

gegen Alkalilaugen höherer Konzentration anzustellen, und aus meinen bisherigen Versuchen ergibt sich, daß dieses Verhalten durch die Dissoziationstheorie allein nicht in befriedigender Weise gedeutet werden kann. Obwohl bereits mäßig verdünnte Lösungen von Alkalihydroxyden (z. B. 5%) die Entfärbungerscheinungen zeigen, wurden bei den Versuchen stets Alkalilaugen höherer Konzentration (für Kalilauge 25—50%) verwendet. Weitere, systematisch durchgeführte, Versuche, die event. eine theoretische Erklärung der sich hier abspielenden Vorgänge ergeben werden, sind im Gange.

Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, daß die Entfärbung der rotgefärbten Phenolphthaleinlösung bei Gegenwart von überschüssiger konz. Alkalilauge auch vom praktischen Standpunkte für den Analytiker von Interesse ist, da nach diesem Resultat konz. Alkalilaugen nicht ohne vorhergehende Verdünnung mit Wasser titriert werden dürfen. Hierauf wurde insbesondere von F. P. Treadwell aufmerksam gemacht.

### Abgekürzte Vakuummeter mit wiederherstellbarer Leere

(für die gewöhnlichen Laboratoriumszwecke).

Von Dr. LEO UBBELOHDE.

(Eingeg. 16.8. 1906.)

Im vor. Jahrgang dieser Zeitschrift S. 756 beschrieb ich schon ein abgekürztes Manometer mit wiederherstellbarer Leere

über dem einen Schenkel. Die dort beschriebene Vorrichtung ist jedoch nur bei sehr kleinen Drucken, wie sie bei Benutzung von ebenda beschriebenen Quecksilberluftpumpen usw. vorkommen, verwendbar.

Von mehreren Seiten wurde mir aber nahegelegt, das abgekürzte Manometer mit wiederherstellbarer Luftleere auch für weniger tiefe Leere, z. B. bei Vakuumdestillationen unter Benutzung von Wasserstrahlpumpen usw. einzurichten. Zwei

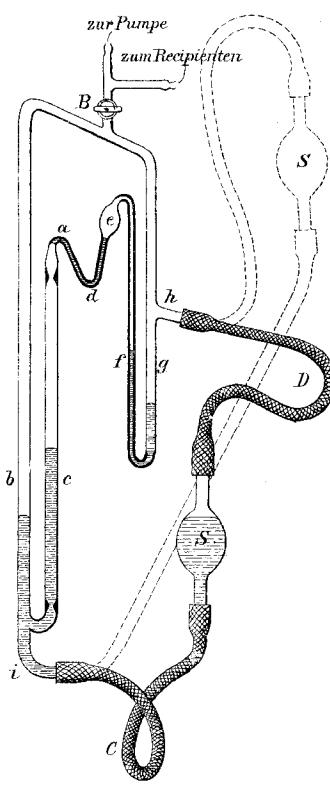


Fig. 1.

dementsprechende Apparate zeigen Fig. 1, 2 und 3.

Das Glasrohr b (s. Fig. 1) geht über in das mit Einschnürungen versehene Glasrohr c, daran schließt sich die Kapillare d, die Kugel e, ferner die Kapillare f und das Rohr g, welches wieder in das Rohr b übergeht. Bei i schließt sich der Gummischlauch C

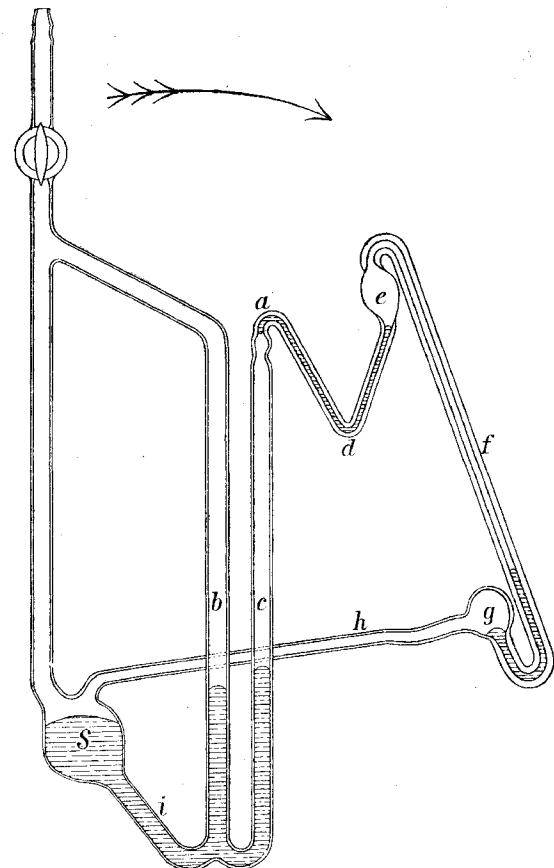


Fig. 2.

mit dem beiderseits offenen Glasgefäß s an, welches auf der anderen Seite mittels des Schlauches D mit dem Rohre g durch den Stutzen h verbunden ist. Die horizontale Schraffierung bezeichnet die Quecksilberfüllung des Apparates.

Herstellung der Luftleere. Man denke sich das Quecksilber aus den Rohren g, f und d zunächst entfernt und mit der Hauptmenge in b, c und s vereinigt. Wird der Apparat mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert, so bleibt das Quecksilber in den Teilen b, c und s in Ruhe und steht überall gleich hoch. Hebt man nunmehr das Gefäß s bis zu der durch unterbrochene Linien angegebenen Höhe, so steigt das Quecksilber in den Rohren b und c empor, füllt die Kapillare d, die Kugel e an und tritt auch in f und g ein. Senkt man darauf das Gefäß s wieder, so reißt das Quecksilber bei d ab, wodurch im Rohr e ein Torricellisches Vakuum entsteht. Das Quecksilber in den Rohren d, f und g fließt etwa so weit zurück, wie in der Fig. 1 gezeichnet ist.

Das Vakuum in c ist nun noch nicht äußerst tief, da die an den Wandungen des Rohres c verdichtete Luftsicht erst nach und nach verdampft. Hebt man das Gefäß s wieder, so wird deshalb noch eine kleine Luftblase durch d nach c übergetrieben. Wiederholt man das Heben und Sen-

ken des Gefäßes *s* aber noch einige Male, so schließt sich das Quecksilber unmittelbar an, zum Zeichen, daß *c* nunmehr luftleer ist. Überschüssiges nach gretendes Quecksilber läuft durch den Schlauch *D* in das gesenkte Gefäß *s* zurück.

Fig. 2 zeigt schematisch einen ganz ähnlichen Apparat, der sich von Fig. 1 wesentlich nur dadurch unterscheidet, daß er ohne Gummischlauch hergestellt ist<sup>1)</sup>. Die Herstellung des Vakuums

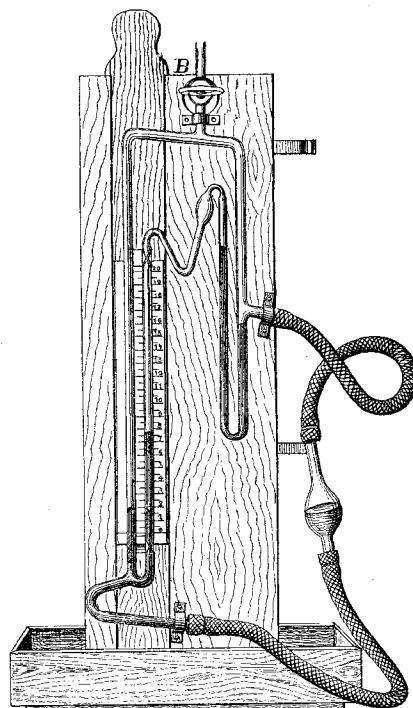


Fig. 3.

in *c* geschieht in diesem Apparat lediglich durch Neigen des Apparates in der Richtung des Pfeiles, bis das Quecksilber auf dem Wege *c-d-e-f* die Kugel *g* gefüllt hat, und Wiederaufrichten. Beim Wiederaufrichten läuft das Quecksilber aus der Kugel *g* durch *h* nach *S* zurück.

**A b l e s u n g.** Die Differenz der Höhen der Quecksilberoberflächen in *c* und *b* ist bei beiden Apparaten (Fig. 1 und 2) das Maß für den Luftdruck. Die Höhendifferenz wird leicht an einer verschiebbaren Spiegelskala abgelesen. Fig. 3 zeigt den zuerst beschriebenen Apparat in vollständiger Ausführung (Der Apparat Fig. 2 ist ganz ähnlich ausgestattet).

Bevor man die Schlauchverbindung zur Pumpe löst, muß der Hahn *B* geschlossen werden (der Apparat bleibt dann gebrauchsfähig). Zum Einlassen von Luft muß der Hahn *B* vorsichtig geöffnet werden (ebenso wie bei den gewöhnlichen abgekürzten Barometern). Hebt man vor dem Einlassen der Luft das Gefäß *s* und läßt es gehoben, bis der Apparat wieder durch die Wasserstrahlpumpe usw. evakuiert ist, so bleibt der Apparat ebenfalls gebrauchsfertig.

**V o r z ü g e.** Man kann jeden Augenblick feststellen, ob das Vakuum über dem einen Schenkel

noch vollkommen ist, und wenn dies nicht der Fall ist, dasselbe leicht während des Betriebes wieder herstellen. Nach Entleerung ist der Apparat leicht zu reinigen was, bei den gewöhnlichen Manometern unmöglich ist. Das neue Manometer ist nicht umfangreicher als die gewöhnlichen abgekürzten Manometer.

#### Abgekürztes Manometer in Verbindung mit Kompressions-Druckmesser.

Dasselbe Manometer mit wiederherstellbarer Leere, verbunden mit einem abgekürzten Kompressionsdruckmesser nach MacLeod zeigt Fig. 4. Den abgekürzten Kompressionsdruckmesser habe ich schon in dieser Z. 19, 756 (1906) beschrieben.

Dieser zusammengesetzte Apparat gestattet, den Gesamtdruck sowie die Partialdrucke von vollkommenen Gasen und gesättigten Dämpfen nebeneinander zu bestimmen; z. B. Wasserdampf neben Luft.

An dem abgekürzten Manometer wird der Gesamtdruck (Gas- + Dampfdruck) abgelesen, an dem Kompressionsdruckmesser nur der Partialdruck vollkommener Gase. Den Partialdruck gesättigten Dampfes findet man aus der Differenz der beiden vorigen Messungen. Betreffs Ausführung der Mes-

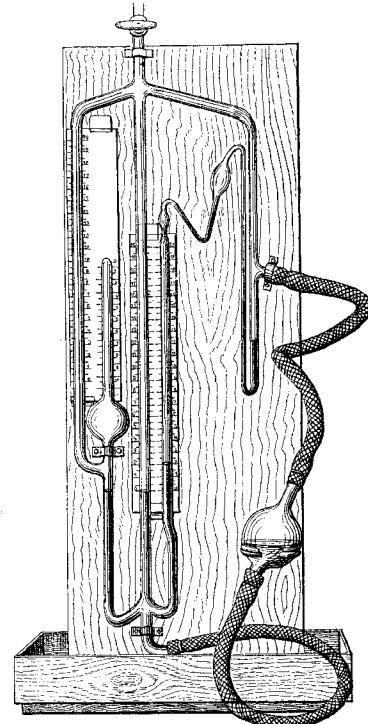


Fig. 4.

sungen muß ich auf meine früheren ausführlichen Darlegungen verweisen.

Die Apparate werden geliefert von Bleckmann & Burger, Berlin, Auguststraße 3a.

Zum Schluß mache ich zur Ergänzung meiner früheren Mitteilung noch darauf aufmerksam, daß vor mir von Herm. J. Reiff<sup>2)</sup> das Ver-

<sup>1)</sup> S. auch L. Webers Barometer.

<sup>2)</sup> Chem. Zeitschrift 1905, 429.

fahren der Luftdruck- und Dampfdruckmessung mittels der Kompressionsmethode in Verbindung mit Barometer beschrieben worden ist, was mir erst vor kurzem bekannt wurde. Diese Priorität bezieht sich jedoch nicht auf das in den Verhandlungen des Vereins für Gewerbefleiß 1906, S. 134 mitgeteilte Verfahren der Luftdruck- und Dampfdruckmessung mittels der Kompressionsmethode allein. Auch verweise ich auf die Arbeit von Wohl<sup>3)</sup>, welcher einen abgekürzten Kompressionsdruckmesser bei einem Apparat zur Evakuierung mittels durch flüssige Luft gekühlter Holzkohle benutzt.

## Untersuchungen über roten Phosphor.<sup>1)</sup>

Nach A. SIEMENS.

Das Gesetz vom 10./5. 1903, welches mit dem Jahre 1907 in Kraft trat, verlangt, daß giftiger gelber Phosphor bei der Herstellung von Zündwaren völlig ausgeschlossen wird. Es ist daher wichtig, Verfahren anzugeben, nach denen roter Phosphor und Schwefelphosphorverbindungen auf einen Gehalt an giftigem Phosphor untersucht werden können, um so mehr, als von technischer Seite behauptet worden ist, daß roter Phosphor infolge der Erschütterung beim Bahntransport sich teilweise in gelben Phosphor umwandeln könne. Die Untersuchungen des Verf. erstrecken sich zunächst nur auf den roten Phosphor, während die Schwefelphosphorverbindungen einer späteren Mitteilung vorbehalten sind. Wegen des theoretischen und praktischen Interesses, welches das vorliegende Problem bildet, möge die lehrreiche Siemensche Abhandlung in ihren Hauptpunkten hier kurz wiedergegeben werden.

1. Das Phasengleichgewicht zwischen gelbem und rotem Phosphor. Der Schmelzpunkt des gelben Phosphors liegt bei 44°, derjenige des roten Phosphors nach Chapman bei etwa 630°. Der Dampfdruck des gelben, festen P bis zu 44°, sowie der Dampfdruck des geschmolzenen P bis zu 630° ist größer, als der Dampfdruck des roten P bei gleichen Temperaturen. Beim geschmolzenen Phosphor erreicht er z. B. bei 290° bereits 1 Atm., während bei gleicher Temperatur der Dampfdruck des roten P noch nicht 0,1 Atm. beträgt. Der geschmolzene P stellt also in dem ganzen angegebenen Temperaturintervall gegenüber dem festen roten P die unbeständige Modifikation dar und kann als unterkühlte Schmelze des roten Phosphors aufgefaßt werden. Es liegt infolgedessen reine Monotropie vor; denn die hinreichend sichergestellten Dampfdruckkurven des festen gelben und festen roten Phosphors kommen nirgends zum Schnitt. Es kann daher eine spontane Umwandlung nur in der einen Richtung, nämlich vom festen oder geschmolzenen gelben Phosphor in den roten Phosphor stattfinden. Wenn die Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur ohne Katalysatoren (Licht, Jod, Selen) praktisch nicht stattfindet und erst oberhalb 260° merklich wird, so ist die Ur-

sache jedenfalls darin zu suchen, daß mit dem Übergang in die rote Modifikation gleichzeitig eine Polymerisation der P<sub>4</sub>-Mol. stattfindet, wodurch die schnelle Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den verschiedenen Phasen sehr verzögert wird. Die Tatsache jedoch, daß aus P-Dampf beim schnellen Abkühlen stets gelber Phosphor erhalten wird, ist einfach als Beispiel des Ostwaldschen Satzes von dem Auftreten der unbeständigen Form aufzufassen. Die einzige mögliche Annahme, daß durch die Erschütterungen beim Bahntransport des roten Phosphors innerhalb molekularer Entfernungen bedeutende Temperaturdifferenzen auftreten und zur Bildung von Dampf führen können, ist einmal wegen der leichten Entzündlichkeit recht unwahrscheinlich und erscheint auch deshalb äußerst erzwungen, weil der rote P aus Mol. größerer Komplexität besteht als die dampfförmige Phase. Nach dem Stande unserer Kenntnisse von den Phasen des Phosphors muß man also die Möglichkeit einer Rückverwandlung des roten P beim Transport verneinen.

2. Bestimmung kleinsten Mengen von gelbem Phosphor. a) Nach Mitscherlich. Die Empfindlichkeit der Mitscherlichen Probe ist außerordentlich groß. Nach Fresenius und Neubauer<sup>2)</sup> ist bei Anwesenheit von 1 mg P in 200 000-facher Verdünnung das charakteristische Phosphorleuchten eine halbe Stunde lang wahrzunehmen. Die Theorie dieses Leuchtens haben verschiedene Forscher zu klären gesucht. Russell<sup>3)</sup> und Joubert<sup>4)</sup> haben die Grenze des Sauerstoffdruckes festgestellt, oberhalb welcher kein Leuchten des P stattfindet, sowie die Abhängigkeit dieser Grenze von der Temperatur. (Bei 10° ungefähr 500 mm.) Nach Evans<sup>5)</sup> ist bis zu dieser Druckgrenze die Reaktionsgeschwindigkeit dem Sauerstoffdruck ungefähr proportional; indes treten Unregelmäßigkeiten auf, was Evans auf die primäre Bildung eines niedrigen Oxydes des Phosphors an der Oberfläche zurückführt; erst die weitere Oxydation desselben ist mit der Leuchterscheinung verbunden. Dieselbe Ansicht sprach Jungfleisch<sup>6)</sup> aus, dem es sogar gelang, dieses flüchtige Oxyd bei -10° zu kondensieren. Im Anschluß hieran konnte Verf. nachweisen, daß auch sorgfältig mit CS<sub>2</sub> ausgekochter roter P mit O ein flüchtiges Oxyd bildet, welches von einem CO<sub>2</sub>-Strom mitgenommen wird und beim Zutritt der Luft leuchtet. Der Unterschied gegenüber dem gelben P besteht beim roten P nur darin, daß das Leuchten erst bei etwa 90° auftritt; er beruht also nur auf einer verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Modifikationen des P. Bei der Prüfung von Handelsproben des roten P nach Mitscherlich ergaben einige ein negatives, andere ein positives Resultat. Es zeigte sich aber, daß unter Umständen jeder rote P zum Leuchten zu bringen ist, und zwar: 1. Wenn tagelang mit CS<sub>2</sub> ausgekochter

<sup>2)</sup> Z. anal. Chem. 1, 336 (1862).

<sup>3)</sup> J. chem. soc. 83, 1263 (1903).

<sup>4)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 78, 1853 (1874).

<sup>5)</sup> Z. physikal. Chem. 16, 315 (1895).

<sup>6)</sup> Compt. r. d. Acad. sciences 140, 444 (1905).

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 28, 4149 (1905).

<sup>1)</sup> Außerdem: Sonderabdruck, Berlin 1906, Julius Springer. Preis M 2,00.