u. 250 Kohlensäure	4,27 „	Alles	249
284 Sauerst. (nach u. nach) u. 250 Kohlens.	4,04 H	0,44 „	284

Diese Beobachtungen wurden unter ganz ähnlichen Verhältnissen gemacht, wie die sind, wenn es sich um Entfernung einer beträchtlichen Menge Sauerstoff durch langsame Verbrennung von Phosphor handelt. Es kam dabei häufig vor, dass 500 C.C. Sauerstoff, die nur mit einigen C.C. Stickstoff gemengt waren, durch Absorption entfernt werden mussten; diess gelingt aber nur, wenn man dabei Kohlensäure anwendet, weil man nur durch diese ein Gasgemenge erhält, in welchem die langsame Verbrennung des Phosphors bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. Man bringt in eine 350—400 C.C. fassende und mindestens 5 Centim. weite Glocke 250 C.C. CO₂, 50 C.C. O und 5—6 C.C. Wasser und ersetzt den Sauerstoff, wenn derselbe verzehrt ist, durch neuen, was oft mehrere Tage erfordert. Man darf die Operation nicht beschleunigen. Wenn das Gasvolumen zu gross wird, so hat man eine Entzündung des Phosphors zu befürchten, wodurch die schon erwähnte theilweise Zersetzung des brennbaren Gases eintritt. Es ist zur Vermeidung dieses Uebelstandes überhaupt zweckmässig, so viel Wasser zuzufügen, dass der Phosphor zum Theil unter Wasser liegt, also so zu verfahren, wie es am günstigsten für Bereitung des Ozons ist. Nichtsdestoweniger glaubt der Verf. doch nicht als bewiesen annehmen zu können, dass dieses Verschwinden des brennbaren Gases durch auftretenden activen Sauerstoff bewirkt werde.