

naten kommen hier in einem Gerölllager unter der Dammerde vor, und werden aus dem Gerölle ausgewaschen. Mit ihnen finden sich in geringer Menge andere Edelsteine, wie Zirkon, Saphir, Zeilanit u. s. w. und unter diesen fand sich ein glänzendes Korn, das die Granatschleifer mit ihren Mitteln nicht schleifen konnten. Es wurde von dem Grafen Schönborn nach Prag geschickt, wo es von dem Prof. Schafarik als Diamant erkannt und bestimmt wurde. Es ist 57 Milligramme schwer, hat die Form eines Würfels mit abgerundeten Kanten, ist weingelb, stark glänzend, ritzt Saphir, hat also die Härte des Diamantes und so auch sein spezifisches Gewicht, welches bei dem Korne 3,53 gefunden wurde, so dass also kein Zweifel über die Aechtheit dieses Diamanten stattfinden kann. Er ist von dem Grafen Schönborn dem böhmischen National-Museum geschenkt worden.

**25. W. Müller (in Perleberg): Ueber das Leuchten des Phosphors.**  
(Eingegangen am 27. Januar.)

Die zuletzt über das Leuchten des Phosphors veröffentlichten Untersuchungen stimmen zwar in dem Resultate überein, dass die Oxydation die alleinige Ursache dieses Leuchtens ist, da jedoch die Ansicht, die Erscheinung könne auch durch Verdampfen des Phosphors hervorgerufen werden, durch zwei so anerkannt sorgfältige Beobachter wie Berzelius und Marchand vertreten wird, so ist in den folgenden Versuchen auf die Ursache des Leuchtens von neuem zurückgegangen. Weiter ist dann das Verhalten des Phosphors zu reinem Sauerstoff, zu Gemengen desselben mit indifferenten Gasen und zu den das Leuchten hindernden Stoffen geprüft werden.

Wasserstoffgas, von der Darstellung her mit Luft verunreinigt, wurde in einem Glaskolben durch eine Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure abgesperrt. Die Lösung blieb in einer grossen Fläche sieben Stunden mit dem Gase in Berührung, dann wurde in das letztere ein an einem Draht befestigtes Stück durch Destillation gereinigten Phosphors durch den Hals der Flasche hineingeführt, und es zeigte sich sofort ein deutliches und lebhaftes Leuchten. Zwei weitere Versuche liessen dieses Resultat ungeändert.

Der Versuch wurde nun so abgeändert, dass Eisenoxydulhydrat den Sauerstoff entziehenden Körper ausmachte. Nachdem das Wasserstoffgas vier Stunden mit demselben in Berührung gewesen, zeigte eine an einem Glasstabe eingeführte Phosphorkugel keine Spur von Licht, während sie aus der Atmosphäre des Wasserstoffs herausgenommen und an die Luft gebracht stark leuchtete. Auch nach einer zweistündigen Berührung des Wasserstoffs mit dem Eisenoxydul blieb der mit dem ersteren zusammengebrachte Phosphor völlig dunkel.

In einem neuen Versuche waren 100 C.C. Wasserstoff mehrere Stunden mit dem Oxydul in Berührung, und eine hinzugebrachte Phosphorkugel blieb dunkel, als darauf aber eine Luftblase von ungefähr  $\frac{1}{10}$  C.C. hinzugegeben wurde, zeigten sich sofort hell leuchtende Wolken, die auch  $\frac{1}{4}$  Stunde später noch zu bemerken waren, nach  $\frac{1}{2}$  Stunde war Alles dunkel. Durch eine später zugesetzte grössere Menge Luft wurden zuerst leuchtende Wolken gebildet wie vorher, dann zog sich das Licht nach der Oberfläche des Phosphors und blieb nun hier dauernd.

Bei einem folgenden Versuche wurde in entsprechender Weise wie bei früheren Versuchen von Berthollet und J. Davy der Phosphor aus dem Wasserstoff herausgenommen und dann auf 100 C.C. dieses Gases  $\frac{1}{10}$  C.C. Luft hinzugesetzt, es entstanden leuchtende Wolken, die nach einiger Zeit verschwanden. Neue  $\frac{1}{10}$  C.C. Luft bewirkten ein einmaliges Aufleuchten und alle weiteren Zusätze von Luft blieben ohne Erfolg.

Diese leicht ausführbaren Versuche beweisen auf das bestimmteste, dass die Oxydation die alleinige Ursache des Leuchtens ist. Eine sehr geringe Menge Sauerstoff kann die Erscheinung selbst auf längere Zeit hervorrufen und darin liegt die Erklärung für die entgegengesetzten Resultate früherer Untersuchungen. Der letzte Versuch zeigt, dass das Verdunsten ohne Leuchterscheinung vor sich geht, der Zutritt der Luft bewirkt Verbrennung und Aufleuchten und gerade dieser Versuch wie namentlich das langsame Vorschreiten des Processes führen darauf, dass der verbrennende Phosphordampf die Ursache des Leuchtens ist.

J. Davy fand, dass der Phosphor mit Sauerstoffgas unter gewöhnlichem Druck zusammengebracht nicht leuchtet und über die langsame Oxydation wird angegeben,\*) dass sie in reinem Sauerstoffgase weit weniger lebhaft erfolgte als in der Luft und in andern Gemengen.

Die Lebhaftigkeit der Oxydation zu prüfen, wurde Phosphor in einer durch Wasser abgesperrten Retorte mit einer Atmosphäre von reinem Sauerstoffgas umgeben. Doch eben so wenig wie sich Licht zeigte, machte sich eine Abnahme des Gasvolumens bemerklich, obgleich der Versuch Wochen lang fortgesetzt wurde. Eine Wiederholung desselben ergab dasselbe Resultat. Nun wurde Sauerstoff mit frischem Phosphor in eine Gasröhre eingeschmolzen und bei einer Zimmertemperatur von etwa  $16^{\circ}$   $2\frac{1}{2}$  Monat aufbewahrt; beim Oeffnen der Röhre unter Wasser zeigte sich keine Abnahme des Gasvolumens, beim Verdrängen des Sauerstoffs durch atmosphärische Luft entstanden Nebel und Licht. Demnach wird der Phosphor durch Sauerstoff unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht oxydirt.

\*) Graham-Otto, Lehrb. d. Chem., 3. Aufl., I, 498.

J. Davy und Schweiger\*) fanden den Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur in dem durch die Luftpumpe ebenso wie durch Beimengung fremder Gase verdünnten Sauerstoff leuchtend und zwar bei um so niedrigerer Temperatur, je weiter verdünnt war.

Um den Grad der Verdünnung, der zum Hervorrufen des Leuchtens nothwendig ist, kennen zu lernen, wurde bei der gerade gegebenen Temperatur von  $10^0$  bis  $11^0$  C. feuchter Phosphor mit möglichst reinem Sauerstoff in einer Glasröhre durch Quecksilber abgesperrt, so dass durch Heben und Senken der Röhre der Druck beliebig geändert werden konnte. Wegen der Schwierigkeit, den Anfang des Leuchtens zu erkennen und wegen der Leichtigkeit, mit der geringe Temperaturänderungen eintreten, wurde ein genaues Endresultat nicht erwartet, indessen gestaltete sich dasselbe wider Erwarten günstig. In dem entscheidenden Versuche wurde das Quecksilber im Innern der Glasröhre 12 Stunden unverändert 30 Centimeter über dem Niveau des äussern Quecksilbers gehalten, ohne dass irgend eine Einwirkung bemerklich gewesen wäre. Mit demselben Erfolge wurde die Höhe der Quecksilbersäule auf 32 Centimeter gesteigert, als jedoch 33 Centimeter erreicht waren, begann sehr bald das Leuchten und die Nebelbildung. Ein folgender Versuch führte zu demselben Resultat, Abkühlung brachte den leuchtenden Phosphor zum Erlöschen, die Wiederherstellung der früheren Temperatur brachte ihn von neuem zum Leuchten. Unter Berücksichtigung der Tension des mit dem Sauerstoff gemengten Wasserdampfes ergibt sich, dass das Leuchten des Phosphors beginnt, wenn der Sauerstoff um ungefähr  $\frac{1}{4}$  des ursprünglichen Volumens ausgedehnt ist.

Die Wirkung von dem Sauerstoff beigemengten indifferenten Gasen zu prüfen, wurde Phosphor in einer einfach gebogenen durch Wasser abgesperrten Glasröhre mit Sauerstoff zusammengegeben. Der Wasserstand in der Röhre blieb mehrere Wochen ohne Aenderung, dann wurde Wasserstoff hinzugegeben. Dabei zeigte sich jede aufsteigende Wasserstoffblase in dem Sperrwasser deutlich leuchtend, und erst nach mehrfachem, bald aufeinander folgendem Zuleiten von Wasserstoff war diese Erscheinung nicht mehr zu bemerken. Die Phosphordämpfe mussten also in dem Sauerstoffgase ohne Veränderung sich ausgebreitet haben, wie das auch von Berthollet und J. Davy beobachtet ist, sie waren dann vom Wasser absorbiert und machten nun die lufthaltigen Wasserstoffblasen leuchtend.

Weil die Löslichkeit des Phosphors oder der Phosphordämpfe nicht verzeichnet gefunden wurde, so erschien es nothwendig, diesen Gegenstand einer Prüfung zu unterziehen. Luftblasen, oder besser, Blasen von gewöhnlichem Wasserstoff in ein Wasser geleitet, in dem

\*) Schwg. 40,16.

Phosphor längere Zeit gelegen hatte, wurden hell leuchtend. Als ein Stückchen Phosphor in eine Retorte gebracht, dieselbe mit Wasser gefüllt und durch Wasser abgesperrt wurde, blieben gleich nachher eintretende Wasserstoffblasen dunkel, aber schon einige Stunden nachher wurden die Blasen beim Aufsteigen deutlich leuchtend. Da bei einem nachträglich angestellten Versuche derselben Art das Leuchten nicht bemerkt wurde, obgleich der Phosphor sechs Stunden mit dem Wasser in Berührung gewesen war, so wurde er noch dreimal wiederholt und dabei mit dem Einleiten des Wasserstoffs zwei Tage gewartet. Jetzt blieben in allen drei Fällen nicht nur die aufsteigenden Wasserstoffblasen längere Zeit leuchtend, sondern von Zeit zu Zeit erglühte auch noch die ganze den Wasserstoff berührende Wasserfläche in der Retorte. Aller Zweifel indessen, dass etwa mechanisch fortgerissene Phosphorstückchen einwirken könnten, wurde durch den folgenden Versuch beseitigt. Gut leuchtendes Wasser wurde in ein Probirglas filtrirt, das letztere unter Wasser umgestürzt, und dann Wasserstoff zugeleitet. Es zeigte sich deutliches Leuchten und der sich oben sammelnde Wasserstoff war voll von Nebeln. Die Löslichkeit des Phosphors in Wasser war somit erwiesen.

In dem vorher angegebenen Versuche wurde der Sauerstoff allmählig mit dem fünffachen Volumen Wasserstoff vermengt, ohne dass eine Einwirkung zu erzielen war, und erst durch nachherigen Zusatz einer bedeutenden Menge Stickstoff verschwand der Sauerstoff unter starkem Leuchten des Phosphors.

Stickstoff durch Erhitzen von Phosphor mit atmosphärischer Luft gewonnen, dem Sauerstoff bei mehreren Versuchen in der vier- ja fünffachen Menge zugesetzt, vermochte ihn zur Verbindung mit Phosphor nicht fähig zu machen. Als jedoch der Stickstoff durch langsame Verbrennung von Phosphor in atmosphärischer Luft hergestellt war, bewirkte er, mit  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{4}$  und dem gleichen Volumen Sauerstoff gemengt, das sofortige Leuchten des Phosphors.

Die Ursache für das abweichende Verhalten des zuerst angewandten Stickstoffs wurde in der Verunreinigung durch gleichzeitig gebildeten Phosphorwasserstoff vermuthet und eine Bestätigung für diese Vermuthung darin gefunden, dass jener Stickstoff einer atmosphärischen Luft zugesetzt, in welcher leuchtender Phosphor sich befand, das baldige Erlöschen des Phosphors bewirkte.

Ebenso wurde auch in dem folgenden Falle wie in dem oben erwähnten analogen das Ausbleiben des Leuchtens der Anwesenheit von Phosphorwasserstoff zugeschrieben. Ein Stückchen Phosphor war längere Zeit mit Sauerstoff in Berührung gewesen, und nachher wurde bei gewöhnlicher Temperatur dargestellter Stickstoff portionsweise bis zum mehrfachen Volumen des Sauerstoffs zugesetzt, ohne dass eine Wirkung zu bemerken war. Hier tritt wahrscheinlich die aus Phos-

phor und Wasser durch Einwirkung des Lichts beobachtete Bildung von Phosphorwasserstoff\*) hindernd ein.

Auch die weiteren Versuche, das Verhältniss von Sauerstoff und Stickstoff aufzufinden, bei welchem die Oxydation des Phosphors beginnt, führten zu sich widersprechenden Resultaten. Ein Gemenge aus gleichen Raumtheilen Sauerstoff und Stickstoff zeigte in dem einen Falle gar keine Einwirkung auf Phosphor, in dem andern verschwand der Sauerstoff vollständig, ja sogar Gemenge aus 4 C. C. Stickstoff und  $11\frac{1}{2}$  C. C. Sauerstoff, aus  $2\frac{2}{3}$  C. C. Stickstoff und  $12\frac{1}{4}$  C. C. Sauerstoff gaben ihren Sauerstoff gänzlich ab.

So wandte sich die Aufmerksamkeit auf die Beschaffenheit des angewandten Sauerstoffs. Derselbe war aus chloresurem Kali zum Theil mit, zum Theil ohne Anwendung von Braunstein dargestellt. Das denselben nach früheren Untersuchungen\*\*) öfter verunreinigende Chlor konnte auf die vorliegende Untersuchung modificirend einwirken, und aus einer grössern Zahl verschiedener Versuche lässt sich der folgende entschieden zu Gunsten dieser Ansicht deuten.

$23\frac{1}{2}$  C. C. Sauerstoff, durch Erhitzen von dem mit Braunstein nicht vermengtem chloresurem Kali dargestellt, wurde durch  $2\frac{1}{2}$  C. C. Stickstoff verdünnt und mit Phosphor zusammengegeben. Das Leuchten begann sofort, nach neunzehn Stunden waren  $2\frac{2}{3}$  C. C. des Gases verschwunden, nach 24 Stunden  $2\frac{1}{2}$  C. C., und das Leuchten war unter dessen sehr schwach geworden, nach 43 Stunden 3 C. C. und da Leuchten hatte vollständig aufgehört. In den folgenden 24 Stunden war keine Einwirkung mehr zu bemerken und ebensowenig in den folgenden 16 Tagen, obgleich das Volumen des Stickstoffs auf das Vierfache vom Volumen des Sauerstoffs gebracht wurde.

Es wurde vermuthet, dass die Verunreinigung des Sauerstoffs durch Chlor durch längere Berührung mit Wasser beseitigt werden könnte und es zeigte auch wirklich der einige Zeit durch Wasser abgesperrte Sauerstoff ein gleichmässiges Verhalten. Daher kam für die Folge ein solcher Sauerstoff allein zur Verwendung.\*\*\*)

Sauerstoff und Luft in dem Verhältnisse gemengt, dass nahezu gleiche Volumina von beiden Gasen vorhanden waren, bewirkten Leuchten und Nebelbildung. Nun wurde Sauerstoff zugesetzt, so dass ungefähr zwei Volumina desselben auf ein Volumen Stickstoff kamen und nachdem die Gase durch wiederholtes Schütteln gemengt waren hatte die Einwirkung auf Phosphor vollständig aufgehört. Allmählig wurde so viel Luft hinzugesetzt, dass das Leuchten wieder begann. Eine geringe Abkühlung der Glasröhre durch Wasser liess den Phos

\*) Gmelin, 6. Aufl., 1 Bd., 588.

\*\*) Repert. Pharm. (3) 3, 145. Poggd. Ann. 77, 17.

\*\*\*) Auch bei dem eben beschriebenen Versuche mit Sauerstoff und Phosphor über Quecksilber hatte der Sauerstoff einige Zeit über Wasser gestanden.

phor erlöschen, ein schwaches Erwärmen durch Berührung mit der Hand rief das Licht von neuem hervor. Das Verhältniss der Gasvolumina war wie 9:13,3 oder annähernd kamen auf 1 Raumtheil Stickstoff 1,5 Raumtheile Sauerstoff. Zu demselben Ergebniss führte auch ein folgender Versuch, und es musste also für die vorhandene Temperatur von  $17\frac{1}{2}^{\circ}$  das angegebene Verhältniss als das gesuchte angesehen werden.

Bei einer Vermischung von freiem Stickstoff mit Sauerstoff wurde das Verhältniss 1:1,6 gefunden, also keine wesentliche Abweichung von dem vorbergehenden.

Wasserstoff in dem Verhältnisse von 1:1,5 mit Sauerstoff gemengt, brachte bei einer Temperatur von  $16^{\circ}$  kein Leuchten des Phosphors hervor, und es musste, um die Einwirkung desselben zu erzielen, so viel Wasserstoff zugesetzt werden, dass die Volumina beider Gase gleich gross waren.

Um festzustellen, ob die für die Einwirkung auf Phosphor nothwendige Verdünnung des Sauerstoffs durch die Eigenthümlichkeit des Phosphors bedingt wird, oder ob sie auch für andere Oxydationen förderlich ist, wurden in einer grösseren Zahl von vergleichenden Versuchen die Temperaturen bestimmt, bei welchen die Einwirkung des reinen Sauerstoffs und der atmosphärischen Luft den oxydationsfähigen Körpern gegenüber beginnt. In keinem Falle zeigte sich die Einwirkung bei reinem Sauerstoff früher, während einzelne Versuche mit Kupfer, Eisen und Arsenik das Gegentheil andeuteten, so dass man den reinen Sauerstoff überhaupt als mit der geringeren Verwandtschaft begabt anzusehen hätte. Uebrigens können diese Versuche als unbedingt entscheidend nicht angenommen werden, weil die Oxydation ausserordentlich langsam anfängt; bei den nicht flüchtigen Oxyden scheint eine ganz dünne Schicht der Verbindung schon dem eingefüllten brennbaren Körper eine stark schützende Decke zu werden.

Bei der Entscheidung der Frage, in welcher Weise kleine Mengen bestimmter Stoffe das Leuchten des Phosphors verhindern, wurde von der oben ausgesprochenen Ansicht ausgegangen, dass der verbrennende Phosphordampf die Ursache des Lichtes ist. Daher wurde zuerst untersucht, ob die erwähnten Stoffe das Verdunsten des Phosphors hindern.

Unter übrigen gleichen Umständen wurde das eine Mal die Verdunstung in gewöhnlichem Wasserstoff bewirkt, das andere Mal in einem mit Leuchtgas zur Verhinderung des Leuchtens ausreichtem versetztem Wasserstoff. Die Wage zeigte im letzteren Falle sogar noch einen etwas grösseren Gewichtsverlust des Phosphors als im ersteren und ausserdem gab das Phosphorwasser nach der Oxydation durch Salpetersäure deutlich die Reactionen der Phosphorsäure. Das

Verdunsten des Phosphors war also nicht verhindert worden. Nun bleibt noch übrig entweder mit Graham anzunehmen, dass die fraglichen Stoffe den Sauerstoff unwirksam machen, oder den Phosphordampf, oder beide. Zur Entscheidung dieser Fragen wurde Phosphor mit Wasserstoff abgesperrt, bis das Leuchten beendet war, dann wurde von einem Gemenge aus drei Theilen Leuchtgas und einem Theile Luft hinzugesetzt, und es zeigte sich ein lebhaftes Leuchten, das jedoch bald aufhörte und auch durch weiteren Zusatz von Luft nicht zu erneuern war. Die Anziehung des Leuchtgases zum Sauerstoff machte denselben folglich nicht unwirksam. Man wird so zu der Ansicht gedrängt, dass die Anziehung der das Leuchten hindern- den Stoffe — wenigstens des Leuchtgases — zum Phosphordampf die Oxydation des letzteren verhindert, und diese Ansicht findet auch noch Bestätigung in dem folgenden Versuche. Phosphor war wie vorher in eine Atmosphäre von Wasserstoff gebracht, dann wieder Leuchtgas und einige Zeit nachher Luft hinzugesetzt. Jetzt zeigte sich auch beim ersten Hinzutreten der letzteren gar kein Licht, das Leuchtgas hatte den Phosphordampf durch eigene Anziehung gegen Sauerstoff unwirksam gemacht.

## 26. H. Limpricht: Ueber das Tetraphenol C, H, O.

(Eingegangen am 29. Jan.)

Die Ansicht, dass die Pyroschleimsäure eine der Salicylsäure ähnliche Constitution besitzt, macht das Auftreten des Tetraphenols bei der Destillation der pyroschleimsauren Salze wahrscheinlich. Der von Hrn. Rhode im hiesigen Laboratorium ausgeführte Versuch hat diese Annahme bestätigt.

Pyroschleimsaures Barium, innig gemengt mit etwa  $\frac{9}{10}$  Natroukalk, erhitzt man in kleinen Retorten und leitet die Destillationsproducte durch ein System mit Kochsalz und Schnee abgekühlter Röhren. In diesen condensirt sich eine gelbliche Flüssigkeit, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium rectificirt wird. — Das Tetraphenol ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruch, siedet bei  $32^{\circ}$  und verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur so rasch, dass ein Tropfen, an einen Glasstab gebracht, theilweise erstarrt. In einem mit Tetraphenol gefüllten Röhrchen, welche in eine aus Schnee und salpetersaurem Ammon bereitete Kältemischung gestellt wurde, zeigten sich nur am Rande der Flüssigkeit Krystalle.

Bei der Analyse wurden  $70,2\%$  C und  $6,0\%$  H gefunden, obig Formel verlangt  $70,6\%$  C und  $5,9\%$  H.

Gegen Säuren zeigt das Tetraphenol das für Pyrrol, Furfuralkohol und andere Verbindungen dieser Gruppe charakteristische Verhalten schon in der Kälte in eine braunschwarze, amorphe Masse (Pyrroth) zu verwandeln, die in Weingeist, Aether und Benzol unlöslich