

Anhang.

Der Gedanke, die Oxydation des Diphenylamins auf ähnliche Complexe zu übertragen, gab beim Carbazol ein negatives Resultat: Nach 50-stündigem Schütteln mit Bleidioxyd wurde die Substanz nahezu völlig unverändert zurückerhalten. In concentrirter Schwefelsäure entsteht zwar mit einem grossen Ueberschuss von Nitrit Grünfärbung, aber gegen Permanganat verhält sich Carbazol vollkommen gesättigt. Beim Stickstoff liegen also die Verhältnisse in Bezug auf Reactionsfähigkeit gerade umgekehrt, wie bei den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen: Während nach den Untersuchungen Thiele's die Methylengruppe im Diphenylmetban nicht reactionsfähig ist, enthält das Diphenylamin eine stark reactive Imingruppe. Der ausgesprochen beweglichen Methylengruppe des Fluorens¹⁾ steht das passive Verhalten des Carbazols gegenüber. Diese Verhältnisse stehen vollkommen im Einklang mit der Thiele'schen Betrachtung der Affinitätswerthe. Die Reactionsfähigkeit des Stickstoffs, die nach den Ausführungen Vorländer's²⁾ in seinem ungesättigten (dreiwerthigen) Zustand ihre Ursache hat, ist bedeutend, wenn die freien Valenzen nicht zur intramolekularen Compensation freier Partialaffinität gebraucht werden; sie sinkt herab, wenn dies, wie beim Carbazol, der Fall ist. Aus dem gleichen Grunde sind auch die Säureamide (mit starker Partialvalenz in den Acylgruppen) am Stickstoff gesättigte Verbindungen.

Wir sind mit Versuchen, das Diphenylhydroxylamin auf anderem Weg zu erhalten, beschäftigt.

230. Rudolf Schenck, F. Mihr und H. Banthien:
Ueber den elektrische Leitfähigkeit bewirkenden Bestandtheil
der Phosphorluft.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 28. März 1906.)

Die Frage nach der Natur der Substanz, welche die Ionisirung der Luft in der Umgebung von weissem Phosphor bewirkt, hat im Laufe der letzten Jahre die Physiker vielfach beschäftigt. Wir wollen im einzelnen auf die Entwicklung der Frage nicht eingehen, sondern verweisen auf die Uebersicht, welche F. Harms³⁾ in dem Jahrbuch der

¹⁾ Diese Berichte 33, 852 [1900].

²⁾ Diese Berichte 34, 1637 [1901]. Vergl. auch R. Willstätter, diese Berichte 28, 2280 [1895]; 37, 2353 [1904].

³⁾ Jahrbuch der Radioactivität und Elektronik 1, 291 [1904].

Radioaktivität und Elektronik über den Gegenstand giebt. Die verschiedenen Beobachter kommen zu dem Schluss, dass nicht die Oxydation des Phosphors selbst der ionenliefernde Vorgang ist, sondern dass irgend ein bei dem Process gebildeter Stoff die Leitfähigkeit der Phosphorluft hervorruft (Harms¹⁾). Guggenheimer²⁾ ist der Ansicht, dass die Ozonbildung im Zusammenhang mit der Leitfähigkeit steht, indess haben Harms¹⁾, E. Meyer³⁾ und E. Müller, sowie Gockel⁴⁾ darauf hingewiesen, dass die Grössenordnung der Leitfähigkeit der Phosphorluft eine wesentlich höhere ist als die, welche zerfallendes Ozon zeigen würde. Gockel spricht die Vermuthung aus, dass die Producte der Oxydation in einer noch aufzuklärenden Weise die Ionisirung der Phosphorluft bedingen.

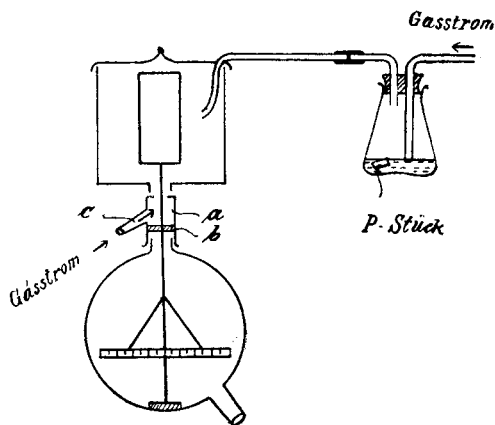


Fig. 1.

Wir haben nun von der chemischen Seite her versucht, weitere Aufschlüsse über die merkwürdigen elektrischen Phänomene und ihre Ursachen zu erhalten. Zunächst haben wir nochmals festgestellt, dass das Ozon an sich für die grosse Leitfähigkeit, welche die Phosphorluft besitzt, nicht in Betracht kommen kann. Ebenso hat die Oxydation organischer Substanzen durch Ozon, trotzdem sie in vielen Fällen von Leuchterscheinungen begleitet ist, keine Leitfähigkeit hervorgerufen, welche mit der durch Phosphorluft bewirkten zu vergleichen wäre.

¹⁾ Physikal. Zeitschr. 5, 93 [1904].

²⁾ Physikal. Zeitschr. 5, 397 [1904].

³⁾ Verhandl. der Deutschen phys. Gesellschaft 6, 335 [1904].

⁴⁾ Physikal. Zeitschr. 4, 602 [1903].

Zum Nachweis der Leitfähigkeit bedienten wir uns eines von der Firma Günther & Tegetmeyer in Braunschweig gebauten Elster und Geitel'schen Elektroskopes mit Bernsteinisolation, Zerstreuungskörper und Schutzcylinder. Um die Metallblättchen des Elektroskopes vor der Einwirkung der Reactionsproducte zu schützen, wurde das Innere des Elektroskopes gegen den Schutzcylinder abgeschlossen. Die Abschlussvorrichtung lässt sich am besten aus der Fig. 1 auf S. 1507 erkennen. Die Metallhülse *a*, welche auf den oberen Tubus des Elektroskopgehäuses aufgeschoben ist, enthält eine Bernsteinplatte *b*, durch welche der Stift des Zerstreuungskörpers dicht anschliessend hindurchgeht. Der seitliche Tubus *c* an der Hülse konnte entweder zur Aufnahme eines Stückchens Natrium dienen, zur Trocknung der Bernsteinplatte, oder er konnte zum Durchleiten eines trocknen Luftstromes Verwendung finden, der die isolirende Platte vor der Einwirkung der innerhalb des Schutzcylinders vorhandenen Stoffe bewahrte.

Die Isolation war eine gute, der Spannungsabfall des auf ungefähr 200 Volt geladenen Elektroskopes betrug in der Zeit von 5 Minuten 1—1.5 Volt. Er wurde auch nicht vergrößert, wenn Nebel von Ammoniak und Salzsäure in dem Schutzcylinder erzeugt, oder Chloroxyde durch ein Rohr eingeleitet wurden. (Bei diesen Versuchen war die Bernsteinplatte immer von Luft umspült.)

Es lassen sich mit Hilfe dieser Versuchsanordnung Leitfähigkeiten constatairen, welche grösser sind als die der Luft (Abfall 10—16 Volt pro Stunde).

Es wurde darauf geachtet, dass die gläsernen Zuführungsröhren, welche ohne Anwendung besonderer Vorsichtsmaassregeln stets etwas leitend sind, keine Lagenveränderungen im Schutzcylinder, welche einen Einfluss auf die Capacität des Apparates und die Einstellung der Elektroskop-Blättchen hätten ausüben können, erfahren. Man erreicht das leicht durch festes Einspannen in schwere Stative.

In diesem Apparat wurde zunächst das Verhalten des Ozons studirt. Durch ein Glasrohr, welches an einem Berthelot'schen Ozonisorator angeschmolzen war, wurde ein kräftig ozonisirter Sauerstoffstrom in den Schutzcylinder geleitet. Der Spannungsabfall in Ozon war aber nicht grösser als in Luft (1.5 Volt in 5 Minuten).

Man muss bei diesen Versuchen die Zuführungsröhre sorgfältig trocknen und aussen mit einem Lacküberzug versehen. Unterlässt man das, so machen sich beim Einschalten des Inductoriums, welches den Ozonisorator betreibt, störende Einflüsse geltend: es ist ein starkes Zusammengehen oder Auseinanderspreitzen der Elektroskop-Blättchen zu beobachten, welches davon herrührt, dass das Glasrohr oberflächliche Leitfähigkeit besitzt und sich, wenn es in leitender Verbindung mit dem Inductorium steht, Jädt und Influenzwirkungen ausübt. Der Lacküberzug und ein grosses, zur Erde abgeleitetes

Weissblechstück, welches zwischen Ozonisor und Elektroskop gestellt wurde, beseitigt diese Störungen aber vollständig.

Die Versuchsbedingungen sind in mannigfaltiger Weise abgeändert worden, stets hat sich als Resultat ergeben, dass eine Eigenleitfähigkeit des Ozons nicht grösser sein kann, als die der Luft. Sie wuchs auch nicht, wenn man den Zerfall des Ozons durch erhöhte Temperatur oder durch katalytisch wirkende Substanzen begünstigte. Der Spannungsabfall nahm z. B. keine höheren Beträge an, wenn man in den Schutzcylinder Platinbleche oder platinirten Bimstein brachte; er betrug stets 1.5 Volt in 5 Minuten.

Die Behandlung oxydabler Stoffe mit Ozon vermochte ebenfalls nicht, eine messbare Menge von Gasionen zu erzeugen, gleichgültig, in welcher Richtung die Einwirkung erfolgt. Wir untersuchten Stoffe, welche mit Ozon unter Ozonidbildung reagiren, wie Eugenol und Kautschuk, sowie solche, bei denen die Oxydation weitergehende Aenderungen und Spaltungen hervorbringt, wie Terpentinöl, Amylen, Seide, Baumwolle, Leinwand, Holz u. s. w. Bei vielen dieser Stoffe erfolgt die Reaction unter Auftreten von Leuchterscheinungen, welche äusserlich an das Leuchten des Phosphors erinnern.

Ebenso wenig wie Ozon, vermochte das andere häufig bei Oxydationen auftretende Product Wasserstoffsuperoxyd, welches in Form einer 30 proc. Lösung verwendet wurde, die Entladung des Elektroskopes zu beschleunigen. Unsere Beobachtungen stimmen völlig mit denen von Grätz¹⁾ und von Guggenheimer²⁾ überein. Sie stehen im Gegensatz zu denen von d'Arcy³⁾, welcher fand, dass die Entladung eines Condensators über Wasserstoffsuperoxyd schneller erfolgte, als in gewöhnlicher Luft.

Wir kennen eine ganze Reihe von Oxydationserscheinungen, welche mit denen des Phosphors grosse Aehnlichkeit besitzen. Es war nothwendig, diese Reactionen in den Kreis der Untersuchung hineinzuziehen. Schon früher hat Barus die kalte Verbrennung des Aethers daraufhin untersucht, ob sie Ionisation bewirken kann. Ferner haben Elster und Geitel die Phosphorescenz des Schwefels, welche nach den Beobachtungen von Heumann bei etwa 200° auftritt, in der gleichen Richtung studirt. Sie fanden keinerlei Verstärkung in der Entladung des Elektroskopes.

Auch wir haben diese merkwürdige Erscheinung unter besonders günstigen Verhältnissen untersucht. Heumann⁴⁾ fand, dass der

¹⁾ Physikal. Zeitschr. 5, 166, 217 [1904].

²⁾ Physikal. Zeitschr. 5, 399 [1904].

³⁾ Phil. Mag. [6] 3, 42 [1892].

⁴⁾ Diese Berichte 16, 139 [1883].

Schwefel bei 200° unter Phosphorescenz-Erscheinungen, welche denen des Phosphors ähneln, langsam oxydirt wird. Dabei tritt als Oxydationsproduct eine eigenthümliche, campherartig riechende, die Augen reizende Substanz auf, über deren Natur man noch nicht im Klaren ist. Die langsame Oxydation ist leicht in der Weise zu beobachten (Heumann), dass man einen in der Gasflamme erhitzten Glasstab in gepulvertem Schwefel taucht. Der Schwefel schmilzt am Stabe fest, pflegt sich zu entzünden und mit blauer Flamme, unter Bildung von Schwefeldioxyd, weiter zu brennen. Bläst man die blaue Schwefelflamme aus, so oxydirt sich der Schwefel mit einer im Dunkeln gut sichtbaren, weisslichen, an leuchtenden Phosphor erinnernden Flammenerscheinung weiter. Dieselbe erlischt nach einiger Zeit, sobald der Glasstab erkaltet. Bei Tageslicht erkennt man das Eintreten des Phänomens daran, dass der Schwefel unter Verbreitung eines campherartigen Geruches lebhaft verdampft.

Derartig sich oxydirender Schwefel wurde am Glasstabe in den Schutzcylinder gesenkt; es war aber, wie auch Elster und Geitel schon früher beobachtet haben, keine elektrische Leitfähigkeit wahrzunehmen. Auch unter veränderten Versuchsbedingungen, beim Einleiten von Luft, welche über grössere Mengen geschmolzenen, auf 180—210° erhitzten Schwefel gestrichen war, gelang der Nachweis einer erhöhten Elektrizitätszerstreuung nicht, obgleich der Schutzcylinder dicht mit den die Augen zu Thränen reizenden Nebeln gefüllt war.

Ein Stoff, dessen Verhalten bei der langsamen Oxydation dem des Phosphors ganz besonders ähneln soll, ist das von Nef¹⁾ genau studirte Brom-acetylen, $\text{CH}:\text{CBr}$, oder wie er es interpretirt, das Bromacetylid, $\text{HCB}r:\text{C}$. Diese Substanz ist unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen gasförmig, sie lässt sich aber bei tiefen Temperaturen condensiren; ihr Siedepunkt liegt bei -2° . Sie entzündet sich an der Luft und verbrennt unter grosser Wärmeentwicklung, Abscheidung von Kohlenstoff und Bildung von Bromwasserstoff, Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd. Wasser und Alkohol lösen kleine Mengen des Bromacetylens auf, diese Lösungen phosphoresciren nach Nef im Dunkeln genau so wie Phosphor und geben stark Ozonreaction und Ozongeruch. Sie riechen wie Phosphor und sind in ihrer physiologischen Wirkung, soweit bis jetzt untersucht, dem Phosphor ähnlich. Aus diesen Gründen haben wir gerade dieser Substanz besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Zur Darstellung benutzten wir die bei Nef beschriebene Sabanejeff'sche Methode. Dibromäthylen

¹⁾ Ann. d. Chem. 298, 332 [1897].

wurde mit alkoholischem Kali erwärmt und das entstehende gasförmige Bromacetylen in kaltes Toluol eingeleitet.

Für die Untersuchung wurden theils gesättigte, theils ganz verdünnte Lösungen verwendet. Bei der langsamen Oxydation dieser Lösungen sieht man eine weitere Erscheinung auftreten, welche in der Bildung von rothem Phosphor bei der Autoxydation des weissen Phosphors ihr Analogon besitzt. Die Autoxydation ist nämlich von einer Polymerisationsreaction begleitet: das Bromacetylen condensirt sich zu Tribrombenzol.

Bei den concentrirten Lösungen zeigten sich ganz merkwürdige Phänomene. Oeffnet man im Dunkelmzimmer eine mit der Flüssigkeit halb gefüllte Flasche, so zeigen die Nebel, welche in dem leeren Theil der Flasche sich befinden, ein kurzes Aufleuchten, welches sich in ziemlich gleichen Intervallen wiederholt. Eine leuchtende Wolke senkt sich von der Mündung der Flasche bis an die Oberfläche der Flüssigkeit und verschwindet, während die Oberfläche selbst noch einen Moment phosphorescirt. Wir haben es hier mit einer Art »intermittirenden Leuchtens« zu thun, wie es unter besonderen Umständen auch beim Phosphor zu beobachten ist. Offenbar ist hier, bei dem gasförmigen Bromacetylen, in ähnlicher Weise wie es beim Phosphorwasserstoff der Fall ist, das Eintreten der Oxydation an ganz bestimmte Concentrations- und Mischungs-Verhältnisse von Luft-sauerstoff und oxydirbarem Gas geknüpft. Die Luft diffundirt so lange in die Flasche hinein, bis es zur Ausbildung der für die Oxydation günstigen Mischung gekommen ist, diese erfolgt dann unter plötzlichem Aufleuchten, und es dauert einige Zeit, bis durch Diffusion wieder ein Gemisch hergestellt ist, welches sich freiwillig zu oxydiren vermag.

Die Aehnlichkeit dieses Autoxydationsprocesses mit der langsamen Verbrennung des Phosphors ist also eine sehr grosse, trotz alledem ist aber keine Spur von Ionenbildung dabei nachzuweisen. Die Prüfung wurde in der Weise vorgenommen, dass wir einen indifferenten Gasstrom, der sich beim Durchperlen durch Lösungen von Bromacetylen in Toluol mit dem ersteren Stoff gesättigt hatte, in den mit Luft gefüllten Schutzcylinder des Elektroskopes eintreten liessen, wo die Oxydation stattfand. Als Gase wurden Kohlensäure und Wasserstoff verwendet, auch Luft und Sauerstoff haben wir des öfteren benutzt. Wir konnten dabei die bereits von Nef gemachte Beobachtung bestätigen, dass sehr verdünnte Bromacetyldämpfe keine Oxydation erleiden.

Bei diesen Versuchen war es nöthig, die isolirenden Bernsteinplättchen durch einen Luftstrom vor der Condensation der Verbrennungsproducte zu schützen. Die wässrige Lösung von Bromwasserstoff, welche in Form eines

Nebels den ganzen Schutzcylinder erfüllt, würde jede Isolirung vernichtet haben. Beobachtet man aber die kleine Vorsichtsmaassregel und bläst über die isolirenden Plättchen einen langsamen Luft- oder Sauerstoff-Strom, so bewahrt das Elektroskop, trotzdem der Schutzcylinder von dichten Nebeln erfüllt ist, welche Jodkaliumstärkepapier intensiv bläuen, vollständig seine Ladung.

Durch eine grosse Reihe von Versuchen mit verdünnten und concentrirten Bromacetylen-Dämpfen wurde der Nachweis erbracht, dass trotz der reichlichen Bildung von Ozon (Nef) bezw. von Peroxyden keine messbaren Quantitäten von Gas-Ionen auftreten.

Auch bei anderen organischen Stoffen, welche Sauerstoff zu activiren vermögen, kamen wir zu dem gleichen Resultat. Untersucht wurden die folgenden Substanzen: Benzaldehyd, Formaldehyd, Acetaldehyd, Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, Methyl- und Aethyl-Aether, ferner Phenylhydroxylamin, Indigweiss, Pyrogallol und Triäthylphosphin. Selbst der letztgenannte Stoff, dessen Autoxydation schon vielfach, wegen seiner nahen Beziehungen zum Phosphorwasserstoff, Gegenstand der Untersuchung gewesen ist, bewirkt bei der Oxydation am Zerstreuungskörper des Elektroskopes keinerlei Zerstreuung der Ladung.

Diese Thatsachen sind eine weitere Stütze für die von verschiedenen Seiten, vor allen Dingen von F. Harms, und von Gockel ausgesprochenen Vermuthung, dass auch bei dem weissen Phosphor der Oxydationsvorgang an sich nicht die Ursache der Ionisirung sei, dass sie vielmehr in secundären Processen, welche möglicher Weise durch die Anwesenheit von Oxydationsproducten bedingt werden, zu suchen sei.

Man hat die Frage discutirt, ob vielleicht eine von dem in Oxydation befindlichen Phosphorstücke ausgesendete ultraviolette Strahlung die Ursache der Ozonisirung und der Ionisirung sei. Elster und Geitel¹⁾ haben aber den experimentellen Nachweis erbracht, dass eine leuchtende Phosphorstange durch eine klare, für ultraviolette Strahlungen durchlässige Gypsplatte keine elektrische Wirkung ausübt. Zu demselben Resultat gelangten E. Meyer und E. Müller²⁾, welche leuchtenden Phosphor in ein Gefäss aus Quarzglas einschlossen, aber ebenfalls keine Leitfähigkeit in der umgebenden Luft constatairen konnten.

Es ist von allen Seiten übereinstimmend nachgewiesen worden, dass die Leitfähigkeit in der Umgebung von weissem Phosphor nur solange besteht, als sich der Phosphor oxydirt. Alle Factoren, welche

¹⁾ Wied. Ann. 39, 321 [1890].

²⁾ Verhandl. der Deutsch. Physikal. Gesellsch. 6, 334 [1904].

die Oxydation hemmen, hindern auch das Auftreten der Leitfähigkeit; es liegen darüber eine ganze Reihe von Beobachtungen vor. Hindernd wirkt z. B. die Anwesenheit von Terpentinöl, von Leuchtgas (Elster und Geitel), und von Schwefelkohlenstoffdampf (E. Meyer und E. Müller).

Wir haben nun diese Frage etwas weiter verfolgt. Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Oxydation des weissen Phosphors in reinem Sauerstoff von Atmosphärendruck aufhört. Wir konnten nun zeigen, dass reiner Sauerstoff, welcher über Phosphor gestrichen ist, eine sehr viel geringere Zerstreuung der Elektrizität verursacht als Luft unter den gleichen Bedingungen.

Die Versuchsanordnung war die folgende (vergl. Fig. 1): In ein kleines mit doppeltdurchbohrtem Stopfen, einer bis nahe über den Boden reichenden Gaszufuhröhre und einer dicht unter dem Stopfen endenden Abflussöhre versehenes Erlenmeyer-Kölbchen wurde ein kleines Stückchen weisser Phosphor und, zur Reihaltung der Phosphoroberfläche, eine verdünnte Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure gebracht. Das Gasabflussrohr mündete in dem Schutzcylinder des Elektroskopes. Wurde nun aus einem Gasometer reiner Sauerstoff durch das Phosphorkölbchen geleitet, so betrug der Spannungsabfall des Elektroskopes in 5 Minuten ca. 4.5 Volt.

Die kleine vorhandene Leitfähigkeit beruht wahrscheinlich darauf, dass durch den Sauerstoff sehr kleine Mengen von Phosphordampf mitgeführt werden, die in der Luft des Schutzcylinders oxydirt werden. Der gleiche Betrag des Spannungsabfalles zeigt sich nämlich auch, wenn man an Stelle des Sauerstoffs völlig indifferente Gase, wie Wasserstoff und Kohlensäure, durch das Kölbchen schickt. Verwendet man aber an Stelle der reinen Gase Luft oder Mischungen von Sauerstoff und Wasserstoff, so steigt die Entladungsgeschwindigkeit des Elektroskopes ganz gewaltig an — wir beobachteten einen Abfall von 50 Volt in 5 Minuten —. Durch Zusatz kleiner Ozonmengen zu dem reinen Sauerstoff wurde ebenfalls eine kräftige Vermehrung der Leitfähigkeit hervorgerufen. Bei directer Ozonisirung des Sauerstoffs war das Elektroskop in $1\frac{1}{2}$ Minuten völlig entladen. Es besteht also auch nach dieser Richtung hin ein völliger Parallelismus zwischen dem Auftreten des Oxydationsleuchtens und der Ionisation.

Alle diese Erscheinungen hören auf, wenn man der Luft, ehe sie über den Phosphor streicht, die Dämpfe von Terpentinöl, Alkohol, Mesitylen, Ammoniak, Aethylen, Amylen etc. zusetzt.

Die Leitfähigkeit bleibt aber erhalten, wenn man reine Luft, nachdem sie in Berührung mit weissem Phosphor war, über oder durch die genannten Substanzen gehen lässt.

Wir schalteten hinter das Erlenmeyer-Kölbchen ein zweites Gefäss, welches mit Terpentinöl beschickt war, und liessen dann erst

die Gase in den Schutzcylinder eintreten. Die Leitfähigkeit der Phosphorluft war unter diesen Umständen wohl etwas abgeschwächt und zwar um so mehr, je grösser die Flüssigkeitssäule war, durch welche sie hatte hindurchperlen müssen, aber sie blieb stets deutlich und kräftig nachweisbar.

Die Ursache der elektrischen Leitfähigkeit liegt also nicht in dem Oxydationsvorgang als solchem, sondern in der Anwesenheit eines Oxydationsproductes des Phosphors. Die Substanzen, welche die Oxydation hemmen, hindern die Entstehung des Productes, sind aber an und für sich nicht imstande, die Ionisation durch bereits gebildetes Oxyd zu beeinflussen.

Auch aus der anderen, allotropen Modification des Phosphors, dem rothen Phosphor, lässt sich die sogenannte Phosphor-Emanation gewinnen. Wir beschickten das oben beschriebene, trockne Erlenmeyer-Kölbchen mit trockenem, amorphem Handelsphosphor und leiteten Luft, Sauerstoff etc. ganz in derselben Weise wie bei der Untersuchung des weissen Phosphors nach dem Passiren des Phosphorbehälters in den Condensator. Es ergab sich der folgende Spannungsabfall bei Verwendung

von Luft (ohne Gegenwart von rothem Phosphor)	in 5' 1.5 Volt
» » (in » » » » »)	» 5' 2.5 »
» reinem Sauerstoff (in Gegenwart von rothem Phosphor)	» 5' 1.5 »
» ozonisirtem Sauerstoff (» » » » »)	» 5' 26 »

Der Spannungsabfall wird grösser, wenn man das Präparat mit Wasser anfeuchtet, er verschwindet, wenn man den amorphen Phosphor mit Terpentinöl tränkt. Die Leitfähigkeit wird nur wenig geschwächt, wenn man die Producte der Oxydation eine Schicht von Glaswolle oder von Watte zum Zurückhalten der festen Bestandtheile oder eine Lösung von Jodkalium zur Entfernung des Ozons passiren lässt. Es muss sich also um eine ziemlich flüchtige Substanz handeln.

Besonders intensiv ist die entladende Wirkung, wenn man ozonirten Sauerstoff über die hellrothe, durch Umwandlung des weissen Phosphors in siedendem Phosphortribromid erhaltene Form des rothen Phosphors gehen lässt. Das Elektroskop geht hier in 2 Minuten vollständig entladen. Auch hier geht Leuchten und Auftreten der Leitfähigkeit Hand in Hand. Es sei hier erwähnt, dass auch Gunckell¹⁾ bei der Behandlung von hellrothem Phosphor mit Ozon eine kräftige Leitfähigkeit erhielt, welche er aber auf das Auftreten von Ionen bei der Desozonisation durch den Phosphor zurückführte.

¹⁾ Marburger Dissertation 1005.

Von den Producten, welche bei der Oxydation des Phosphors entstehen, ist ausser Ozon und Phosphorpentoxyd das Phosphortrioxyd zu nennen, der Träger des Phosphorgeruches und der Giftigkeit der Phosphorluft. Das Pentoxyd und seine Hydrate kommen, da sie von Wasser begierig aufgenommen werden, als Erreger der Leitfähigkeit nicht in Betracht und das Ozon, wie wir gesehen haben, ebenfalls nicht. Es blieb also übrig, das Phosphortrioxyd, P_4O_6 , darauf hin zu untersuchen, ob seine Dämpfe eine Ionisation der Luft bewirken können.

Wir haben uns nach dem etwas modificirten Verfahren von Thorpe und Tutton¹⁾ grössere Mengen von reinem Phosphortrioxyd dargestellt und erhielten es als weisse, wachsartige, krystallinische Substanz, welche bereits bei Handwärme zu einer klaren, stark verdampfenden, an der Luft Nebel bildenden Flüssigkeit schmilzt. Der Schmelzpunkt unserer Präparate lag bei 22°.

Die Einwirkung der Phosphortrioxyddämpfe auf das Elektroskop ist eine ganz besonders starke, sodass kein Zweifel bestehen kann, dass wir in dem Trioxyd den Erreger der Leitfähigkeit gefunden haben.

Die Versuche wurden in derselben Weise angestellt wie beim Phosphor. In das Erlenmeyer-Kölbchen wurden 2 Tropfen Trioxyd gebracht und Wasserstoff hindurchgeleitet. Das Kölbchen befand sich in einem Wasserbade, dessen Temperatur beliebig geändert werden konnte. So lange das Trioxyd fest war, betrug der Abfall 1.5 Volt in 5 Minuten. Wurde die Temperatur etwas über 22 5° gesteigert, so wurden grössere Mengen von dem Dampf in den Cylinder geführt, und es trat kräftige Entladung (40—50 Volt Abfall in 5 Minuten) auf, die sich bei einer kleinen Temperaturerhöhung noch beträchtlich steigerte; das Elektroskop wurde in 2 Minuten dreimal entladen. Wurden die Dämpfe mittels eines Gebläses aus dem Cylinder geblasen, so zeigte das Elektroskop seine alte, gute Isolation. Der Abfall ist also auch hier nicht auf eine oberflächliche Verunreinigung der isolirenden Bernsteinplatte, sondern auf eine Leitfähigkeit der Luft zurückzuführen.

Verwendeten wir an Stelle des indifferenten Gases Luft zur Einführung des Dampfes in den Elektroskop-Cylinder, so wies sich die Leitfähigkeit vielleicht noch etwas stärker. Fügt man in die Ableitung ein Rohr mit Glaswolle ein, so war keine wesentliche Verminderung des Abfalles zu beobachten. Eine solche trat aber ein, wenn die aus dem Erlenmeyer-Kölbchen kommenden Gase vor ihrem Eintritt in

¹⁾ Journ. chem. Soc. 57, 445 [1890]; 59, 1019 [1891].

den Untersuchungscylinder ein Schlangenrohr passiren mussten, welches in eine mit einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure beschicktes Dewar'sches Gefäss eintauchte. Während der Abfall vor der Abkühlung in 3 Minuten 50 Volt betrug, ging er nach derselben auf 10 Volt in 5 Minuten herunter. Eine völlige Condensation ist also auf diesem Wege nicht zu erreichen. Es genügen aber Spuren des Dampfes, um einen Spannungsabfall von der erwähnten Grösse zu veranlassen. Durch organische Flüssigkeiten, wie Terpentinöl etc., wird die Ionisirung nicht verhindert, auch nicht, wenn man Stoffe verwendet, welche das Trioxyd aufzulösen vermögen. Beim Durchtreten eines mit den Dämpfen beladenen Gastromes entgehen stets wahrnehmbare Mengen der Auflösung, und diese rufen dann Leitfähigkeit hervor.

Wenn damit auch die Substanz gefunden ist, an deren Anwesenheit die Leitfähigkeit der Phosphorluft geknüpft ist, so sind wir doch über die Reaction, welche das Auftreten von Ionen bewirkt, noch nicht völlig im Klaren

Auch das Phosphortrioxyd gehört zu den Substanzen, welche durch den Sauerstoff der Luft unter Leuchten in ein höheres Oxyd übergehen. Die Leuchterscheinungen des Trioxydes sind denen des weissen Phosphors sehr ähnlich, vor allen Dingen tritt hier das »intermittirende Leuchten« in prächtigster Weise auf, die Phänomene werden ebenfalls durch den Sauerstoffpartialdruck stark beeinflusst. Es existirt auch hier eine obere, von der Temperatur abhängige Grenze¹⁾. Gewisse organische Dämpfe sind genau so wie beim Phosphor selbst im stande, das Leuchten zu unterdrücken. Die Oxydation unterscheidet sich von der des Phosphors durch den Umstand, dass kein Ozon auftritt, wie bereits Thorpe und Tutton nachwiesen.

Dass die freiwillige Oxydation des Phosphortrioxydes die Ursache der Ionisation der Luft ist, ist zwar nicht gänzlich ausgeschlossen, erscheint aber angesichts der Thatsache, dass bei keiner, wenn auch noch so intensiv verlaufenden Oxydation durch den Sauerstoff der Luft Leitfähigkeitsphänomene zu beobachten waren, etwas zweifelhaft, besonders wenn man bedenkt, dass die Anwesenheit von organischen Dämpfen, z. B. Terpentinöl, zwar das Leuchten, aber nicht die Leitfähigkeit verhindert.

Immerhin schien es nöthig zu sein, den Mechanismus bezw. die Kinetik der Sauerstoffaufnahme durch das Trioxyd etwas genauer zu studiren und sich über die Flüchtigkeit und die Dampfdruckverhältnisse der Substanz zu orientiren.

¹⁾ Ueber die Leuchterscheinungen wird demnächst Hr. Dr. E. Scharff eingehend berichten.

Die Dampfdruckbestimmungen erforderten bei der leicht entzündlichen Flüssigkeit ganz besondere Vorsichtsmaassregeln. Wir benutzten dazu die dynamische Methode, mussten aber die von Ramsay und Young angegebene Apparatur etwas abändern und den besonderen Verhältnissen anpassen. Insbesondere war das nöthig für die Zuflussvorrichtung, da alle Manipulationen in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen werden mussten. Sie wird am besten durch eine Abbildung erläutert. (Fig. 2.)

In den Hals des Verdampfungsgefässes ist mit Hilfe eines einfach durchbohrten Gummistopfens der Stutzen des kleinen Reservoirs (*a*) für die nachfliessende Flüssigkeit geschoben, sodass er ungefähr 2 cm in das Innere hineinragt. Dieser Stutzen ist gleichzeitig der Träger eines Korkringes, über den sich ein kurzes, cylindrisches Röhrenstück schiebt, welches am unteren Ende mittels eines doppeldurchbohrten Korkes verschlossen ist. Die beiden Bohrungen dienen als Halt für das Thermometer (*t*) und für ein oben trichterförmig ausgebildetes Röhrchen (*b*), welches das flüssige Phosphortrioxyd dem Wattebausch, in dem die Thermometerkugel steckt, zuführt. In den unteren Theil des Stutzens ist conisch ein Stück Glasstab eingeschliffen, an den oben ein Stück Glasrohr mit einer Oeffnung angesetzt ist, welches durch ein in der oberen Oeffnung des Reservoirs befestigtes T-Rohr hindurchführt. Dieses Glasrohr dient zur Füllung des Reservoirs mit der Flüssigkeit, nachdem die Luft im Innern desselben (durch den seitlichen Ansatz des T-Stückes, der in Verbindung mit dem Kohlensäure-Entwicklungsapparat steht) durch Kohlensäure ersetzt ist. Auf das obere Ende des Röhrchens wurde ein kleiner Trichter mit Filter aufgesetzt; ein kleines Stückchen Schlauch stellte die Verbindung her. Das Filter war stets mit Kohlensäure bedeckt. War genügend Flüssigkeit in das Reservoir hineingeflossen, so wurde der Trichter abgenommen, kräftig Kohlensäure eingeleitet und die obere Oeffnung mit einem kleinen Schlauch und einem Stück Glasstab verschlossen. Wollten wir Trioxyd in das Verdampfungsgefäss fliessen lassen, so war es nur nöthig, den Conus durch Emporziehen etwas zu lüften.

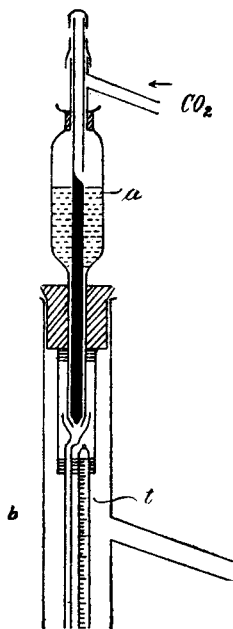


Fig. 2.

Die Beschreibung des übrigen Apparates ist unnöthig, da er dem von Ramsay und Young benutzten durchaus gleich ist. Die künstliche Atmosphäre wurde natürlich ebenfalls durch Kohlensäure gebildet. Es wurde bei steigendem und bei fallendem Druck der Siedepunkt, die Einstellung des Thermometers, beobachtet. Um ein Festwerden der Substanz in dem Reser-

voir zu verhindern, wurde die Temperatur des Beobachtungsraumes auf über 220° gehalten. Die Ergebnisse der Messungen sind die folgenden:

Dampfdrucke des P_4O_6 (Beobachter: Hr. Bantlien).

Temp.	Tension	Temp.	Tension
22.4 ⁰	2.7 mm Hg	54.7 ⁰	11.9 mm Hg
26.2 ⁰	3.0 » »	64.4 ⁰	18.4 » »
30.8 ⁰	4.1 » »	70.0 ⁰	37.5 » »
34.8 ⁰	4.9 » »	72.7 ⁰	50.8 » »
40.8 ⁰	6.0 » »	88.6 ⁰	248.7 » »
46.6 ⁰	8.0 » »	91.2 ⁰	297.9 » »
50.0 ⁰	9.5 » »		

Auch zwischen 72° und 88° sind mehrere Bestimmungen ausgeführt worden, welche indess schwankende Werthe ergaben. Es schien so, als rührten die Schwankungen von kleinen Feuchtigkeitsspuren her, welche die Watte, trotzdem sie vor den Versuchen getrocknet war, bei der höheren Temperatur im Vacuum abgab. Darauf deutet der Umstand hin, dass sich auf der Watte kleine Mengen des gelben Stoffes, welcher sich bei der Einwirkung von wenig Wasser auf das Phosphortrioxyd bildet, niedergeschlagen hatten. Die Einstellung der Dampfdrucke erfolgt sehr schnell, ein Zeichen für die beträchtliche Flüchtigkeit der Substanz.

Diese Thatsache ist von Bedeutung für unsere Versuche über die Oxydationsgeschwindigkeit des Phosphortrioxydes, welche wir durch Messung der Sauerstoffabsorption bestimmten. In ein mit angesetzttem Manometer versehenes Kölbchen wurde flüssiges Trioxyd gebracht, das Gefäss mehrmals evacuirt, mit trockenem, reinem Sauerstoff gefüllt und schliesslich zugeschmolzen. Aus der Aenderung des Sauerstoffdruckes bei constant gehaltenem Volumen und constanter Temperatur wurde dann das Gesetz, welchem die Reaction folgt, abgeleitet. Mit trockenem Sauerstoff reagirt das Phosphortrioxyd bei einer Temperatur von ungefähr 10° so gut wie garnicht. Die in einem Zeitraum von ungefähr 4 Wochen absorbirte Gasmenge war äusserst gering. Am geeignetsten für die Untersuchung erwies sich die Temperatur von 40°. Sie ist für alle Versuche beibehalten worden.

Die Reactionsgeschwindigkeit erwies sich als proportional der Quadratwurzel des Sauerstoffdruckes; der Sauerstoff reagirt also, genau wie bei der Oxydation des trocknen Phosphors, semimolekular, d. h. die Oxydation erfolgt durch Sauerstoffatome. Die Abhängigkeit des Sauerstoffdruckes von der Temperatur wird am besten wiedergegeben durch die Differentialgleichung

$$-\frac{dp_{O_2}}{dt} = k \sqrt{p_{O_2}}$$

bezw.

$$k = \frac{2}{t} \left\{ \sqrt{p_{O_2}} \right\}$$

Da die Einstellung der Dampfdrucke gegenüber der Absorption des Sauerstoffes mit sehr grosser Geschwindigkeit erfolgt, so können Diffusionsvorgänge das Gesetz der Sauerstoffabsorption nicht bedingen, wir sind durchaus berechtigt, die Concentration des Phosphortrioxydes als eine constant bleibende Grösse anzusehen, sodass die Verminderung des Sauerstoffdruckes thatsächlich ein Maass für die Oxydationsgeschwindigkeit ist.

Die verwendeten Sauerstoffanfangsdrucke waren verschieden gross; es hat sich aber unter unseren Versuchsbedingungen (bei 40°), trotzdem wir Drucke von nahezu drei Atmosphären benutzten, keine obere Grenze für die Drucke, unter denen noch Oxydation erfolgt, auffinden lassen. Natürlich ist dadurch nicht bewiesen, dass eine solche, namentlich bei tieferen Temperaturen, überhaupt nicht existirt. Die Leuchterscheinungen, bei denen allerdings Spuren von Wasserdampf nicht ausgeschlossen worden sind, scheinen vielmehr auf das Vorhandensein einer solchen Grenze hinzuweisen. Vielleicht liegen hier die Verhältnisse so ähnlich, wie bei der Oxydation des weissen Phosphors, bei dem nach Russel¹⁾ die obere Oxydationsgrenze nur in Gegenwart kleiner Wasserdampfmengen zu beobachten ist, bei strenger Ausschlussung derselben aber fehlt.

Wir theilen die Ergebnisse einer Versuchsreihe, die im wesentlichen mit den anderen übereinstimmt, im Folgenden mit. Sie bewegt sich über ein beträchtliches Druckintervall und hat mehrere Tage Beobachtung erfordert.

Grösse des Reactionsgefässes ca. 25 ccm. Menge des eingefüllten P_4O_6 ca. 5 ccm.
Dampfdruck des P_4O_6 6 mm. Temperatur constant 40.3°.

	Zeit in Minuten	Druck des Sauerstoffs p	$k = \frac{2}{t} (V_{p_0} - V_p)$
erster Tag	0	2102 mm	
	90	2026 »	198
	240	1902 »	179
	625	1651 »	155
zweiter Tag	1165	1383 »	
	1285	1332 »	118
	1525	1232 »	116
	2000	1053 »	111
dritter Tag	2605	852 »	
	3240	666 »	106
vierter Tag	4045	460 »	
	4565	345 »	111
ünfter Tag	5505	141 »	
	6045	31 »	234

¹⁾ Journ. chem. Soc. 83, 1263 [1903].

Die Constanz des k -Werthes ist während des zweiten, dritten und vierten Beobachtungstages eine recht gute. Am ersten Tage zeigt sie einen Abfall, der wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass das Gas noch kleine Feuchtigkeitsspuren enthielt, oder dass auf der Glaswand solche Restchen hafteten, die dann durch das bei der Reaction entstehende Phosphorpentoxyd allmählich absorbiert worden sind. Welch' grossen Einfluss solche unmessbaren Quantitäten von Wasserdampf auf Reaktionsgeschwindigkeiten haben können, ist hinreichend bekannt. Die Abweichungen bei den niedrigen Drucken am fünften Tage sind keine zufälligen, es zeigen sich solche Beschleunigungen bei niederen Drucken in allen Versuchsreihen, vielleicht existirt bei irgend einem Drucke ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit.

Für die Frage nach der Ursache der Ionisation der Luft durch das Trioxyd lässt sich aus diesen Untersuchungen über den Oxydationsvorgang nicht viel entnehmen. Deshalb sind wir weiter gegangen und haben zugeesehen, ob das Trioxyd nicht noch andere Reactionen aufweist, ob nicht Associations- und Polymerisations-Processes oder Dissociationsvorgänge bei ihm auftreten können, etwa Bildung von P_2O_3 aus P_4O_6 .

Das Molekulargewicht ist nach den Untersuchungen von Thorpe und Tutton 220, der Formel P_4O_6 entsprechend. Sie bestimmten es aus der Gefrierpunktsdepression von Lösungen der Substanz in Benzol. Wir haben die Versuche bei einer sehr viel höheren Temperatur wiederholt, bei der eine Dissociation vielleicht hätte auftreten können. Bei der Verwendung von Naphtalin (Schmp. 80^0) als Lösungsmittel fanden wir nach der Gefriermethode das Mol.-Gew. 218, also keine Andeutung von einer Veränderung des P_4O_6 -Moleküls. Auch hier war es nöthig, die Versuche in einer Kohlensäureatmosphäre auszuführen.

Auch bei dem flüssigen Phosphortrioxyd bleibt das Molekulargewicht innerhalb eines grossen Temperaturintervalles völlig normal und unverändert. Wir untersuchten die Abhängigkeit der molekularen Oberflächenenergie von der Temperatur nach dem Verfahren von Ramsay und Shields. Die Bestimmungen sind hier nicht so genau ausführbar, wie bei anderen Substanzen, weil man aus technischen Gründen auf die Verwendung sehr feiner Capillaren verzichten muss.

Die erhaltenen Werthe für den Temperaturcoefficienten bewegen sich innerhalb der Grenzen, die man auch sonst bei völlig normalen Flüssigkeiten beobachtet.

Also auch diese Untersuchungen geben uns keinen Anhaltspunkt dafür, wo wir die Gründe für die Ionisation zu suchen haben.

Wir erhielten folgende Werthe:

Dichte nach Thorpe u. Tutton	Radius der Capillare	Temperatur	Steighöhe	Oberflächen- spannung	Molekul. Ober- flächen- energie	Temperatur- coëfficient
s	r		h	γ Dynen	$\gamma \left(\frac{M}{s}\right)^{2/3}$	k
1.9192	0.01554 cm	34.3 ^o	2.50 cm	36.58	863 Erg.	2.6
1.8749	»	60.2 ⁵	2.38 »	33.16	794	1.9
1.8442	»	78.9 ⁵	2.23 »	31.35	760	2.4
1.7936	»	109.4	2.04 »	27.76	685	

Es war nun von Interesse, auch die elektrischen Eigenschaften des flüssigen Trioxydes kennen zu lernen. Nach der Methode von Kohlrausch bestimmten wir die spezifische Leitfähigkeit der Flüssigkeit und fanden, dass sie bei 25° geringer war als $1.2 \cdot 10^{-7}$, dass sie also einen guten Isolator darstellt.

Die Dielektritätsconstante wurde nach der Methode von Drude ermittelt. Ihr Werth dicht über dem Schmp. 22° betrug im Mittel 3.2. Unterschiede in den Constanten für den festen und den flüssigen Zustand waren nicht vorhanden und ebenso auch kein Absorptionsvermögen für elektrische Wellen.

Da es nach unseren Untersuchungen ziemlich wenig wahrscheinlich ist, dass der Oxydationsvorgang die Ursache der Ionisation durch das Phosphortrioxyd ist, da ferner nachgewiesen wurde, dass diese Substanz zu Associationen und Dissociationen nicht neigt, dass also Aenderungen des Moleküls selbst ausgeschlossen sind, so bliebe noch die Frage zu discutiren, ob nicht etwa die Einwirkung des Wasserdampfes auf das Trioxyd als die Ursache der merkwürdigen Erscheinung zu betrachten ist. Dass Phosphortrioxyd langsam unter Wasseraufnahme in phosphorige Säure übergeht, dass mit warmem Wasser tiefgehende Spaltungen des Moleküls erfolgen, haben Thorpe und Tutton bereits nachgewiesen.

Dieser Punkt bedarf weiterer Untersuchungen. Die Vermuthung hat viel für sich, seitdem Kalähne¹⁾ nachgewiesen hat, dass die Ionisation der Luft durch Chininsulfat ebenfalls durch eine Reaction zwischen wasserfreiem Sulfat und Wasserdampf, durch einen Hydrationsvorgang, bewirkt wird.

¹⁾ A. Kalähne, Ann. d. Phys. [4] 18, 450 [1905]; Physikal. Zeitschr. 6, 778 [1905].