

2. Die Affinitätsconstanten K , sowohl der Rechts- und Linksform, als auch der aus diesen zusammengesetzten inactiven sind gleich gross.

3. Die Rechts- u. Linksform haben dieselbe Dichte und Löslichkeit, sowie den gleichen Schmelzpunkt,

4. dagegen hat die inactive, racemische Form bald einen höheren oder den gleichen oder einen niedrigeren Schmelzpunkt als die activen Componenten; hierbei entspricht

5. der höher schmelzenden (activen oder inactiven) Form die geringere Löslichkeit und das geringere Molekularvolumen.

6. Als wahre racemische Verbindung kann jede inactive (aus der *d*- und *l*-Form bestehende) Substanz betrachtet werden, sobald sie eine von den activen Componenten verschiedene Krystallform aufweist und eine verschiedene Dichte besitzt, parallel damit kommt ihr gewöhnlich auch ein verschiedener Schmelzpunkt und eine andere Löslichkeit zu¹⁾.

Riga, Polytechnicum, 6. Juni 1896.

303. W. P. Jorissen: Ueber den Vorgang bei Sauerstoffaufnahme durch Triäthylphosphin.

[Mitgetheilt in der Sitzung von J. H. van't Hoff.]

Im Anschluss an die Untersuchungen von Ewan²⁾ und van't Hoff³⁾ über den Vorgang bei langsamer Oxydation habe ich mich, auf Anregung des letztgenannten Forschers, bemüht die Frage zu erledigen nach dem Verhältniss zwischen aufgenommenem und angeregtem Sauerstoff bei Oxydation von Triäthylphosphin.

Bekanntlich wurde neulich³⁾ die entsprechende Frage beim Phosphor in Angriff genommen, aber die Verwicklung, welche sich da bei der Sauerstoffaufnahme durch Bildung verschiedenartiger Oxydationsproducte zeigt, macht das genannte Element in dieser Hinsicht als Versuchsobject weniger geeignet.

Um diesbezüglich jedoch beim Triäthylphosphin zunächst auf vollkommen sicherer Basis zu stehen, wurde zunächst der Vorgang bei einfacher Oxydation einer Controlle unterzogen.

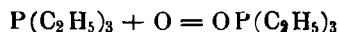
¹⁾ Das mir soeben zugekommene 9. Heft der Berichte enthält eine bemerkenswerthe Mittheilung von Traube über die Racemie, welche ich leider nicht mehr berücksichtigen konnte.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 315.

³⁾ l. c. 16, 411.

I. Aufgenommene Sauerstoffmenge bei langsamer
Oxydation von Triäthylphosphin.

Angeblieh wird bei langsamer Oxydation nach Gleichung:



aus Triäthylphosphin einfaches Oxyd gebildet. Factisch stellte sich jedoch heraus, dass dies nur unter bestimmten Umständen und zwar bei Anwesenheit von Wasser der Fall ist.

In einer ersten Versuchsreihe wurde das Phosphin in kleinen Glaskugeln in lufthaltige Kolben gebracht, diese ausgezogen und nach Bestimmung von Druck und Temperatur zugeschmolzen. Nach Zertrümmerung der Kugel und Abschluss der eingetretenen Oxydation wurde die Spitze des Kolbens unter Wasser abgebrochen, ebenfalls bei Aufnahme von Temperatur und Druck, und dann durch Wägung des eingedrungenen Wassers die Sauerstoffaufnahme bestimmt. Das Resultat war:

| | $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in mg | Sauerstoff aufgenommen | Theorie |
|------|--|------------------------|---------|
| I. | 176.5 | 33 | 23.8 |
| II. | 154 | 28.7 | 20.9 |
| III. | 157 | 28.5 | 21.3 |
| IV. | 356.8 | 77.9 | 48.4. |

In einer zweiten Versuchsreihe wurde durch Druckabnahme die aufgenommene Sauerstoffmenge mit gleichen Ergebnisse ermittelt. Die Menge übersteigt bedeutend diejenige, welche die Theorie verlangt:

| | | | |
|-------|-----|-------|-------|
| V. | 117 | 19.7 | 15.8 |
| VI. | 153 | 26.1 | 20.7 |
| VII. | 147 | 25.3 | 19.9 |
| VIII. | 136 | 17.43 | 18.4. |

Auch beim Arbeiten in verdünnter Luft (120 mm. Druck) wurde Entsprechendes erhalten:

| | | | |
|-----|-------|------|------|
| IX. | 127.8 | 23.3 | 17.3 |
|-----|-------|------|------|

während schliesslich bei Bestimmung des Sauerstoffs durch directe Gewichtszunahme des Phosphins bei der Oxydation sich dasselbe herausstellte:

| | | | |
|----|--------|-----|------|
| X. | 2698.8 | 556 | 366. |
|----|--------|-----|------|

Entsprechend diesem Mehrbefund zeigte sich auch, dass nicht einfaches Oxyd entsteht, sondern dass nebenbei ein geringer Theil sich unter weiterer Sauerstoffaufnahme in Ester der Phosphinsäuren umgewandelt hatte, wie durch die theilweise Verseifbarkeit des Oxydationsproducts mit Baryt und begleitende Bildung von Aethylalkohol nachgewiesen wurde.

Ganz anders gestaltete sich die Sache, als Wasser zugegen war. Indem nach der ersten Methode, Messung des verschwundenen Sauer-

stoffs durch Wägung des eingedrungenen Wassers, gearbeitet wurde, stellte sich sofort das von der obigen Gleichung verlangte Ergebniss heraus:

| $P(C_2H_5)_3$ in mg | Sauerstoff aufgenommen | Theorie |
|---------------------|------------------------|---------|
| 302.6 | 40 | 41 |
| 101 | 13 | 13.7. |

II. Activirte Sauerstoffmenge bei langsamer Oxydation von Triäthylphosphin.

Da schon Hofmann erwähnte, dass Aethylphosphin Kork bleicht wie Chlor und sich neuerdings herausstellte, dass auch Triäthylphosphin Indigblau entfärbt, dass also diese Verbindungen bei ihrer Oxydation Sauerstoff activiren, galt es jetzt die Frage nach der Menge des Sauerstoffs, welche diesem Einfluss unterliegt, zu beantworten.

Als geeignete Methode ergab sich die oben in erster Linie benutzte, wobei jetzt in die Kolben neben Phosphin und Wasser auch indigschwefelsaures Natron im Ueberschuss gegeben wurde. Die Wägung des nach Abschluss der Oxydation eingesaugten Wassers ergab nun die Gesammtmenge an Sauerstoff, der zur Oxydation des Phosphins und, dadurch activirt, zur Oxydation des Indigderivats gedient hatte. Das Resultat war folgendes:

I. 398.5 mg $P(C_2H_5)_3$ mit $2\frac{1}{2}$ g indigsulfonsaurem Natron und 2 ccm Wasser nahmen 109.5 mg Sauerstoff auf; während $P(C_2H_5)_3$ unter diesen Umständen 54 mg braucht;

II. 131.5 mg $P(C_2H_5)_3$ mit 2 g indigschwefelsaurem Natron und 50 ccm Wasser nahmen 35.3 mg Sauerstoff auf; während $P(C_2H_5)_3$ unter diesen Umständen 17.8 mg braucht.

Ganz scharf wird also genau ein der von Phosphin aufgenommenen Menge entsprechender Sauerstoffbetrag zur Oxydation des Indigsalzes befähigt¹⁾.

Amsterdam, 22. Juni 1896.

¹⁾ Propion- und Benzaldehyd geben ein völlig entsprechendes Resultat.