394 Vogel, über Oxydation des Phosphors.

Chlorverbindungen gebildet werden mag, da die Alaunerze sehr arm an Chlorverbindungen sind.

Das specifische Gew. der Rohlauge war 1,3054; es entspricht diesem der Gehalt an festen Bestandtheilen, der in 1000 auf 297 bestimmt wurde.

100 Theile Rohlauge enthielten:

Schwefelsaure Thonerde	11,085
Schwefelsaures Eisenoxydul	9,773
— Natron	2,035
Schwefelsaure Magnesia	1,754
Schwefelsaures Mangan	0,174
— Kali	0,095
Schwefelsauren Kalk	0,120
Eisenchlorid	1,872
Chloraluminium	0,419
Chlormagnesium	0,334
Freie Schwefelsäure	0,563
Freie Chlorwasserstoffsäure	1,454.

LXIII.

Ueber die mannigfachen Hindernisse, welche bei Anwendung des Phosphors als eudiometrisches Mittel zu beachten sind.

Von

Dr. VOGEL jun.,

Assistenten im chem. Laborator. der K. Akademie der
Wissensch. zu München.

*Vorgelesen in der Sitzung der mathemat. physikal. Classe der
K. Akademie der Wissensch., den 8. Febr. 1840. *)*

Es ist eine allgemein anerkannte Thatsache, dass Phosphor

*) Die mathematisch physikalische Classe wird ersucht, diese erste Arbeit meines ältesten Sohnes mit freundlicher Nachsicht aufzunehmen, eine Bitte, welche ich auch an die verehrlichen Leser dieses Journals zu stellen, mir die Erlaubniss nehme.

A. Vogel,

Ord. Mitglied der K. Akademie der Wissenschaften
und Secretair der mathemat. physikal. Classe.

bei der gewöhnlichen Temperatur in reinem Chlorgas schmilzt, sich dann von selbst entzündet und mit einer schwach leuchtenden weissen Flamme brennt, woraus Phosphor-Chlorür oder -Chlorid entsteht.

Hr. Th. Graham, Professor an der Universität zu London, beobachtete zuerst, dass in einer Luft, der eine geringe Quantität Chlorgas zugesetzt war, die Eigenschaft des Phosphors, im Dunkeln zu leuchten, verloren ging. Durch diese Erscheinung aufmerksam gemacht, untersuchte er die Einwirkung einiger anderen Gasarten auf den Phosphor und erhielt mehrere interessante Resultate. Er fand nämlich, dass in einer Luft, der eine geringe Menge von ölbildendem Gas, Aetherdampf, Schwefelwasserstoffgas oder Terpentindampf beigemengt war, das Leuchten des Phosphors vermindert oder ganz aufgehoben wurde.

Ich nahm mir vor, einige dieser Versuche von Graham *) zu wiederholen und den Gegenstand noch weiter zu verfolgen.

Um die Quantität des Chlorgases, welche nothwendig ist, das Leuchten des Phosphors in der atmosphärischen Luft zu hindern, bestimmen zu können, brachte ich ein Stück Phosphor, an der Spitze eines Glasrohrs befestigt, in eine graduirte, durch Wasser gesperrte Glocke, welche 25 Cubikzoll Luft enthielt. Als der Phosphor in dieser Luft bei einer Temperatur von $+ 12,5^{\circ}\text{C}$. ruhig leuchtete, fügte ich 3,5 Cubikzoll Chlorgas hinzu, wodurch das Leuchten im Dunkeln nach einer Minute gänzlich aufhörte. Nachdem aber 1,5 Cubikzoll Chlorgas durch das Wasser wieder aufgelöst war und folglich nur noch 2 Cubikzoll Chlorgas mit der Luft vermenget blieben, fing der Phosphor allmählig wieder an, im Dunkeln zu leuchten. Es ergibt sich hieraus, dass 100 Volumina Luft durch einen Zusatz von 8 Raumtheilen Chlorgas die Eigenschaft verlieren, den Phosphor in's Leuchten zu bringen.

Wird zu einer Luft der 5te oder auch nur der 6te Theil ihres Volumens Chlorgas gesetzt, und dann in das Gemenge ein Stück trockner Phosphor in einem runden eisernen Löffel gebracht, so fängt er bei einer Temperatur von $+ 8^{\circ}\text{C}$. nach 2—3 Minuten an zu schmelzen, und wenn er vollkommen

*) S. Poggendorff Annalen der Physik, B. 17. pag. 375.

geschmolzen ist, so entzündet er sich in diesem Gemenge von selbst und brennt, nun nicht mehr, wie im reinen Chlorgas, mit weisser, schwacher, sondern mit sehr lebhafter, *stark leuchtender Flamme*, wobei sich ausser dem Phosphor-Chlorid auch rothes Phosphoroxyd nebst Phosphorsäure bilden.

Der Analogie nach zu schliessen, hätte man vermuthen sollen, dass das Brom eine dem Chlor ähnliche Wirkung auf den Phosphor ausüben werde. Diese Vermuthung bestätigte sich jedoch nicht durch den Versuch. In einer Flasche mit Luft, welche Bromdämpfe enthält, leuchtet der Phosphor bei $+10^{\circ}\text{C.}$ zwar schwächer als in reiner Luft, hört aber doch nicht ganz auf, darin zu leuchten. Wird die Temperatur bis zu $+18^{\circ}\text{C.}$ erhöht, so schmilzt der Phosphor, ohne sich indessen zu entzünden.

*Einfluss des Schwefelkohlenstoffs auf das Leuchten des Phosphors *).*

Wenn ein Stück Phosphor in einer angefeuchteten, durch Wasser oder Quecksilber gesperrten Glocke, welche 25 Cubikzell Luft enthält, mit weissen Dämpfen umgeben ist und im Dunkeln leuchtet, so bedarf es nur eines Tropfens von Schwefelkohlenstoff, in einem offenen Gläschen unter die Glocke gebracht, um das Leuchten des Phosphors augenblicklich aufzuheben. Während eines Zeitraumes von vier Tagen wurde auch nicht das geringste Leuchten wieder wahrnehmbar.

Wird das aus der mit Schwefelkohlenstoffdampf geschwängerten Luft zurückgenommene Stück Phosphor, ohne es abzuwaschen, in verschiedene andere Glocken mit frischer Luft gebracht, so fängt der Phosphor nicht wieder an zu leuchten. Es konnte ein solcher mit Schwefelkohlenstoffdampf durchdrungener Phosphor mehrere Tage in Berührung mit Luft bleiben, ohne dass er wieder anfang, weisse Dämpfe auszustossen, und im Dunkeln zu leuchten. Nur nach dem Abwaschen mit Wasser und Abtrocknen desselben vermittelst Filtrirpapier erhielt er wieder die Eigenschaft, in frischer Luft unter Lichterscheinung langsam zu verbrennen.

*) Es ist zu bemerken, dass alle hier aufzuführenden Versuche bei einer Temperatur von $+8-10^{\circ}\text{C.}$ angestellt wurden.

Ein Minimum von Schwefelkohlenstoff ist schon hinreichend, die bezeichnete Wirkung hervorzubringen; denn, wenn man einen Tropfen davon auf Papier ausbreitet und einen davon abgeschnittenen Streifen schnell unter die Glocke bringt, in welcher der Phosphor leuchtet, so wird das Leuchten desselben dadurch vollkommen aufgehoben.

Der Einfluss des Schwefelkohlenstoffes auf das Leuchten des Phosphors ist so gross, dass man sogar die Temperatur bis zum Schmelzpunkt des Phosphors = $35,8^{\circ}$ C. und noch darüber erheben kann, ohne die mindeste Lichterscheinung wahrzunehmen. Der Phosphor läuft an den Wänden des Glases herab, ohne weder weisse Dämpfe auszustossen, noch im Dunkeln zu leuchten.

Diesem Resultate zufolge darf man wohl annehmen, dass von allen Substanzen der Schwefelkohlenstoff am geeignetsten dazu sei, dem Leuchten des Phosphors Schranken zu setzen.

Wenn mit einer Auflösung von zwei Theilen Phosphor in einem Theil Schwefelkohlenstoff ein Stück Filtrirpapier benetzt und dasselbe in's Dunkle gelegt wird, so fängt das Leuchten des benetzten Papiers erst nach einigen Minuten an und zwar dann, wenn der Schwefelkohlenstoff gänzlich verflüchtigt ist. Hiervon ist der Grund darin zu suchen, dass beim Entweichen dieser Flüssigkeit eine sehr tiefe Temperatur hervorgerufen wird, bei welcher der Phosphor nicht leuchtet, und ausserdem setzt der Schwefelkohlenstoff selbst dem Leuchten des Phosphors, wie wir schon gesehen haben, ein mächtiges Hinderniss entgegen. Nun geht aber die Phosphorescenz an und nimmt allmählig zu, bis eine Entzündung mit lebhafter Flamme ausbricht. Auch leuchtet ein mit der erwähnten Flüssigkeit bestrichenes blaues Lakmuspapier nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit. So wie aber das Leuchten anfängt, wird das Papier roth, was zunimmt, bis das Verbrennen mit lebhafter Flamme erfolgt.

Einfluss des Kreosot und Eupion auf das Leuchten des Phosphors.

Wird Phosphor mit Kreosot übergossen und lässt man die gut verschlossene Flasche an einem dunkeln Orte stehen, ohne die Temperatur zu erhöhen, so befindet sich nach 24 Stunden

398 Vogel, über Oxydation des Phosphors.

schon so viel Phosphor in dem Kreosot aufgelöst, dass in demselben durch salpetersaures Silber ein schwarzer Niederschlag hervorgebracht wird und ein damit bestrichener Streifen Papier im Dunkeln bedeutend leuchtet. Das farblose Kreosot, in welchem einige Stücke Phosphor liegen, nimmt aber nach Verlauf von einigen Wochen beim Zutritt der Luft eine schwarzbraune Farbe an und wird allmählig dickflüssig. In diesem Zustande röthet es stark das Lakmuspapier und enthält eine freie Säure des Phosphors.

Als in eine Flasche von 50 Cubikzoll Luftgehalt, in welcher an der Spitze einer Glasröhre ein Stück Phosphor leuchtete, ein in Kreosot getauchter Papierstreifen gebracht wurde, ohne den Phosphor damit zu berühren, hörte der Phosphor sogleich auf, weisse Dämpfe auszustossen. Was hingegen das Leuchten anlangt, so war in den ersten Minuten keine Veränderung zu bemerken. Erst nach ungefähr 20 Minuten war ein bedeutendes Abnehmen desselben nicht mehr zu verkennen; das Leuchten verwandelte sich nach und nach in ein schwaches Glänzen, welches nach einer Stunde gänzlich verschwunden war. Erst wenn die Temperatur der Luft auf $+ 14^{\circ}$ bis 16° C. erhoben wurde, bemerkte ich wieder das Ausstossen weisser Dämpfe und ein schwaches Leuchten, welches vollständig wieder hervortrat, nachdem das Stück Phosphor mit vielem Wasser sorgfältig abgewaschen war.

Das Eupion verhielt sich zum Phosphor auf ähnliche Weise wie das Kreosot, nur mit dem Unterschiede, dass die Einwirkung mit geringerer Energie hervortrat. Um das Leuchten des Phosphors durch Eupion zu verhindern, musste eine etwas grössere Quantität als vom Kreosot angewendet werden. Auch dauerte es fast 2 Stunden, bis das Leuchten ganz aufgehört hatte.

In einem kleinen Fläschchen, mit Eupion angefüllt, wurde ein Stück Phosphor einige Tage hindurch aufbewahrt und vor dem Zutritt der Luft geschützt. Während dieser Zeit hatte das Eupion an seiner Durchsichtigkeit und Klarheit keinen Eintrag erlitten. Bei der Untersuchung fand sich, dass das Eupion schon eine bedeutende Quantität Phosphor aufgelöst hatte, indem durch salpetersaures Silber ein schwarzer Niederschlag entstand. Ein mit der Flüssigkeit benetzter Papierstreifen leuchtete im Dunkeln.

*Einfluss des schwefligsauren Gases auf das Leuchten des
Phosphors.*

Wenn man in eine mit Luft angefüllte Flasche, in welcher ein Stück Phosphor an einer Glasspitze stark leuchtet, etwa den 12ten Theil von der Luft schwefligsaures Gas streichen lässt, so hört der Phosphor nach 5 Minuten völlig auf zu leuchten, und bleibt mehrere Tage in diesem lichtlosen Zustande.

Stellt man die nicht ganz hermetisch verschlossene Flasche umgekehrt in das Wasser, so dass dasselbe nach und nach eindringen und das schwefligsaure Gas auflösen kann, so fängt der Phosphor, wenn das Gas gänzlich aufgelöst ist, nur schwach wieder an zu leuchten. Die geringe Menge der schwefligen Säure, welche seine Oberfläche umhüllt, scheint hinreichend zu sein, das Leuchten zu verhindern; nur dann, wenn er gewaschen, abgetrocknet und in frische Luft gebracht wird, fängt er wieder an zu leuchten. Es ist nicht einmal nothwendig, schwefligsaures Gas in die Flasche streichen zu lassen, eine geringe Menge flüssiger schwefliger Säure, d. h. eine Auflösung des Gases im Wasser, welche man in eine Flasche von 100 Cubikzoll Luft bringt, in welcher Phosphor leuchtet, ist hinreichend, um das Leuchten desselben gänzlich aufzuheben. Die Ursache, warum der Phosphor in einer Luft, welche etwas schwefligsaures Gas enthält, zu leuchten aufhört, liegt nun aber nicht darin, wie man zu glauben geneigt sein könnte, dass der Sauerstoff der Luft dazu verwendet wird, vom schwefligsauren Gas aufgenommen zu werden, um dasselbe in Schwefelsäure zu verwandeln; denn als ich die Luft, in welcher der Phosphor eben aufgehört hatte in der tiefsten Dunkelheit den geringsten Schein von Licht von sich zu geben, untersuchte, fand sich, dass sie von ihrem Sauerstoff noch nichts verloren hatte, und sich wie atmosphärische Luft verhielt.

Erhöht man die gewöhnliche Temperatur von $+10^{\circ}\text{C}$. bis zu 180°C ., so fängt der Phosphor in schwefligsaurem Gas wieder an zu leuchten und schmilzt schon bei dieser Temperatur. Diese Erscheinung möchte wohl mit der schon früher wahrgenommenen zusammenhängen, dass die Schmelzbarkeit

400 Vogel, über Oxydation des Phosphors.

des Phosphors bei gleichen Temperaturen im Stickstoffgas sich anders verhalte, als im Wasserstoffgas.

Es wurde ein Stück Phosphor in eine mit liquider schwefliger Säure ganz angefüllte Flasche gebracht und damit während 3 Wochen in Berührung gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit hatte der Phosphor eine mehr hellgelbliche Farbe als im natürlichen Zustande angenommen, was davon herrührte, dass die Oberfläche des Phosphors mit einem gelblichen Ueberzuge bedeckt war.

Durch salpetersaures Silber wurde die schweflige Säure sogleich schwarzbraun niedergeschlagen und enthielt eine Spur von Phosphor aufgelöst. —

Graham ist der Meinung, dass die Wirkung, durch welche gewisse Gase die Oxydation des Phosphors verhindern, wahrscheinlich mit der zusammenhänge, durch welche einige Gase das verpuffende Gemisch von Sauer- und Wasserstoffgas für den elektrischen Funken unentzündlich machen.

Weit davon entfernt, diese Ansicht in Zweifel ziehen zu wollen, glaube ich doch, dass es möglich wäre, die angeführten Erscheinungen noch auf eine andere Weise zu erklären. Das Leuchten des Phosphors beruht, wie bekannt, lediglich auf seinem Verbrennen, d. h. auf dem Verbinden desselben mit dem Sauerstoff der Luft. Befinden sich nun aber in der Atmosphäre Körper in Gas- oder Dampfgestalt, für welche der Phosphor bei der angegebenen Temperatur eine grössere Affinität als für den Sauerstoff der Luft zu haben scheint, so verbindet er sich vorzugsweise mit den angeführten Körpern, wodurch seine Verbindung mit dem Sauerstoff und folglich sein Leuchten nicht gestattet wird.

Zur Unterstützung dieser Ansicht könnte ich noch die Auflöslichkeit des Phosphors im ölbildenden Gas, welches bekanntlich das Leuchten desselben auf eine auffallende Weise verhindert, anführen. Nachdem ich nämlich ein Stück Phosphor mit diesem Gas mehrere Wochen in Berührung gelassen und zuweilen der Sonne ausgesetzt hatte, war es auf der Oberfläche mit einer gelblich weissen Schicht bedeckt und im Innern roth geworden. Bei Untersuchung des Gases fand sich, dass es eine Quantität Phosphor in Auflösung enthielt, indem salpeter-

saures Silber, damit geschüttelt, einen schwarzen Niederschlag gab.

Macht man nun eine Zusammenstellung von den Körpern, welche das Leuchten des Phosphors in der Luft verhindern, indem sie sich seiner Oxydation widersetzen, so ergiebt sich, dass ihre Zahl nicht unbedeutend ist. Graham hat gezeigt, dass der Phosphor gegen das langsame Verbrennen bei $+18^{\circ}\text{C}$. und unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre geschützt wird durch:

1 Vol. ölbildendes Gas auf 450 Vol. Luft.

4 Vol. Chlorgas auf 100 Vol. Luft.

20 Vol. Schwefelwasserstoffgas auf 100 Vol. Luft, und dass die Dämpfe von Schwefeläther, Naphtha und Terpenöl das Leuchten des Phosphors auf eine noch viel mehr empfindliche Weise zu verhindern im Stande sind.

Die Substanzen, welche nach den von mir angestellten Versuchen noch beigelegt werden können, sind:

- 1) Schwefelkohlenstoff,
- 2) Kreosot,
- 3) Eupion,
- 4) Schwelligsaures Gas.

Da nun von den meisten angegebenen Stoffen schon ein Minimum hinreichend ist, um das langsame Verbrennen des Phosphors zu verhindern, so dürfte wohl die Anwendung des Phosphors als endiometrisches Mittel deshalb sehr beschränkt werden müssen, indem man bei Analysen zu keinem genügenden Resultat gelangen könnte, wenn sich von den genannten Substanzen nur eine Spur in der zu untersuchenden Luft befindet.