

231. Rudolf Schenck und E. Scharff: Ueber eine Methode zum Nachweis sehr kleiner Mengen von weissem Phosphor.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 28. März 1906.)

An Methoden zum Nachweis kleiner Mengen von giftigem, weissem Phosphor für forensische und technische Zwecke ist kein Mangel. Am bekanntesten ist die Mitscherlich'sche Phosphorprobe, die darauf beruht, dass mit Wasserdämpfen übergehender weisser Phosphor sich beim Zusammentreffen mit Luft unter Leuchten oxydirt. Die Reaction ist aber nur im Dunkelzimmer erkennbar.

Für die nächste Zeit, in der das Verbot von Zündwaaren, welche mit Hülfe von weissem Phosphor hergestellt sind, in Kraft treten wird, werden die Methoden zum Nachweis des weissen Phosphors wieder eine ganz besondere Bedeutung erlangen. Wenn man aber für diese Untersuchungen die Mitscherlich'sche Methode anwenden will, so begegnet man einer Schwierigkeit. Als Ersatz für den weissen Phosphor wird man in vielen Fällen, wie das bereits jetzt in der Schweiz und in Frankreich der Fall ist, das durch Reibung entzündliche Phosphorsulfür P_4S_3 verwenden. In diesem Präparat kleine Mengen von weissem Phosphor durch die Mitscherlich'sche Probe nachzuweisen, ist aber, wie mehrfache Untersuchungen¹⁾ ergeben haben, ein Ding der Unmöglichkeit, weil auch das reinste Sulfür ganz ähnliche Leuchterscheinungen liefert, wie der Phosphor selbst.

Nähere Untersuchungen über die Leuchterscheinungen des Sulfürs P_4S_3 , die im Marburger Institut ausgeführt²⁾ worden sind und über die demnächst ausführlich berichtet werden wird, haben ergeben, dass nach dieser Richtung die Analogie zwischen dem weissen Phosphor und dem Sesquisulfür P_4S_3 eine ziemlich vollständige ist. Es giebt einen maximalen Sauerstoffdruck, bei dem das Leuchten aufhört, und es giebt eine grosse Reihe von, besonders organischen, Substanzen, welche die Leuchtpheomene hindern; ein Unterschied zwischen beiden Stoffen liegt nur darin, dass die Erscheinungen, die man beim weissen Phosphor bei Zimmertemperatur beobachten kann, beim Sesquisulfür erst bei höherer Temperatur zu Tage treten. Aber diese Unterschiede sind nicht so beschaffen, dass man kleine Mengen von

¹⁾ Mai und Schaffer, diese Berichte 36, 870 [1903]; Léo Vignon, Bull. soc. chim. [3] 33, 805 [1905].

²⁾ Hr. Dr. Scharff wird die experimentellen Ergebnisse in seiner Dissertation niederlegen.

weissem Phosphor, die dem Sesquisulfür beigemengt sind, erkennen könnte.

Dieses analytische Problem hat sich nun bequem unter Benutzung der Thatsache lösen lassen, dass weisser Phosphor, selbst in äusserst kleinen Mengen, die Luft ionisirt, während bei Sesquisulfür, selbst wenn es leuchtet, keine Leitfähigkeit auftritt. Wenn wir die Ergebnisse der voranstehenden Arbeit betrachten, so gelangen wir zu dem Schlusse, dass bei der langsamten Verbrennung des Sesquisulfürs (wenigstens bei mässigen Temperaturen) kein Phosphortrioxyd entsteht, und dass dieser Umstand eine Unterscheidung der beiden Stoffe mit voller Schärfe gestattet.

Wir haben uns für unsere Untersuchungen, die im Folgenden mitgetheilt sind, des in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Elster und Geitel'schen Apparates bedient, haben aber jetzt auch eigens ein etwas compendiöseres Instrument für die Elektricitätszersetzung durch Phosphorluft für analytische Zwecke construit, welches am Schlusse dieser Mittheilung beschrieben werden wird.

Die zu untersuchende Substanz wurde in ein U-Rohr gebracht, welches in einem Temperaturbade hing. Beide Oeffnungen des U-Rohres waren mit Stopfen verschlossen, durch welche Glasröhren zur Zuleitung bezw. Ableitung der Luft hindurcgbingen. Das Ableitungsrohr führte direct in den Schutzcylinder des Elektroskopes, dessen Deckel eine kleine Oeffnung für die Durchführung des Rohres enthielt. Der Luftstrom wurde durch ein kleines Handgebläse über das zu untersuchende erwärme Präparat geführt. Um ungefähr vergleichbare Resultate zu erhalten, wurde das Präparat erst einige Zeit sich selbst überlassen und dann die Oxydationsproducte durch mehrmaliges Blasen mit dem Handgebläse in den Zersetzungssapparat gedrückt. Zwischen Gebläse und U-Rohr wurde, um ein Fortblasen der Substanz zu vermeiden, als Druckausgleicher eine grosse, mehrere Liter fassende Flasche eingeschaltet.

Vor Beginn der Versuche beobachteten wir den normalen Spannungsabfall des Elektroskopes. Er betrug in 5 Minuten 0.2—0.3 Scalentheile.

Das reine Phosphorsulfür stellten wir uns nach den Angaben von Mai und Schaffer dar, indem wir ein Kahlbaum'sches Präparat durch mehrfaches Auflösen in Schwefelkohlenstoff und Fällen durch Petroläther reinigten.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen wollen wir tabellarisch zusammenstellen.

Präparat	Temperatur des Heizbades	Abfall in 5 Min. Scalentheile	Bemerkungen
P ₄ S ₃ rein, befeuchtet	40° 85° 90°	0.3 0.8 2.0	Starker Geruch nach H ₂ S
P ₄ S ₃ rein, trocken	80°	1.0	
	50° 75° 80°	0.2 0.3 0.9—1.2	
P ₄ S ₃ rein, mit ZnO gemischt zur Bin- dung des H ₂ S	unter 80° 80° 90° 100°	0.2—0.3 1.4 1.5—1.6 2—3.1	
Französische Regie-Streichhölzer mit P ₄ S ₃ dargestellt, trocken	unter 140°	0.2—0.3	
aufgeweicht	unter 100° 120°	0.2—0.3 0.4—0.6	Ueber 120° fehlt die Leit- fähigkeit, weil die Masse wieder völlig trocken wird und wenig P ₄ S ₃ an die Oberfläche kommt

Aus der Tabelle geht hervor, dass bei Temperaturen bis zu 75° hin kaum, bei Temperaturen unter 50° Leitfähigkeit überhaupt nicht zu beobachten ist. Eine solche tritt erst, und zwar schwach, auf bei Temperaturen über 80°.

Das Bild wird ein ganz anderes, wenn man Mischungen von Phosphorsulfür mit kleinen Mengen von weissem Phosphor in das U-Rohr hineinbringt und dann Luft darüber bläst.

Um möglichst homogene Mischungen von Sulfür und weissem Phosphor zu erhalten, wurden Lösungen der beiden Stoffe in Schwefelkohlenstoff in verschiedenen Verhältnissen mit einander gemischt, im Vacuum das Lösungsmittel völlig abdestilliert und im Vacuum getrocknet. Die Mischungen rochen alle kräftig nach weissem Phosphor. Es gelangten zur Verwendung eine Lösung von 0.0218 g weissem Phosphor in 55 ccm Schwefelkohlenstoff (Lösung A) und eine Lösung von 4.5546 g P₄S₃ in 145 ccm Schwefelkohlenstoff (Lösung B); die beiden Lösungen wurden in folgenden Verhältnissen gemischt und die Rückstände in dem Apparat untersucht.

1. 30 ccm von B + 20 ccm von A = 0.9423 g P_4S_3 + 0.0079 g P
2. 30 " " " + 15 " " = 0.9423 " " + 0.0059 " "
3. 30 " " " + 10 " " = 0.9423 " " + 0.0040 " "
4. 30 " " " + 5 " " = 0.9423 " " + 0.0020 " "
5. 25 " " " + 3 " " = 0.7853 " " + 0.0012 " "

Die Prozentgehalte der Mischungen an weissem Phosphor sind:

1. Mischung: 0.83,
2. Mischung: 0.63,
3. Mischung: 0.42,
4. Mischung: 0.21,
5. Mischung: 0.15.

Für jeden Versuch wurden ungefähr 0.2 g der festen Mischung mit Zinkoxyd und einer kleinen Menge Wasser im Mörser verrieben, die Masse in das U-Rohr eingeführt und genau unter den gleichen Bedingungen wie das reine Sulfür untersucht.

In der Dunkelkammer war bei keiner der 5 Mischungen eine Leuchterscheinung zu beobachten, bei der Untersuchung am Elektroskop aber eine kräftige Entladungsscheinung, wie folgende Tabelle beweist.

Präparat	Temperatur ° C.	Abfall in 5 Min. Scalentheile	Präparat	Temperatur ° C.	Abfall in 5 Min. Scalentheile
Mischung 1 ca. 0.2 g. 0.0016 g weisser Phosphor	17	0.4	Mischung 3 ca. 0.2 g. 0.0008 g weisser Phosphor	20	0.3
	20	15.2		45	4.3
	30	16.5		50	3.7
	40	20.6		55	4.4
	50	20.8		60	15.4
	60	21.1		70	18.2
	70	21.4		80	21.7
	80	22.3		90	15.5
	90	14.5 ¹⁾		35	0.4
	16	0.2		40	6.5
Mischung 2 ca. 0.2 g. 0.0012 g weisser Phosphor	25	0.5	Mischung 4 ca. 0.2 g. 0.0004 g weisser Phosphor	45	5.9
	40	3.1		55	3.1
	55	3.6		60	14.4
	60	4.7		65	18.9
	70	13.3		70	19.1
	80	7.2		80	17.1
	90	15.1		90	13.9
	16	0.2		35	0.4
	25	0.5		40	6.5
	40	3.1		45	5.9

Präparat	Temperatur ° C.	Abfall in 5 Min. Scalentheile
Mischung 5 ca. 0.16 g. 0.0002 g weisser Phosphor	30	0.4
	45	0.6
	50	7.2
	60	7.5
	65	1.0
	70	1.8
	80	6.7
	90	3.7
	16	0.2
	25	0.5

¹⁾ Verarmung an weissem Phosphor.

Daraus geht hervor, dass die Anwesenheit von Phosphormengen, welche nur Bruchtheile eines Milligramms betragen, neben grösseren Mengen von Phosphorsulfür durch die Leitfähigkeitsmethode mit voller Sicherheit nachgewiesen werden können. Zwar machen sich Schwankungen in den Zahlen bemerkbar; der absolute Werth des Spannungsabfalles ist von der Menge des Phosphortrioxyds abhängig, welches in der Nähe des Zerstreuungskörpers gelangt, und es ist klar, dass diese Menge bei der von uns bisher benutzten Methode nicht immer die gleiche gewesen ist. Sie hängt erstens ab von der Oxydationsgeschwindigkeit, sowie von der Beschaffenheit des Luftstroms, welcher über das Präparat streicht. Die erste Grösse ist ausser von der Temperatur von den Oberflächenverhältnissen abhängig, die man nur sehr unvollkommen reguliren kann, und die zweite Grösse hängt von der Regulirung des Luftstroms ab, die vielleicht am genauesten mit Hülfe eines Gasometers zu erreichen sein wird. Für den quantitativen Nachweis von weissem Phosphor ist die Methode aber auch in der beschriebenen Form völlig ausreichend und von hoher Empfindlichkeit. Es lassen sich aus den Tabellen auch die besten Temperaturbedingungen ableiten. Temperaturen zwischen 35° und 55° sind zum Nachweise des Phosphors die geeignetsten.

Es ist nun von hohem Interesse, die Empfindlichkeitsgrenze der Untersuchungsmethode, d. h. diejenigen Mengen von weissem Phosphor kennen zu lernen, bei welchen ein Ausschlag des Elektroskopos eben noch erkannt werden kann. Wir haben systematische Untersuchungen auch über diesen Punkt angestellt.

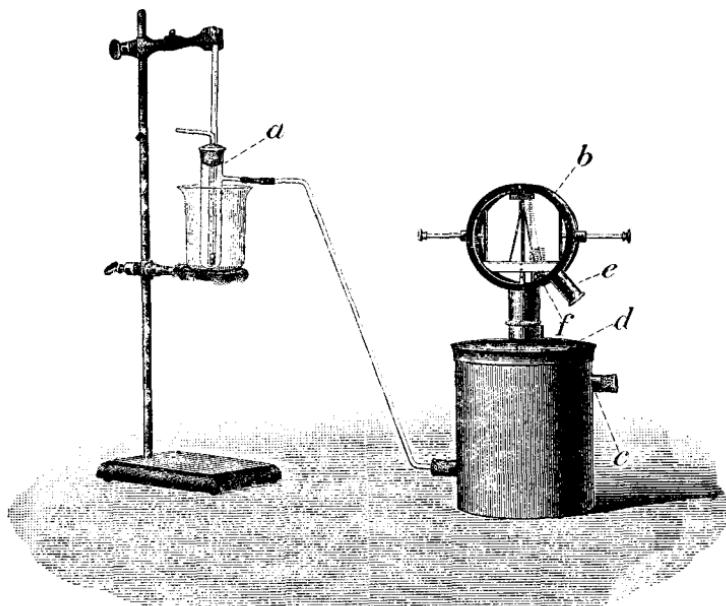
Zu diesem Zwecke verdünnten wir die oben erwähnte Lösung A mit Schwefelkohlenstoff auf ein Zehntel und ein Hundertstel der ursprünglichen Concentration. Dann nahmen wir von jeder dieser Lösungen 1 ccm, verdampften innerhalb des U-Rohres in einem Koblensäurestrom das Lösungsmittel und prüften den Rückstand in der beschriebenen Weise. Jeder Versuch wurde mit einer neuen Flüssigkeitsmenge wiederholt. Es ergaben sich folgende Daten:

Menge des weissen Phosphors im U-Rohr	Temperatur	Spannungsabfall während 5 Minuten
0.040 mg	35°	1.0 Scaleintheile
0.004 »	35°	0.4—0.5 »

Damit war die Menge von weissem Phosphor erreicht, die durch die Leitfähigkeitsmethode noch wahrnehmbar ist. Also vier Tausendstel Milligramm üben noch einen Einfluss auf das Elektroskop aus. Dieser hohe Grad der Empfindlichkeit dürfte von keiner an-

deren, zum Phosphornachweis verwendeten analytischen Methode erreicht werden.

Auf unsere Veranlassung hat der Mechaniker am physiologischen Institut der Universität Marburg, Hr. Rinck¹⁾, einen sehr handlichen Apparat für den Phosphornachweis construirt.



Seine Construction geht am besten aus der Zeichnung hervor. Die ganze Apparatur setzt sich zusammen aus den Glästeilen (*a*) und dem Elektroskop (*b*). Das Entwickelungsgefäß für die Phosphorluft besteht aus einem Reagensrohr mit seitlichem Ansatz und eingeschliffenem Glasstopfen, durch den das Luftzuführungsrohr, welches bis dicht über den Boden reicht, hindurchgeht. An den seitlichen Ansatz schliesst sich mit Hülfe einer kleinen Gummi-verbindung das Rohr an, welches die Phosphorluft in den Condensator einführt.

Das cylindrische Condensationsgefäß (*c*) hat seitliche Ansätze, welche Gase hindurchzuleiten gestatten. Der abnehmbare Deckel (*d*) ist Träger des Elektroskops. Der cylindrische Zerstreuungskörper hängt von oben herab isolirt in den äusseren Cylinder herein. Das Innere des Elektroskop-Gehäuses muss natürlich sorgfältig gegen das

¹⁾ Der zum Gebrauchsmusterschutz angemeldete Apparat ist von ihm zum Preise von 65 Mark zu beziehen.

Eindringen der Phosphoroxydationsproducte geschützt werden. Das geschieht durch zwei gut isolirende Plättchen, durch welche der Träger des Zerstreuungskörpers dichtschliessend hindurch führt. Dieselben können herausgeschraubt und nöthigenfalls gereinigt werden. Das Elektroskopgehäuse trägt einen seitlichen Stutzen (*e*), in welchem ein Stückchen Sodium zum Austrocknen eingebracht werden kann. Alles Uebrige ist aus der Figur ersichtlich und bedarf keiner weiteren Erläuterung.

Durch den Cylinderdeckel führt weiter eine bewegliche, gegen den Deckel isolirte und mit isolirendem Handgriff versehene, metallene Sonde (*f*), durch welche man dem Zerstreuungskörper mit Hülfe einer Zamboni'schen Säule eine Ladung zuführen kann. Sie wird, wenn man das Instrument laden will, an den Zerstreuungskörper herangeschoben und nach erfolgter Ladung zurückgezogen.

Das Einführen der Phosphorluft in den Zerstreuungsapparat kann entweder mit Hülfe eines Handgebläses geschehen oder auch durch Ansaugen. Zu diesem Zwecke wäre der eine Stutzen des Schutzcylinders mit einem Aspirator in Verbindung zu setzen.

Der Apparat eignet sich übrigens nicht nur zum Nachweise des Phosphors in technischen Präparaten und bei forensischen Fällen, er stellt auch ein wichtiges hygienisches Controllmittel dar für solche Betriebe, die sich mit der Verarbeitung weissen Phosphors beschäftigen. Man kann mit seiner Hülfe leicht feststellen, ob die Luft in diesen Räumen, die bei einem grösseren Gehalt an Phosphoroxydationsproducten die Entstehung der Phosphornekrose begünstigt, den hygienischen Anforderungen entspricht oder nicht.

232. Carl Arnold: Bemerkung zu der Arbeit von F. Fischer und F. Braehmer: Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon etc.

(Eingegangen am 26. März 1906.)

Auf Seite 943 dieser Berichte wird unter Bezugnahme auf eine Arbeit von mir und meinem damaligen Assistenten Dr. Mentzel¹⁾ das Tetramethyl-diamido-diphenylmethan als Reagens auf Ozon besprochen und für diese Base die auch schon von uns angewandte Bezeichnung »Tetrabase«, und für das mit ihr getränktes Papier der Name »Tetrabasenpapier« gebraucht. Ich werde von der Firma Dr. Theodor Schuchardt, Görlitz, darauf aufmerksam gemacht, dass Dr. Casimir Wurster seit Jahren diese Benennungen für Tetramethyl-*p*-phenylen diamin in zahlreichen

¹⁾ Diese Berichte 35, 1324 [1902]; cfr. ferner Clement, Ann. Phys. 14, 334.