

Reinheit, weil ein gegebenes Gewicht davon direct ebenso viel Lauge wie nach dem Verkohlen Säure verbrauchen muss, während natürlich darin anderweitige Salze fehlen müssen.

Nach Vorstehendem halte ich am Gebrauche des reinen sauren weinsauren Kaliums zur Controle der Laugen und Säuren, namentlich der ersteren fest<sup>7)</sup>), sofern diese in der Hitze zur Anwendung gelangen sollen, wo dann auch ein Carbonatgehalt der Lauge unschädlich bleibt.

Dem von anderer Seite<sup>8)</sup> zur Controle der Säuren als Urtitersubstanz sehr warm empfohlenen Natriumcarbonat kann ich den Vorrang nicht zuerkennen, da dasselbe, ebenso wie Borax<sup>9)</sup> u. s. w., sich weniger leicht wirklich rein erhalten lässt als das Kaliumbitartrat, seine Trocknung vorsichtig ausgeführt werden muss (siehe bei Lunge loc. cit.) und die Substanz ziemlich stark hygroskopisch ist, wie u. a. auch aus der soeben citirten Stelle hervorgeht. Eine grosse Bequemlichkeit bei dem Gebrauche der Soda für die starken Säuren würde darin bestehen, dass man bei Gegenwart von Methylorange in der Kälte titrirt, da die Kohlensäure ohne Wirkung bleibt. Mit jenem Indicator darf man sogar bekanntlich nicht in der Hitze arbeiten.

Die auf Seite 90 jenes Werkes angeführten und anderweitige Vorschläge zur Urprüfung von Normallaugen und -säuren hätten vielleicht eine etwas eingehendere Erörterung verdient, auch abgesehen von der Frage der Anwendung des reinen Weinstens.

Als Nachtrag bemerke ich noch auf Grund eigener Erfahrung, dass, im Gegensatze zu der in jenem Werke (S. 91) gemachten Äusserung, Normalnatronlauge recht leicht zur Zerstörung (Sprünge) minderwerthiger Glasflaschen führt, während dies Normalkalilauge nicht thut. Hierin liegt ein ziemlich gewichtiger Grund, zur Herstellung von Normallauge dem Ätzkali vor dem Ätznatron den Vorzug einzuräumen, zumal die Kostenfrage hier kaum in Betracht kommt.

Dem durchaus abfälligen Urtheile über den Gebrauch von Barytlösung in der Acidimetrie kann ich insofern nicht beipflichten, als gerade deren Trübung durch Kohlensäure aus der Luft dem Chemiker anzeigt, dass eine Controle des Titers erforderlich ist, während Alkalilaugen einen solchen Hinweis

<sup>7)</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 1886, 333; 1892, 43, 1894, 713; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 294; 1894, 54.

<sup>8)</sup> Mohr-Clasen, Lunge, Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden (1899) Bd. I. S. 82 ff.

<sup>9)</sup> Salzer, Zeitschr. analyt. Chem. 1893, 529.

nicht liefern. Dies wäre bei Anwendung der Laugen in der Kälte und bei Gebrauch von Lackmus, Phenolphthalein oder anderen dem Einflusse der Kohlensäure unterworfenen Indicatoren (bei Methylorange natürlich nicht) zu bedenken, da alsdann die event. absorbirte Kohlensäure Schwierigkeiten bereiten würde. Der Gebrauch von Barytlösung kann natürlich nur ein beschränkter sein, zumal auch eine Normallösung von Baryumhydrat nicht herstellbar ist, wie ich bereits hervorgehoben habe<sup>10)</sup>.

Die Bereitung einer für alle Zwecke — auch bei Ersatz des Methylorange durch Lackmus oder Phenolphthalein u. s. w. — dienlichen Natronlauge ist natürlich nach dem auf S. 92 jenes Werkes ausgeführten Verfahren, bei welchem eben der Gebrauch von Methylorange vorausgesetzt war, nicht möglich, da die Methode keine Gewähr für die Abwesenheit von Carbonat in der Lauge leistet, sei es, dass dieses Salz sich bereits im Ätznatron vorfand, sei es, dass sich dasselbe erst bei Berührung mit der Luft während des Abschabens und Wägens bildet. Um eine kohlensäurefreie Lauge für die Titrirung in der Kälte und bei Gebrauch von Lackmus, Phenolphthalein u. s. w. zu erhalten, ist selbstredend die Behandlung mit Ätzkalk unerlässlich.

### Die Industrie der Phosphorzündhölzer.

Von Dr. Julius Ephraim.

Seitens der Reichsregierung wird beabsichtigt, die Herstellung und den Vertrieb der mit weissem Phosphor hergestellten Zündhölzer zu verbieten. Hierdurch würde die Industrie der „Phosphorzündhölzer“ in Deutschland aufgehoben werden, um die Phosphorfrage, die in der Verhütung der Phosphornecrose besteht, zur Lösung zu bringen. Die Frage, in welcher Weise die Phosphornecrose zu verhüten ist, war in den letzten Jahren Gegenstand der Prüfung in verschiedenen Ländern. Am eingehendsten sind die Schädigungen, welche die Verarbeitung von weissem Phosphor herbeiführt, in England in dem Berichte von Professor T. E. Thorpe, Thomas Oliver, George Cunningham<sup>1)</sup> behandelt worden. Dieser grundlegende Bericht soll im Folgenden, soweit er chemisches Interesse besitzt, vor allen Dingen besprochen werden.

<sup>10)</sup> Zeitschr. analyt. Chemie 1892, 43.

<sup>1)</sup> Reports to the secretary of state for the home department on the use of phosphorus in the manufacture of Lucifer matches, London 1899, 236 S.

Die Schädlichkeit der Verarbeitung von weissem oder gelbem Phosphor beruht auf seiner Eigenschaft, „Dämpfe“ abzugeben. Obgleich der Siedepunkt des weissen Phosphors bei  $270^{\circ}\text{C}$ . liegt, ist der weisse Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich flüchtig. Wenn man ein indifferentes Gas, z. B. Stickstoff oder Kohlendioxyd über Phosphor leitet, wird eine beträchtliche Menge aufgenommen, wie dadurch bewiesen werden kann, dass man das Gas durch Schwefelkohlenstoff leitet und die Lösung dann verdampft. Bei etwas höherer Temperatur wird die Menge des verflüchtigten Phosphors gesteigert. Aus diesem Grunde ist in manchen Ländern die Vorschrift erlassen, dass die Temperatur der Trockenräume nicht über einen gewissen Punkt steigen darf. Nach Schönbein ist der Phosphordampf für sich geruchlos. Der bekannte „Phosphorgeruch“ röhrt von einer Mischung von Ozon und Phosphoroxyd her. Der in der Luft vertheilte Phosphor verwandelt sich schnell in ein Gemenge von Phosphoroxyd  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  und  $\text{P}_4\text{O}_6$ , wobei das charakteristische Licht der Phosphorescenz auftritt. Dieselbe ist stets mit der Bildung von Ozon verbunden. Die beste Temperatur hierfür liegt zwischen  $24-25^{\circ}\text{C}$ . Das Leuchten des Phosphors tritt bei dieser Temperatur am stärksten auf. Der „Phosphordampf“ besteht zu etwa  $8/10$  aus Phosphoroxyden. Trotz der leichten Oxydierbarkeit des Phosphors ist reiner trockener Sauerstoff auf Phosphor ohne Wirkung. Sobald aber der Sauerstoff feucht ist, der Druck vermindert wird, oder ein indifferentes Gas, wie Wasserstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd, in genügender Menge zugegen ist, leuchtet der Phosphor sofort und die Oxydation tritt ein. Der Grad der Oxydation wird durch die Temperatur und den Druck des Sauerstoffs, sowie durch die Natur des indifferenten Gases beeinflusst. Für eine gegebene Temperatur erfolgt die Oxydation nur zwischen gewissen bestimmten Druckgrenzen. Für einen gegebenen Druck steigt der Grad der Oxydation und das Glühen schnell mit der Temperatur, bis der Phosphor sich entzündet. Der Zusammenhang zwischen Leuchten, Oxydationsprozess und Bildung des Ozons ist ausserordentlich innig. Das Leuchten wird durch die Dämpfe gewisser Kohlenwasserstoffe wie Terpentinöl, Eukalyptusöl und anderer ätherischer Öle verhindert. Die Verbindung des Sauerstoffs der Luft mit Phosphor wird ausserordentlich verringert, wenn die Luft die Dämpfe ätherischer Öle enthält. Hierin ist der Werth von Terpentinöl und anderer Kohlenwasserstoffe für

die Verhinderung der Phosphornecrose begründet. Die Phosphordämpfe, d. h. das Gemisch der Phosphoroxyde, sind die unmittelbare Ursache der Necrose und nicht der Phosphor selbst. Die seit langer Zeit bekannte Wirkung des Terpentinöls, die Oxydation des Phosphors und damit die Bildung der Phosphordämpfe zu verhindern, wird durch folgende Versuche veranschaulicht: Es wurde eine Probe Luft mit gewöhnlichem Phosphor in Berührung gebracht. Der gesammte Sauerstoff (21 Proc.) war in 18 Stunden absorbirt. Zwei Tropfen Terpentinöl wurden mit der gleichen Luft vermischt. Es wurden nur 3,4 Proc. des Sauerstoffs absorbirt und, wenn das Terpentinöl in der Luft genügend vertheilt ist, trat überhaupt keine Absorption ein. Sogar 1 cg Terpentinöl in 1000 cbm Luft vertheilt vermag die Oxydation des Phosphors vollständig zu verhüten. In Ungarn wird ein Zusatz von  $1/20$  Theil Terpentin zum Phosphorbrei sowie die Aufhängung von mit Terpentinöl getränkten Tüchern in den Fabrikationsräumen vorgeschrieben. A. Newsland empfiehlt die Überleitung der Ventilationsluft über mässig erhitztes Terpentinöl. Die Einwirkung der Phosphordämpfe auf die Zähne geht aus den Versuchen hervor, bei denen cariöse Zähne der über feuchten Phosphor geleiteten Luft ausgesetzt wurden und in 12 Stunden 0,37 Proc. Gewichtsverlust zeigten. Zerkleinerte Zähne verloren bei der Behandlung mit einem Liter 1 proc. Phosphorsäure bei Bluttemperatur ( $40^{\circ}\text{C}$ ) in 3 Stunden 8,9 Proc. des ursprünglichen Gewichtes. Die Luft im Raume, wo das Tauchen stattfindet, enthält beispielsweise 0,02 mg pro 100 l Gesammtphosphor, im Verzuckerungsraum 0,12 mg pro 100 l. Nach der Untersuchung des Waschwassers würde die Person 4,2 mg Phosphor im zehnständigen Arbeitstage aufnehmen. Die Menge des in der Zündmasse vorhandenen Phosphors schwankt zwischen 3—4 und 30 Proc.

Die Versuche, die Schädigungen der Phosphornecrose zu verhindern, erstrecken sich nach drei Richtungen: 1. durch maschinelle Vorrichtungen, um den gebildeten Phosphordampf an der Einwirkung auf die Arbeiter zu verhindern; 2. durch Verminderung des Phosphorgehaltes in der Phosphormasse; 3. durch gänzliche Unterdrückung der Benutzung von weissem Phosphor und Ersatz durch unschädliche Stoffe. Die erste Methode hat in den grossen Fabriken in der That Erfolge erzielt, indem durch geeignete Ventilatoren in der Fabrik, über dem Arbeitstisch u. dergl. die Räume völlig dampffrei zu erhalten sind. Wenn

hygienische Maassregeln, wie stete ärztliche Überwachung der Arbeiter und eine sorgfältige Zahnpflege hinzutreten, so gelingt es allerdings, das Auftreten der Phosphornecrose in den Fabriken gänzlich zu unterdrücken. Die Aufgaben, welche bei der Construction der Maschinen zu erfüllen sind, können in der That nicht als derartig schwierig betrachtet werden, um nicht bei dem heutigen Stande der Technik als mit Erfolg gelöst werden zu können. Die Schwierigkeit ist aber, dass die Einrichtungen nur in Fabriken unter der dort durchzuführenden strengen Überwachung anzuwenden sind. Bei der in Deutschland aber nicht auszurottenden Hausindustrie ist die Anwendung der maschinellen Hülfsmittel natürlich gänzlich ausgeschlossen, zumal nicht einmal die Körperpflege in genügendem Maasse durchgeführt werden kann. Auf diesem Wege kann also die Unterdrückung der Phosphornecrose nicht erreicht werden.

Die Verminderung des Phosphorgehaltes in der Zündholzmasse kann die Gefahr der Erkrankungen natürlich nur einschränken, ohne sie vollkommen zu beseitigen. Der Phosphorgehalt in der Masse hängt zunächst von dem gewünschten Grade der Entzündlichkeit des Holzes ab. Aber bei gegebenem Phosphorgehalte kann noch eine Einschränkung der Menge an Phosphor, die überhaupt verarbeitet wird, stattfinden. Im Allgemeinen ist die Masse des eigentlichen Kopfes der Zündhölzer von gleichmässiger Beschaffenheit. Um den Phosphorbedarf einzuschränken, wurde vor etwa vier Jahren vorgeschlagen, den Kopf der Zündhölzer aus verschiedenen Schichten bestehen zu lassen, sodass der innere Kern wenig oder gar keinen Phosphor enthielt und nur eine dünne Schicht mit höherem Phosphorgehalte vorhanden war. Der Vorschlag war eigentlich nur eine Wiederholung älterer Versuche, indem das nach demselben erhaltene Zündholz den sogenannten Trevany'schen Hölzern entsprochen hätte, welche zu den ältesten fabrizirten Hölzern gehören. Das Verfahren findet wohl nur vereinzelte Anwendung und kann vom sanitären Gesichtspunkte auch nur als ein ganz schwacher Nothbehelf bezeichnet werden.

Wenn der dritte Weg, die gänzliche Unterdrückung der Weissphosphorhölzer, betreten wird, muss vor allen Dingen die Frage vorgelegt werden, ob auch geeignete Ersatzmittel vorhanden sind. Es handelt sich darum, ob ein an jeder Zündfläche entzündliches Streichholz ohne weissen Phosphor herzustellen ist. Das Problem ist wiederholt behandelt worden, es muss aber

trotz mancher in gewissem Sinne erfolgreicher Lösungen bezweifelt werden, ob tatsächlich ein nach jeder Richtung befriedigender Ersatz bereits gegeben ist. Die von der schweizer und belgischen Regierung veranstalteten Preisausschreiben zeigen jedenfalls, dass die bekannt gewordenen Verfahren noch nicht als vollständig zufriedstellend angesehen werden können.

Der älteste Weg, ohne weissen Phosphor überall entzündliche Hölzer herzustellen, besteht, abgesehen von den vor Einführung der Phosphorhölzer gemachten Vorschlägen, die natürlich den weissen Phosphor nicht verdrängen können, in der Anwendung eines Gemisches von rothem Phosphor und Kaliumchlorat. Diese Hölzer sind in der That, wenn auch in beschränktem Umfange, eingeführt. Ihre Herstellung und Benutzung ist nicht ganz ungefährlich. Ausserdem zeigen sie die Unannehmlichkeit, sich nicht ruhig, sondern explosionsartig unter knatterndem Geräusch zu entzünden. Auch die Anwendung von unterschwefigsaurem Blei findet statt, ohne aber einen vollwertigen Ersatz der Phosphorhölzer bieten zu können. Einen Fortschritt stellte die Anwendung von Calciumplumbat (Schwiening D.R.P. 86 203) dar, obgleich gegen das Verfahren mit allen Mitteln des Spottes Front gemacht wurde. Die mit Calciumplumbat hergestellten Hölzer hatten den Vortheil, sich ruhig zu entzünden und besonders auch an weichen Streichflächen entflammt werden zu können. Allgemeine Anerkennung vermochten auch diese Hölzer sich wohl nicht zu erringen, wobei eine wohl etwas übertriebene Furcht vor Bleivergiftungen zweifellos mitspielte, wie die Ablehnung der Versuche in Frankreich hiermit motivirt wurde.

Das grösste Aufsehen erregte der Vorschlag von Sévène und Cahen (D.R.P. 101 736), Phosphorsquisulfid  $P_4 S_3$  als Ersatz des weissen Phosphors anzuwenden. Die Benutzung von Phosphorsulfiden überhaupt in der Zündholzindustrie ist allerdings nicht neu. Es fanden jedoch bis zu Sévène und Cahen nur die flüssigen Phosphorsulfide eine beschränkte Anwendung. Das Phosphorsquisulfid hat aber wesentlich andere Eigenschaften wie die benutzten Sulfide und besitzt vor allen Dingen nicht die Gefahr der leichten Entzündlichkeit. Einige Jahre vor Sévène und Cahen wurde von Bals (D.R.P. 89 700) vorgeschlagen, rothen Phosphor und Schwefel zusammenzuschmelzen und diese Schmelze als Ersatz von weissem Phosphor zu verwenden. Der Vortheil, der hierdurch erreicht werden kann, ist jedenfalls ganz gering. Wenngleich man sich

vorhersagen konnte, dass mit Phosphorsesquisulfid ein Zündholz herzustellen sein würde, war doch die bereits stattgehabte Benutzung der Phosphorsulfide nicht geeignet, die Anwendung hoffnungsvoll erscheinen zu lassen. Noch weniger konnte aber die Anwendung der Schmelze von rothem Phosphor und Schwefel als eine Benutzung von Phosphorsesquisulfid angesehen werden, wie dies nachträglich behauptet wurde. Die Anwendung von Phosphorsesquisulfid ist jedenfalls als eine neue selbständige Idee auf dem Gebiete anzusehen. Das Verfahren wird von der französischen Regierung benutzt. Die Einführung geschah erst nach sehr sorgfältigen Versuchen, so dass die kürzlich aufgetauchte Nachricht, wonach die Hölzer aus dem Handel zurückgezogen sein sollen, wenig wahrscheinlich klingt. In Deutschland haben die „S. u. C.“-Hölzer, wie sie genannt werden, bis jetzt wohl kaum Bedeutung erlangt.

Das Phosphorsesquisulfid schmilzt erst bei  $142^{\circ}$  C., während weisser Phosphor bei  $44^{\circ}$  C. schmilzt. Die Handhabung des Sesquisulfids würde also bedeutend sicherer sein. Es soll sehr haltbar und beständig sein. Lemoine soll mehrere Jahre das Sulfid an der Luft ohne Zersetzung aufbewahrt haben. Bemerkenswerth ist die Un giftigkeit. 3,5 g sollen nach Sévène und Cahen für einen Menschen noch unschädlich sein. Diese Menge entspricht aber der in etwa 6000 Zündhölzern vorhandenen Quantität von Phosphorsesquisulfid. Die Zusammensetzung der gebräuchlichen Masse ist die folgende:

Phosphorsesquisulfid	6
Kaliumchlorat	24
Zinkweiss	6
Rother Ocker	6
Gepulvertes Glas	6
Leim	18
Wasser	34.

Im Übrigen wechselt die Zusammensetzung der Masse, je nachdem geschwefelte und paraffinirte Hölzer oder Wachsstreichhölzer hergestellt werden sollen. Die mechanische Ausführung der Fabrikation ist im Wesentlichen die gleiche wie bei den Phosphorhölzern. Die S. u. C.-Hölzer können mehr oder weniger empfindlich angefertigt werden. Beim Füllen der Schachteln hat sich die Einstellung einer grösseren Anzahl von Arbeitern als vortheilhaft erwiesen, während man bei anderen Operationen der Fabrikation wieder an Arbeitskräften sparen konnte. Die Hölzer sollen ebenso gut wie die Phosphorhölzer sein, wenigstens hat das Publikum zunächst keinen Unterschied be-

merkt. Es würde dies übrigens noch nicht für die absolute Brauchbarkeit der Phosphorsesquisulfidmasse sprechen, denn die französischen Phosphorhölzer sind an und für sich den in anderen Ländern hergestellten durchaus nicht gleichwerthig. Es würde also noch nicht als eine allgemeine Lösung des Problems anzusehen sein, wenn die französischen Phosphorhölzer in dieser Weise zu ersetzen sein würden. Eine Gefahr, welche die S. u. C.-Hölzer zweifellos bieten können, besteht in der Entwicklung von Schwefelwasserstoff aus dem Phosphorsesquisulfid bei der Einwirkung von Feuchtigkeit. Es lässt sich nicht ohne Weiteres sagen, ob dieser Einwand die Einführung des Phosphorsesquisulfids als unthunlich erscheinen lässt, obgleich ja die Schädlichkeit des Schwefelwasserstoffs feststeht.

Von weiteren Vorschlägen zur Herstellung an jeder Reibfläche entzündlicher Zündhölzer dürfte vielleicht die Anwendung von Salzen der Polythionsäuren, wie sie Robert Gans (D.R.P. 105 061) vorschlägt, beachtenswerth sein. Es soll von den Salzen besonders das Baryumcupropentathionat Anwendung finden. Die Verwendung der Salze der Polythionsäuren zu Sicherheitszündhölzern ist nicht fernliegend, da das unterschwefligsaure Blei zu dem gleichen Zwecke bereits benutzt wird. Ob das besonders vorgeschlagene Salz sich bewährt, lässt sich noch nicht sagen. Während von mancher Seite das Verfahren für vortheilhaft gehalten wird, haben andere Fachleute zugestandenermaassen Misserfolge gehabt. Die hierfür gegebene Erklärung, dass unrichtig bereitete Präparate die Schuld tragen, ist nicht sehr überzeugend, zumal angeben wird, dass nur in besonderer Weise bereitete Salze verwendbar sein sollen, was wiederum von Seiten des Patentinhabers bestritten wird.

Übrigens bietet auch die Industrie der (sog. schwedischen) Sicherheitszündhölzer ein noch zu lösendes Problem. Als Sauerstoff abgebendes Salz wird allgemein chlor-saures Alkali verwendet. Es wird seit langer Zeit nach einem Ersatz des Körpers gesucht, ohne dass dies bisher gelungen sei.

#### Ueber Leguminosen-Brot.

Von Dr. Richard Fanto.

(Mittheilung aus der k. k. allgemeinen Untersuchungs-Anstalt für Lebensmittel etc. in Wien.)

In der Absicht, die durch ihren hohen Eiweißgehalt als Nahrungsmittel sehr werthvollen Leguminosen zum Brotbacken heranzuziehen, habe ich mich seit längerer Zeit