Ueber die Eigenschaft des Phosphorwasserstoffgases, sich an der Luft von selbst zu entzünden;

VON

Thom. Graham.

H. Rose hat gezeigt, daß die beiden Phosphorwasserstoffgase, von welchen das eine an der Luft sich von selbst entzündet und das andere nicht, einerlei Zusammensetzung und das nämliche specifische Gewicht besitzen. Die verschiedenen Eigenschaften erklärte man aus ihrem Isomerismus. Aber es läßt sich nachweisen, daß die Selbstentzündlichkeit des einen Gases auf einem ihm beigemischten besonderen Stoff beruht, der ihm entzogen werden kann, wonach das Gas seine Selbstentzündlichkeit verliert.

1) Diese besondere Substanz kann ihm durch Holzkohle, welche zum Glühen erhitzt und unter Quecksilber abgekühlt worden ist, entzogen werden, wenn man $\frac{1}{500}$ von dem Volumen des Gases damit in Berührung bringt. Hierbei vermindert sich das Volumen nur um 1 Proc., welche Verminderung lediglich auf der Eigenschaft der Kohle beruht, eine gewisse Portion Gas zu absorbiren. Geglühter Thon hat auf das Gas eine ganz gleiche Wirkung. Diese besondere Substanz scheint in einer kleinen, vielleicht unendlich kleinen Proportion, vorhanden zu seyn, sie kann von den porösen Materien, die sie aufgenommen haben, nicht wieder abgeschieden werden.

2) Dämpfe von flüchtigen Oelen von Naphtha und Aether, so wie ölbildendes Gas und die übrigen Kohlenwasserstoffverbindungen, zerstören die Substanz, welche dem Gas die Selbstentzündlichkeit gibt, in kurzer Zeit oder sie heben seine Wirkung auf.

3) Concentrirte phosphorige und Phosphorsäure zerstören ebenfalls diese besondere Materie, eben so Arseniksäure, aber diese wirkt ziemlich rasch zersetzend auf das Phosphorwasserstoffgas selbst. Ein wenig Luft zerstört die Selbstentzündlichkeit einer grossen Quantität Gas, wahrscheinlich in Folge von gebildeter Phosphorsäure.

4) Eine sehr kleine Quantität von Kalium oder Kaliumamalgam vernichtet die Selbstentzündlichkeit des Gases, ohne daß es eine meßbare Volumenveränderung erleidet. Kalihydrat hat diese Wirkung nicht.

Die Eigenschaft, an der Luft sich von selbst zu entzünden, kann dem nichtentzündlichen Gas durch eine kleine Quantität des Dampfes von salpetriger Säure mitgetheilt werden. Der Dampf der salpetrigen Säure braucht nicht 1 Vol. auf 1000 Vol. Gas zu übersteigen; ist die Proportion der salpetrigen Säure grösser, so entzündet sich das Gas nicht, wird aber selbstentzündlich durch Hinzuthun von Phosphorwasserstoffgas (nichtentzündlichem). Das Gas behält diese Eigenschaft 24 — 28 Stunden lang, wenn es über Wasser, aber eine kürzere Zeit, wenn es über Quecksilber steht. Reines Stickstoffoxyd verhindert die Verbrennung des Phosphorwasserstoffs und kann die salpetrige Säure nicht ersetzen. Das Hinzubringen der salpetrigen Säure kann auf verschiedenen Wegen geschehen. Käufliche Schwefelsäure mit 3 Th. Wasser verdünnt und abgekühlt, enthält salpetrige Säure, welche dem Gas mitgetheilt wird, wenn man es damit in einer weiten Flasche schüttelt. Daher kommt es, daß das Wasserstoffgas, welches sich gleich im Anfang der Einwirkung von käuflicher Schwefelsäure auf Zink entwickelt, häufig benutzt werden kann, um das nichtentzündliche Gas selbstentzündlich zu machen, wenn es zur Hälfte von seinem Volumen damit gemischt wird. Die salpetrige Säure von Dulong kann man direct zu dem Gas über Quecksilber mittelst eines damit

angefüllten Glaskügelchens bringen. Am besten ist es indessen immer, wenn man Wasserstoffgas mit salpetriger Säure schwängert. Zu diesem Zweck bringt man in ein 3 Unzen-glas eine Drachme Salpetersäure mit einigen Tropfen salpetriger Säure (Dulong); man füllt das Glas mit Wasser voll und bedient sich dessen, um Wasserstoffgas damit aufzufangen. Setzt man dem Phosphorwasserstoffgas $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{6}$ von diesem Wasserstoffgas zu, so verändert sich seine Durchsichtigkeit nicht im geringsten, aber es wird dadurch im hohen Grade selbstentzündlich. Eine grössere Proportion salpetriger Säure wirkt meistens hindernd.

Das Phosphorwasserstoffgas, was auf diesem Wege selbstentzündlich gemacht wurde, besitzt nun eine große Aehnlichkeit mit dem Gas, was nach den gewöhnlichen Methoden als selbstentzündliches dargestellt worden ist. Das künstliche Gas verliert seine Selbstentzündlichkeit durch poröse Substanzen, durch die Kohlenwasserstoffverbindungen, durch Kalium und Kaliumamalgam, aber nicht durch Phosphorsäure. Keins von diesen Gasen kann lange Zeit über Quecksilber aufbewahrt werden, ohne seiner Eigenschaft, sich von selbst zu entzünden, verlustig zu werden.

Aus der Wirkung des Kaliums und der Kohlenwasserstoffverbindungen auf das gewöhnliche selbstentzündliche Gas scheint der Schluss zu folgen, daß die besondere Substanz, welche diese Fähigkeit bedingt, ein oxydirter Körper sey. Salpetrige Säure kann es nicht seyn, aber es ist vielleicht eine Oxydationsstufe des Phosphors, ähnlich zusammengesetzt wie die salpetrige Säure $2P_2O_5$. Bei allen Methoden der Darstellung dieses Gases wird eine Oxydationsstufe des Phosphors erzeugt, entweder unterphosphorige oder phosphorige Säure. *)

*) Wenn man erwägt, daß das selbstentzündliche Gas nach den gewöhnlichen Methoden in einer sehr alkalischen Flüssigkeit

Die Verbindung $\pm P_2O_4$ ist indessen hypothetisch und bis jetzt noch nicht direct dargestellt; übrigens macht die vollkommene Analogie zwischen dem Phosphorwasserstoffgas und dem Ammoniak seine Existenz nicht unwahrscheinlich.

Salpetrige Säure oder vielmehr untersalpetrige Säure besitzt eine gewisse Neigung, sich mit andern Säuren zu verbinden, sie mag insofern die Oxydirbarkeit des Phosphorwasserstoffgases befördern, als sie sich vielleicht mit der entstehenden Verbindung von Phosphor und Sauerstoff zu verbinden vermag; doch ist dies nur Vermuthung.

Merkwürdiges Verhalten des Wassers in einigen Salzen; *von Demselben.*

Außer den phosphorsauren und arseniksauren Salzen gibt es einige Klassen dieser Verbindungen, in denen eine gewisse Portion Wasser wesentlich zu ihrer Constitution gehört; Verbindungen der Schwefelsäure mit Magnesia, Zinkoxyd, Eisenoxydul, Kupfer, Nickel und Kobaltoxyd

entsteht, so scheint die Beimischung einer Säure sehr zweifelhaft zu seyn; wenn man überdies bedenkt, daß auch Ammoniakgas die Eigenschaft besitzt, das nicht entzündliche Gas selbstentzündlich zu machen, so kann man diese Erscheinung als bei weitem noch nicht genügend erforscht betrachten. Uebrigens wird Graham seine Versuche wohl fortsetzen, und einem so unermüdeten Forscher kann die wahre Ursache schwerlich verborgen bleiben. Wir entnehmen diese wichtigen Notizen einer Mittheilung, die der Autor Herrn E. Turner gemacht und die letzterer im Anhang seiner vortreflichen *Elements of Chemistry*, London 1835, S. 1036. abgedruckt hat.

J. L.