

Ich wage es nicht, Vermuthungen über die nähere **Constitution** dieser zahlreichen Isomeren Ausdruck zu geben, hierzu sind meine **Erfahrungen** noch viel zu lückenhaft. Wir haben es hier mit **un-**gemein complicirten Verhältnissen zu thun und die Anzahl der für den Benzal-bis-acetessigester denkbaren Isomeren ist eine ausserordentlich grosse.

Hr. Paul Rabe hat unabhängig von mir die Untersuchung dieser Gruppe von Isomeren unternommen; wir sind übereingekommen, dass ich ihm das weitere Studium aller Alkyliden-bis-acetessigester allein überlassen und mich auf die schon ziemlich weit fortgeschrittene Untersuchung der desmotrop- und stereo-isomeren Alkyliden-bis-acetylacetone beschränken werde.

Pisa, 3. Februar 1899.

51. A. Michaelis und M. Pitsch: Ueber das Verhalten des Phosphors gegen wässrig-alkoholisches Alkali.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Vorgetragen und demonstrirt in der Sitzung von Hrn. A. Michaelis.)

Es ist bekannt, dass sich beim Erwärmen des gewöhnlichen Phosphors mit alkoholischem Alkali Phosphorwasserstoff, Wasserstoff und unterphosphorige Säure bilden. Gelegentlich einer Untersuchung über die niederen Oxyde des Phosphors haben wir jedoch beobachtet, dass diese Reaction erst die zweite Phase der Einwirkung des alkoholischen Alkalis ist und dass derselben eine andere, eigenthümliche Reaction vorausgeht.

Uebergiesst man nämlich fein vertheilten Phosphor mit einer Mischung von 1 Vol. 10-proc. Natronlauge (oder Kalilauge) und 2 Vol. Alkohol, so beobachtet man, dass sich derselbe nach kurzer Zeit mit dunkelrother Farbe zu lösen beginnt. Zur Ausführung des Versuchs benutzt man am besten fein gekörnten reinen Phosphor, den man erhält, indem man den gewöhnlichen Phosphor zuerst durch Erwärmen mit wässrigem Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure reinigt und dann den ganz hellen, durchsichtigen Phosphor in einer starken Glasflasche mit genügend warmem Wasser so lange schüttelt (am besten in einer Schüttelmaschine), bis der anfangs flüssige Phosphor erstarrt ist¹⁾. Er bildet dann feine, durchsichtige Kügelchen. Von diesen bringt man eine beliebige Menge in ein Kölbchen, giesst das Wasser ab und spült einige Male mit Alkohol nach, um an-

¹⁾ Vgl. Michaelis, Lehrb. der anorg. Chemie 2, 284 u. f.

hängendes Wasser zu entfernen. Uebergießt man nun den Phosphor mit der oben angegebenen Mischung, so beobachtet man nach wenigen Minuten auf demselben rothe Streifen, die beim Umschütteln die Flüssigkeit roth färben, und nach weiteren wenigen Minuten ist die ganze Flüssigkeit intensiv dunkelroth gefärbt. Es entwickelt sich dabei stetig Gas in feinen Bläschen, das nach Phosphorwasserstoff riecht, aber fast reiner Wasserstoff ist, dem nur wenig Phosphorwasserstoff anhängt. Die klare, leicht filtrirbare Flüssigkeit giebt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure einen grünlich-gelben Niederschlag, der abfiltrirt und getrocknet, erst dunkelgelb und zuletzt, nachdem alles Wasser entfernt ist (im Vacuumexsiccator neben Phosphorpentoxyd), röthlich erscheint.

Dieser Niederschlag ist nichts Anderes, als das zuerst von Le Verrier¹⁾ erhaltene Phosphoroxyd, P_4O . Es entspricht ganz genau der Beschreibung dieses exacten Forschers. Die Analysen ergaben einen Gehalt von 88.7, 88.5 pCt. P, mitunter aber auch einen etwas höheren Gehalt bis 90 pCt. P, während die Formel 88.57 pCt. P verlangt. Wahrscheinlich sind demselben leicht kleine Mengen von Phosphor beigemischt, namentlich, wenn die Lösung nicht mit sehr verdünnter Säure gefällt war. In dieser Beziehung sind unsere Versuche noch nicht abgeschlossen.

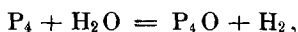
Das Phosphoroxyd ist in allen Lösungsmitteln unlöslich, mit Ausnahme des alkoholisch wässrigen Alkalis, in welchem es sich (auch vollkommen getrocknet) sehr leicht mit intensiv dunkelrother Farbe wieder löst.

Die Löslichkeit des Phosphors in wässrig-alkoholischem Alkali mit dunkelrother Farbe tritt auch hervor, wenn man eine Phosphorstange unter Wasser in feine Scheiben zerschneidet, mit Alkohol abspült und mit der oben angegebenen Mischung übergießt. Nur tritt dann die Rothfärbung langsamer ein und ist nicht so intensiv. Auch wenn man eine Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff oder Terpentinöl mit wässrig-alkoholischem Alkali versetzt, bemerkt man nach kurzer Zeit eine rothe Färbung.

Die Lösung lässt in concentrirtem Zustande fast nur rothes Licht durch, sodass die Farbe nahezu Spectralroth darstellt. Die Lösung ist nicht beständig; überlässt man dieselbe einige Zeit sich selbst oder erwärmt sie, so verblasst die Farbe unter Entwicklung eines Gemisches von Phosphorwasserstoff und Wasserstoff. In der Lösung ist dann unterphosphorige Säure enthalten.

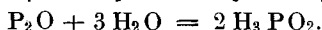
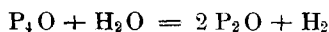
¹⁾ Ann. chim. phys. 65, 257.

Die erste Wirkung des wässrig-alkoholischen Alkalis auf den Phosphor ist also die Bildung des Phosphoroxys, entsprechend der einfachen Gleichung:



wobei der Wasserstoff im Entstehungszustand etwas Phosphor in Phosphorwasserstoff überführt. Der Phosphor löst sich also in dem Alkali ähnlich wie ein Metall, etwa Zink, auf.

Beim Erwärmen der rothen Lösung wird dieses Oxyd weiter oxydirt, indem unterphosphorige Säure und Wasserstoff bezw. Phosphorwasserstoff entstehen:



Erwärmt man Phosphor direct mit dem verdünnten alkoholischen Alkali, so bemerkt man die erste Reaction nicht, und es treten dann nur Wasserstoff, Phosphorwasserstoff und unterphosphorige Säure auf.

Es ist bemerkenswerth, dass die beschriebene, so charakteristische Eigenschaft des Phosphors, sich mit intensiv rother Farbe in wässrig-alkoholischem Alkali zu lösen, erst jetzt beobachtet wurde, obgleich der Phosphor schon mehr als 200 Jahre bekannt ist.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Rostock, 12. Februar 1899.

52. A. Edinger: Ueber die Molekulargrösse des Digitogenins und seiner Abbauproducte.

[Mittheilung aus der medicinischen Abtheilung des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i/B.]

(Eingeg. am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Das in Wasser unlösliche Spaltungsproduct des Digitonins, das Digitogenin, soll nach Kiliani¹⁾ die Formel $C_{15}H_{24}O_3$ besitzen. Diese Annahme wurde zuerst nur aus den Resultaten der Analysen dieser Substanz abgeleitet, sie schien aber bestens bestätigt zu werden durch die Untersuchung der Oxydationsproducte des Digitogenins. Letztere besitzen den Charakter von Säuren und liefern als solche gut krystallisirte Salze, deren Metallgehalt Veranlassung gab, den nachbenannten Derivaten des Digitogenins die beigefügten Molekulargrössen zuzuerkennen.

¹⁾ Diese Berichte 23, 1555; 24, 339.