

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 Wohl³⁾, welcher einen abgekürzten Kompressionsdruckmesser bei einem Apparat zur Evakuierung mittels durch flüssige Luft gekühlter Holzkohle benutzt.

Untersuchungen über roten Phosphor.¹⁾

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 P₄-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 Neubauer²⁾ 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. Russell³⁾ und Joubert⁴⁾ 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 Evans⁵⁾ 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 Jungfleisch⁶⁾ aus, dem es sogar gelang, dieses flüchtige Oxyd bei -10° zu kondensieren. Im Anschluß hieran konnte Verf. nachweisen, daß auch sorgfältig mit CS₂ ausgekochter roter P mit O ein flüchtiges Oxyd bildet, welches von einem CO₂-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 CS₂ ausgekochter

²⁾ Z. anal. Chem. **1**, 336 (1862).

³⁾ J. chem. soc. **83**, 1263 (1903).

⁴⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **78**, 1853 (1874).

⁵⁾ Z. physikal. Chem. **16**, 315 (1895).

⁶⁾ Compt. r. d. Acad. sciences **140**, 444 (1905).

³⁾ Berl. Berichte **28**, 4149 (1905).

¹⁾ Außerdem: Sonderabdruck, Berlin 1906, Julius Springer. Preis M 2,00.

roter P, der sich bei der Probe negativ verhielt, in Luft oder Wasser längere Zeit mit Glasperlen oder dergleichen geschüttelt wird, tritt bei der Wasserdestillation ein momentanes Aufleuchten ein. Daselbe findet statt, wenn das Siedekölbchen durch sehr rasches Erhitzen (mit schon vorgewärmtem Kryptol) fast momentan ins Sieden versetzt wird. 2. Ebenso wurde das Leuchten im Beobachtungsrohr bemerkt, wenn durch die siedende Flüssigkeit vorgewärmer Sauerstoff hindurchgeleitet wurde. Diese Erscheinungen lassen sich so deuten, daß der rote P, wie der gelbe, imstande ist, ein flüchtiges Oxyd zu bilden, mit dessen weiterer Oxydation das Leuchten verbunden ist, nur daß der rote P weniger schnell reagiert. Ohne gegen die bewährte *Mitscherlich* sche Probe in der forensischen Praxis sich wenden zu wollen, kommt Siemens zu dem Schluß, daß dieselbe streng genommen nicht dazu dienen kann, spurenweise im roten P enthaltenen gelben P nachzuweisen. b) Bestimmung kleinsten Mengen von gelbem Phosphor durch Metallsalzreaktionen. Nach Böttger⁷⁾ reduziert freier P Gold, Silber, Palladium aus ihren wässrigen Salzlösungen. Hierbei entstehen außer den reinen Metallen auch Metallphosphide. Nach Vanino und Hartl⁸⁾ scheiden sich Gold und Silber unter gewissen Bedingungen kolloidal aus. Siemens versuchte nun auf Grund dieser Reduktionserscheinungen die aus dem roten Phosphor durch Lösungsmittel ausziehbare Phosphormenge einfach annähernd quantitativ zu beurteilen. Um die Methode für die Praxis geeignet, d. h. nicht allzu empfindlich zu gestalten, wollte er dasjenige Metall wählen, welches am schwersten von Phosphor gefällt und in gewissen Konzentrationsbereichen der Lösung überhaupt nicht mehr reduziert wird. Einen Fingerzeig hierzu gab die Angabe Schenck⁹⁾, daß eine Phosphorelektrode sich gegenüber einer Wasserstoffelektrode negativ lädt; dies entspricht auch der Tatsache, daß bei Einwirkung von P auf Alkalien stets Wasserstoffentwicklung beobachtet wird. Hieraus folgt, daß der P alle Metalle, die edler sind als Wasserstoff, zu reduzieren vermag, was auch tatsächlich bestätigt werden konnte. Elektropositivere Metalle, als Wasserstoff, werden dagegen nicht mehr reduziert. Es würde hier zu weit führen, die zahlreichen Versuche anzuführen, die der Verf. mit verschiedenen Metallsalzlösungen unternahm, und es möge nur auf diejenigen mit ammoniakalischer Silberlösung eingegangen werden, die schließlich zu einer brauchbaren Methode führten. 1 ccm Benzol mit einem bekannten Gehalt an Phosphor wurde mit 1 ccm einer Lösung geschüttelt, die aus $1/10$ -n. Silbernitrat in 1,0-n. Ammoniak bestand. Es ergaben nach etwa einer halben Stunde: 1,0 bis 0,05 mg P einen schwarzen Niederschlag, 0,03 bis 0,01 mg P bräunlichrote bis gelbbraune Färbungen, zum Teil rotbraune Flocken, 0,005 mg P eine hellgelbe Färbung, 0,003—0,0008 mg P nur noch Spuren einer hellgelben Färbung. Nach längerem Stehen gehen die Reaktionen weiter, und es bildet

sich zuletzt immer ein Niederschlag. Nach der angegebenen Zeit aber sind die sich mit der Konzentration ändernden Farbennuancen sehr augenfällig.

Die hierauf basierende Vorschrift für die Untersuchung des roten Handelsphosphors ist nun folgende: „5 g roter Handelsphosphor werden in einem Erlenmeyerkolben am Rückflußkühler in einem kochenden Wasserbade eine halbe Stunde lang mit 150 ccm Benzol ausgezogen. Nach dem Erkalten der von dem roten Phosphor abfiltrierten Lösung wird zu 1 ccm derselben im Reagensrohr 1 ccm ammoniakalische Silberlösung, die durch Auflösen von 1,7 g Silbernitrat in 100 ccm 1,0-n. Ammoniak (spez. Gew. 0,992) erhalten ist, zugegeben und nach kräftigem Umschütteln der Lösung geprüft, ob eine Reaktion, d. h. eine Färbung eingetreten ist“.

Nach dieser Vorschrift ergaben alle Handelsproben innerhalb einer halben Stunde eine schwache Reaktion. Es liegt am nächsten, die so nachgewiesene geringe Phosphormenge der spurenweisen Löslichkeit des roten Phosphors in Benzol zum größten Teil zuzuschreiben. Aber selbst wenn man diese Möglichkeit bestreitet und die Reaktion ganz auf Rechnung des gelben Phosphors setzt, so wären in 1 kg rotem Phosphor nach obiger Übersicht nur etwa 0,3 g giftiger gelber Phosphor enthalten. Nach Kunkel¹⁰⁾ gelten als kleinste, tödlich wirkende Menge 50 mg, als sicher tödlich wirkende Menge 100 mg; es wäre dann die erstere in 166,7 g, die letztere in 333,3 g rotem Handelsphosphor enthalten. Ein solcher dürfte daher praktisch kaum zu beanstanden sein. Eine stärkere Reaktion, als soeben angegeben, wurde bei Handelsphosphor nur vereinzelt beobachtet.

3. Veränderung des roten Phosphors durch Erschütterung und Verreibung. Die Untersuchung über die anfangs erwähnte Möglichkeit einer Rückverwandlung des roten P, die schon vom Standpunkt der Phasentheorie äußerst unwahrscheinlich ist, ergab folgendes Resultat: Der rote Phosphor wird durch Erschütterung und Verreibung lediglich in einen feineren Verteilungszustand übergeführt, nicht aber in gelben Phosphor umgewandelt. Der fein verteilte rote Phosphor ist etwas löslicher und reaktionsfähiger, als der ursprüngliche rote Phosphor. Die Erzeugung des leichtlöslichen Anteils wird nicht durch die Schwere der Verreibungskörper (große Tonkugeln), wohl aber durch ihre Scharfkantigkeit (Granaten) begünstigt.

4. Gleichgewicht zwischen grobem und fein verteiltem roten Phosphor. Es konnte festgestellt werden, daß eine Lösung von feinverteiltem roten Phosphor übersättigt erscheint gegenüber grobem Phosphor als Bodenkörper, indem sich ein deutlicher Rückgang der Konzentration während der Versuchsdauer zeigte. Andererseits wurde die schon von Wegele und Kauffler¹¹⁾ gemachte Angabe bestätigt, daß eine gleichkonzentrierte oder noch konzentriertere Lösung von gelbem Phosphor bei Gegenwart von rotem Phosphor als Bodenkörper

⁷⁾ Jahrbuch physikal. Verein Frankfurt 1872 bis 1873, 14.

⁸⁾ Berl. Berichte 37, 3620 (1904).

⁹⁾ Berl. Berichte 36, 994 (1903).

¹⁰⁾ Handbuch der Toxikologie I. Hälfte 231 (1899).

¹¹⁾ Wiener Monatshefte 22, 700 (1901).

auch nach Monaten keine Abnahme in der Konzentration aufweist. Daraus folgt, daß beim Schütteln des roten Phosphors kein gelber Phosphor entstanden ist. Denn die aus dem geschüttelten roten Phosphor gewonnene Benzollösung verhält sich nicht wie eine Lösung von gelbem Phosphor.

5. Unterschiede im Verhalten der Lösungen von gelbem und rotem Phosphor. Von diesen Unterschieden sei hier nur der folgende charakteristische angeführt: Nach dem Eindampfen einer Lösung des roten Phosphors in Benzol mit verdünnter Salpetersäure konnte in keinem Falle die Bildung von Phosphorsäure nachgewiesen werden. Dagegen war dies

leicht möglich bei einer gleichkonzentrierten Lösung von gelbem Phosphor.

6. Potentialunterschiede zwischen gelbem Phosphor, grobem und feinverteiltem roten Phosphor. In Anlehnung an eine von Schenk gemachte Messung wurde experimentell festgestellt, daß das Potential des roten Phosphors in Aceton durch die Verreibung zwar erhöht wird, aber bei weitem nicht das Potential des gelben Phosphors erreicht.

Den Schluß der inhaltsreichen Siemenschen Abhandlung bildet eine ausführliche Übersicht der einschlägigen Literatur. (Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte 24, Heft 2, 1906.) *Liesche.*

Referate.

I. 6. Physiologische Chemie.

C. S. Gager. Die Wirkung von Radiumstrahlen auf Pflanzen. (Transact. Amer. Chem. Society 29./12. 1905. Neu-Orleans.)

Wie Verf. durch Versuche festgestellt hat, haben die Strahlen von Radium und anderen radioaktiven Stoffen, wie Radiotellur und -thorium, einen stimulierenden Einfluß auf die verschiedenen Lebensvorgänge der Pflanzen. Zweifellos gibt es hierfür Minimal- und Maximalpunkte, welche von der Stärke des Radiumpräparates, der Entfernung und Zeitdauer der Einwirkung und dem Dazwischenstehen von für die verschiedenen Strahlen undurchgängigen Stoffen abhängen. Die quantitative Bestimmung dieser Punkte ist noch nicht ausgeführt worden. — Wenn Samen, sei es in trockenem Zustande oder während der Aufnahme von Wasser, der Einwirkung von Radiumbromid von 1 500 000 und 10 000 Aktivität in einer versiegelten Glasküvette ausgesetzt werden, so werden die Keimung und das darauf folgende Wachstum verzögert. Werden dieselben Radiumpräparate in eine Erdschicht, welche keimenden Samen enthält, eingetragen, so ist eine entschiedene Beschleunigung der Keimung und des Wachstums zu beobachten. Auch weiserartig behandelte Pflanzen eine deutliche Zunahme in der Zahl und Länge der Haarwurzeln auf. Wenn Pflanzen unter einer Glasglocke gezüchtet werden, die abnehmende Radiumemanation aus einer mit Liebers Radiumüberzug versehenen Röhre enthält, so werden Keimung und Wachstum entweder verzögert, gänzlich verhindert oder beschleunigt, je nach der Stärke der Emanation und der Entfernung und Zeitdauer der Einwirkung. Ist der Anreiz so intensiv, daß das Wachstum beschleunigt wird, so nimmt die Wachstumsschwindigkeit anfänglich zu, um sodann allmählich abzunehmen und schließlich hinter derjenigen der Kontrollpflanzen zurückzubleiben. Auch deutliche anatomische Veränderungen werden durch die Einwirkung der Strahlen hervorgebracht. So sind in einem Querschnitt des Stengels derartig behandelter Pflanzen keine Anzeichen von Kambium (Bildungsschicht zwischen Rinden- und Holzschicht) zu erkennen. Die Atmung und alkoholische Gärung lassen sich

beschleunigen. Unter starker Einwirkung nehmen die Chloroplasten in der Zelle eine Stellung ein, wie unter intensivem Sonnenlicht, und schließlich entfärbt sich der radium-bestrahlte Teil. Verf. hofft, die Wirkung der Strahlen auf die Zelltätigkeit noch weiter mit Hilfe von radioaktiven, mikroskopischen Platten erforschen zu können, die auf seinen Vorschlag zur Zeit von Hugo Lieber in Neu-York hergestellt werden. Der Liberalität dieses Herrn, welcher Radiumpräparate im Werte von 2000 Doll. zur Verfügung gestellt hat, verdankt Verf. auch die Möglichkeit seiner bisherigen Untersuchungen. *D.*

H. Pellet und Ch. Fribourg. Zur Frage nach dem Vorkommen von Tonerde in Pflanzen. (Ann. Chim. anal. appl. 10, 373—376. 15./10. 1905.)

Zur Bestimmung der Tonerde in Pflanzenaschen bedienten die Verff. sich der Methode von Carnot in folgender Form. Die verdünnte, salzaure Lösung der Asche wird mit Ammoniak fast neutralisiert, mit 2 g Ammoniumphosphat und 10 g Ammoniumhyposulfit versetzt, 15 Minuten gekocht und dann mit 15 ccm Essigsäure angesäuert. Man erhält so das Aluminiumphosphat frei von Eisen. — In der Asche von sorgfältig gereinigten Zuckerrüben und Zuckerrohr wurden so nur 0,03—0,05% Tonerde gefunden. *V.*

H. Pellet und Ch. Fribourg. Studium verschiedener Methoden zur Bestimmung von Tonerde in Pflanzenaschen. (Ann. Chim. anal. appl. 10, 376—381. 15./10. 1905.)

Die Verff. besprechen die Methoden zur Bestimmung von Tonerde in Pflanzenaschen von Carnot, Rivot, Sainte-Claire-Deville und L'Hotte. Die Methode von Carnot gab den Verff. mit einigen Vereinfachungen gute Resultate (siehe vorstehendes Referat); die Methode von Sainte-Claire-Deville, abgeändert von L'Hotte, verlangt sehr exaktes Arbeiten, kann aber in manchen Fällen zweckmäßig neben der Carnotschen Methode angewendet werden. *V.*

H. D. House und Wm. J. Gies. Der Einfluß von Aluminiumverbindungen auf das Wachstum von Lupinekeimlingen. (Transact. Amer. Chem. Society 29./12. 1905. Neu-Orleans.)

Die Keimlinge wurden mit Aluminiumsulfat,