

537. Josef Messinger: Neue Methoden zur Elementaranalyse auf nassem Wege.

[Aus dem anorganischen Labor. der techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Bestimmung von Kohlenstoff.

Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffes in organischen Substanzen beruhen fast alle auf dem Princip, dieselben mit Hilfe irgend eines Oxydationsmittels —, sei es Kupferoxyd, chromsaures Blei, chloresaures Kalium oder Quecksilberoxyd — auf trockenem Wege zu verbrennen und die gebildete Kohlensäure in Wägung zu bringen. Nach dem Ladenburg'schen Verfahren¹⁾ kann man den Kohlenstoffgehalt auch auf nassem Wege ermitteln, muss aber die Operation in einer zugeschmolzenen Röhre, die ziemlich hoch erhitzt werden muss, ausführen. L. Legler²⁾ schlägt zur Analyse des Rohglycerins vor, dasselbe mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure zu oxydiren und aus der gebildeten Kohlensäure die Menge von Glycerin zu berechnen. J. A. Wanklyn und W. C. Cooper³⁾ stellten Versuche über Elementaranalyse auf nassem Wege an, indem sie eine ganze Reihe von organischen Substanzen, wie Rohrzucker, Traubenzucker, Glycerin, Benzoësäure, Milchsäure, Essigsäure und Alkohol mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung oxydirten und die gebildete Oxalsäure als oxalsaures Calcium wogen.

Die Bestimmung des Kohlenstoffes auf trockenem Wege bietet bei einigen organischen Substanzen Schwierigkeiten; so verbrennen beispielsweise manche phosphorhaltige Verbindungen nicht vollkommen, da die gebildete Phosphorsäure die Kohlenstofftheilchen umhüllt und die weitere Zersetzung erschwert; das Verbrennen von Alkaloiden geht auch häufig nicht glatt von statten. Wenn man ferner den Verbrauch an Gas und Glasröhren und die Ueberwachung der Elementaranalyse in Betracht zieht, so wird eine einfache Methode, den Kohlenstoff auf nassem Wege zu ermitteln, selbst dann allgemeine Anwendung finden, wenn von einer gleichzeitigen Wasserstoffbestimmung abgesehen werden muss.

Ich habe gefunden, dass die organischen Verbindungen beim Erwärmen mit Chromsäure und concentrirter Schwefelsäure vollständig zu Kohlensäure oxydirt werden. Stickstoff entweicht entweder als solcher, oder wird in Ammoniak überführt. Schwefel, Phosphor und Arsen werden in Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arsensäure ver-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **135**, 1.

²⁾ Rep. d. analyt. Chemie **6**, 631.

³⁾ Chem. News **38**, 133.

wandelt. Die Halogene entweichen als solche, und ist die Substanz eine metallorganische Verbindung, so bleiben die Metalle als Sulfate, oder bei grossem Ueberschuss an Chromsäure, als Chromate im Oxydationsgemisch zurück.

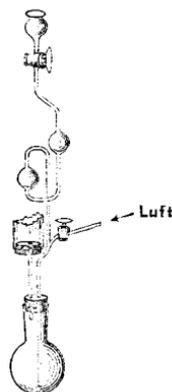
Um den Kohlenstoffgehalt einer organischen Substanz auf bequeme Art zu ermitteln, habe ich den von A. Classen zur Bestimmung von Kohlenstoff und Kohlensäure construirten Apparat¹⁾ gewählt. Die organische Substanz wird mit Chromsäure und concentrirter Schwefelsäure erwärmt, und die gebildete Kohlensäure mit Hülfe eines langsamen Luftstromes in einen gewogenen Kaliapparat geleitet. Um die Zersetzung in einem möglichst kleinem Kölbchen bewirken zu können, habe ich das Rohr, durch welches man Luft einführt, an die Trichterröhre anschmelzen lassen. (Siehe nebenstehende Figur.)

Da die Kohlensäureentwicklung manchmal rasch vor sich geht, ist es nöthig, den Kaliapparat mit einer gewogenen Natronkalkröhre zu verbinden.

Zur Aufnahme und Analyse von Flüssigkeiten dienen kleine Glasgugeln, wie solche zur Elementaranalyse Anwendung finden.

Ausführung der Analyse.

Man bringt in den Kolben 5—6 g Chromsäure (gepulvertes saures, chromsaures Kalium leistet dieselben Dienste) und hierauf das Röhrchen mit der abgewogenen Substanz (0.15—0.35 g). Bei der Befestigung des Kolbens an den Kühler muss man mit Vorsicht zu Werke gehen, damit die Substanz mit der Chromsäure nicht in Berührung kommt. Bei Anwendung von saurem chromsaurem Kalium ist diese Vorsichtsmassregel überflüssig. Zur Entfernung der im Apparate vorhandenen Kohlensäure, leitet man nun Luft, die vorher durch Natronlauge und eine Natronkalkröhre gegangen, in langsamen Strom ein; während dieser Zeit kann die Wägung des Kaliapparates und der Natronkalkröhre vorgenommen werden. Die gewogenen Apparate werden mit der mit Glasperlen gefüllten Trockenröhre verbunden. An die Natronkalkröhre bringt man noch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre an, die das Zurücksteigen von feuchter Luft verhindert. Ist in dieser Weise alles zur Verbrennung vorbereitet, so lässt man durch die Trichterröhre 30 ccm concentrirte Schwefelsäure einfliessen; während



¹⁾ Classen, Quantitative Analyse S. 239, 3. Aufl.

dieser Zeit unterbricht man den Luftstrom; von jetzt ab muss für eine starke Kühlung gesorgt werden. Zur Analyse flüssiger Verbindungen, muss das Kügelchen mit Hilfe des Trichterrohres zersprengt werden.

Das Kölbchen wird mit einer ganz kleinen Flamme, die das Asbestpapier kaum berührt, erwärmt. Nach einigen Minuten tritt eine langsame Kohlensäureentwicklung ein, die an der Oberfläche des Oxydationsgemisches wahrnehmbar ist. In diesem Augenblicke muss die Flamme ganz entfernt werden und erst dann, wenn die Kohlensäureentwicklung beinahe zu Ende ist, wird bis zum Schlusse der ganzen Operation eine weitere Erwärmung vorgenommen. Die Verbrennung bedarf somit fast keiner Aufsicht. Nach zwei Stunden ist die Substanz vollkommen zersetzt. Zur Entfernung des Sauerstoffes aus dem Apparate wird noch eine halbe Stunde Luft durchgeleitet.

Die Methode führt in fast allen Fällen (ausgeschlossen sind leicht sublimierbare Substanzen) zu guten Resultaten, nur darf keine Ueberhitzung stattfinden, sonst tritt eine stürmische Reaction ein, nebel förmige Dämpfe streichen durch den Apparat und ergeben ein Plus im Kaliapparat.

Enthält die Substanz Halogene, so muss nach dem Kühlapparat eine kleine Drechsler'sche Waschflasche von etwa 100 ccm Inhalt mit 40 ccm concentrirter Jodkaliumlösung und eine kleine, mit Glaswolle gefüllte U-Röhre eingeschaltet werden. Die eine Hälfte der Glaswolle wird mit Silbernitratlösung, die andere — der Trockenröhre zugewendete Hälfte — mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet.

Folgende Analysen mögen die Genauigkeit dieser Methode beweisen:

1. Brenztraubensäurephenylhydrazin.

I.	0.1270 g Substanz lieferten	0.2815 g Kohlendioxyd.		
II.	0.1310 » » »	0.2911 » »		
III.	0.1710 » » »	0.3800 » »		
IV.	0.1024 » » »	0.2274 » »		
	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_2$		Gefunden	
C	60.67	I. 60.46	II. 60.60	III. 60.60
				IV. 60.57 pCt.

2. Toluylendiamin.

I.	0.1470 g Substanz lieferten	0.3714 g Kohlendioxyd.		
II.	0.1209 » » »	0.3051 » »		
III.	0.1466 » » »	0.3706 » »		
IV.	0.1740 » » »	0.4400 » »		
	Berechnet für $C_7H_{10}N_2$		Gefunden	
C	68.85	I. 68.90	II. 68.80	III. 68.93
				IV. 68.96 pCt.

3. P. Nitrobenzylidendithioglycolsäure.

I.	0.1160 g	Substanz	lieferten	0.1765 g	Kohlendioxyd.	
II.	0.1080 »	»	»	0.1652 »	»	
III.	0.1166 »	»	»	0.1780 »	»	
		Berechnet			Gefunden	
		für $C_{11}H_{11}SNO_6$		I.	II.	III.
C	41.64			41.50	41.52	41.63 pCt.

4. Acetessigesterdithioglycolsäure.

I.	0.1107 g	Substanz	lieferten	0.1647 g	Kohlendioxyd.	
II.	0.1746 »	»	»	0.2602 »	»	
III.	0.1610 »	»	»	0.2390 »	»	
		Berechnet			Gefunden	
		für $C_{10}H_{16}S_2O_6$		I.	II.	III.
C	40.54			40.57	40.64	40.48 pCt.

5. Benzoëssäure.

I.	0.2273 g	Substanz	lieferten	0.5711 g	Kohlendioxyd.
		Ber. für C_7H_6O			Gefunden
C	68.85				68.60 pCt.

6. Phosphortrihydroxibrenztraubensäure.

I.	0.2284 g	Substanz	lieferten	0.3731 g	Kohlendioxyd.	
II.	0.0996 »	»	»	0.1635 »	»	
III.	0.1653 »	»	»	0.2704 »	»	
		Berechnet			Gefunden	
		für $C_9H_9O_6P$		I.	II.	III.
C	44.26			44.55	44.76	44.60 pCt.

7. Phosphortrihydroxibrenztraubensäureanilid.

I.	0.1863 g	Substanz	lieferten	0.3993 g	Kohlendioxyd.
		Ber. für $C_{21}H_{23}O_6PN_2$			Gefunden
C	58.60				58.46 pCt.

8. Phosphortrihydroxibrenztraubensäurehydrazid.

I.	0.1047 g	Substanz	lieferten	0.2170 g	Kohlendioxyd.
		Ber. für $C_{27}H_{23}O_6N_6P$			Gefunden
C	57.04				56.90 pCt.

9. Dihydraxonbrenztraubensäureanilid.

I.	0.1249 g	Substanz	lieferten	0.3184 g	Kohlendioxyd.
		Ber. für $C_{24}H_{23}N_5O_2$			Gefunden
C	69.73				69.53 pCt.

10. Amidobrombenzol.

I.	0.3697 g	Substanz	gaben	0.5700 g	Kohlendioxyd.
		Ber. für C_6H_5BrN			Gefunden
C	41.86				42.05 pCt.

11. Chlornitrobenzol.

I.	0.2840 g	Substanz lieferten	0.4760 g	Kohlendioxyd.
		Ber. für $C_6H_4ClNO_2$		Gefunden
	C	45.75		45.73 pCt.

12. Dibromthioxen.

I.	0.3450 g	Substanz lieferten	0.3345 g	Kohlendioxyd.
II.	0.2480 g	»	»	0.2400 g
		Ber. für $C_6Br_2H_6S$		Gefunden
			I.	II.
	C	26.66	26.45	26.40 pCt.

13. Thiophen.

I.	0.2305 g	Substanz ergaben	0.4842 g	Kohlendioxyd.
II.	0.2045 g	»	»	0.4292 g
		Ber. für C_4H_4S		Gefunden
			I.	II.
	C	57.14	57.26	57.23 pCt.

14. Jodäthyl.

I.	0.1838 g	Substanz lieferten	0.1050 g	Kohlendioxyd.
II.	0.3885 g	»	»	0.2201 g
		Ber. für C_2H_5J		Gefunden
			I.	II.
	C	15.38	15.58	15.44 pCt.

Bestimmung von Schwefel.

Die Methode von Sauer¹⁾ wie die von Claësson²⁾ und Brügelmann³⁾ beanspruchen einen Verbrennungsofen zu ihrer Ausführung. Das Carius'sche Verfahren, welches sich allgemeiner Anwendung erfreut, leidet an dem Uebelstand, dass die Oxydation in zugeschmolzenem Rohre, bei hoher Temperatur, ausgeführt werden muss.

Sind die Schwefelverbindungen nicht sehr flüchtig, so kann die Oxydation in einer alkalischen Lösung von übermangansaurem Kalium oder mit saurem chromsaurem Kalium und Salzsäure ausgeführt werden. Will man die der Schwefelsäurebestimmung hinderlichen Kalisalze ausschliessen, so ersetzt man das saure, chromsaure Kalium durch Chromsäure, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus concentrirter Salpetersäure und Absaugen, frei von Schwefelsäure erhalten werden kann.

Die abgewogene Schwefelverbindung wird mit $1\frac{1}{2}$ bis 2 g übermangansaurem Kalium und $\frac{1}{2}$ g reinem Kaliumhydrat in einem

1) Fr. 12, 32 und 178.

2) Fr. 22, 177; diese Berichte XX, 3065.

3) Fr. 15, 1.

Kolben von $\frac{1}{2}$ L Inhalt gebracht, den man mit einem aufrechtstehenden Kühler verbindet. Durch die obere Mündung des Kühlers werden 25—30 ccm Wasser in den Kolben gegossen und hierauf 2—3 Stunden erhitzt. Nach Erkalten der Flüssigkeit, die am Ende der Operation schwach roth gefärbt sein soll, wird nach und nach concentrirte Salzsäure durch den Kühler gegossen und nach beendeter Gasentwicklung so lange erwärmt, bis die Flüssigkeit klar erscheint. Man führt nun den Inhalt des Kolbens in ein Becherglas über und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbarium.

Wendet man zur Oxydation saures chromsaures Kalium und Salzsäure an (es genügen 2—3 g Bichromat und 20—25 ccm Salzsäure — 2 Theile concentrirte Salzsäure und 1 Theil Wasser —), so wird die Operation ebenfalls mit Rückflusskühler ausgeführt und etwa 2 Stunden lang erhitzt. Nach beendeter Zersetzung fügt man noch einige Tropfen Alkohol hinzu. Ist kein Aldehydgeruch mehr wahrzunehmen, so ist alle Chromsäure in Chromoxyd überführt; im entgegengesetzten Falle muss das Erhitzen fortgesetzt werden, da sonst dem schwefelsauren Baryum chromsaures Baryum beigemischt ist.

Beide Methoden können auch zum qualitativen Nachweis von Schwefel dienen. Von den vielen Substanzen, die ich untersucht habe, ist es mir bloß bei einigen Sulfonen — wie z. B. Helianthin, Sulfonal — nicht gelungen den Schwefel zu bestimmen.

Beleganalysen:

1. Taurin.

I.	0.1530 g Substanz	lieferten	0.2860 g Baryumsulfat.
II.	0.1844 g	»	0.3417 g
	Ber. für $C_2H_4 \begin{matrix} \leftarrow N H_2 \\ S O_3 H \end{matrix}$		Gefunden
	S	25.60	I. 25.68 II. 25.50 pCt.

2. Disulfon des Dithionmethylbenzyliden.

I.	0.1515 g Substanz	lieferten	0.2822 g Baryumsulfat.
II.	0.1945 g	»	0.3627 g
	Ber. für $C_9H_{12}S_2O_4$		Gefunden
	S	25.80	I. 25.60 II. 25.64 pCt.

3. Acethylthioxen.

I.	0.1213 g Substanz	lieferten	0.1808 g Baryumsulfat.
II.	0.3546 g	»	0.5295 g
	Ber. für $C_8H_{10}SO$		Gefunden
	S	20.77	I. 20.48 II. 20.45 pCt.

4. Acetessigesterdithioglycolsäure.

I.	0.2220 g	Substanz	lieferten	0.3471 g	Baryumsulfat
II.	0.2839 g	»	»	0.4442 g	»
		Ber. für $C_{10}H_{16}S_2O_6$			Gefunden
				I.	II.
	S	21.62		21.64	21.46 pCt.

5. *p*-Nitrobenzylidendithioglycolsäure.

I.	0.1872 g	Substanz	lieferten	0.2750 g	Baryumsulfat.
II.	0.2052 g	»	»	0.3026 g	»
		Ber. für $C_{11}H_{11}S_2NO_6$			Gefunden
				I.	II.
	S	20.19		20.19	20.28 pCt.

Bestimmung von Phosphor, Arsen und Antimon.

Phosphor, Arsen und Antimon enthaltende organische Substanzen können mit Leichtigkeit durch Chromsäure und Schwefelsäure zersetzt werden.

Die Substanz wird in einem Röhrechen (wie bei der Bestimmung von Kohlenstoff) gewogen und mit 4—5 g Chromsäure zersetzt. Der zur Zersetzung der Substanz dienende Kolben wird mit Rückflusskühler verbunden; man giesst nun 10 ccm Schwefelsäure (2 Theile concentrirte Schwefelsäure und 1 Theil Wasser) durch die obere Mündung des Kühlers und erwärmt gelinde. Nach einer Stunde werden noch 10 ccm Schwefelsäure hinzugefügt und die Erwärmung wird etwa eine Stunde lang fortgesetzt.

Bei Zersetzung einer antimouhaltigen organischen Substanz genügen schon 1 g Chromsäure und 10 ccm Schwefelsäure.

Mit dem Erhitzen darf man in keinem Falle zu weit gehen. Die Flüssigkeit muss nach dem Erkalten vollständig durchsichtig und ohne Niederschlag erscheinen.

Bei phosphorhaltigen Substanzen wird der Kolbeninhalt in ein Becherglas geleert und auf dem Wasserbade erwärmt. Man versetzt nun die Flüssigkeit mit 3—4 g festem Ammoniumnitrat und 50 ccm Ammoniummolybdatlösung (diese Zahlen beziehen sich auf 0.3—0.4 g angewandte Substanz) und setzt das Erwärmen 2—3 Stunden fort. Die grünlich gefärbte Flüssigkeit wird vom Niederschlag abfiltrirt, der Niederschlag mit einer salpetersauren Lösung von Ammoniumnitrat (20 g Salz in 100 ccm Wasser) 6—8 mal decantirt, dann auf's Filter gebracht und der Niederschlag in 2procentigem, warmen Ammoniak gelöst. Die klare Flüssigkeit, die nicht mehr als 40—50 ccm betragen darf, wird mit 4—5 Tropfen einer concentrirten Lösung von Citronensäure versetzt (um Spuren von Chromverbindungen als Citrate in Lösung zu halten) und mit Chlormagnesiumlösung gefällt.

Diese Methode liefert selbst bei denjenigen Substanzen genaue Resultate, welche nach Carius nicht analysirt und deren Phosphorgehalt nur nach dem Brügelmann'schen Verfahren ermittelt werden kann. Derartige Verbindungen lassen sich mit Hülfe von Chromsäure und Schwefelsäure binnen 2 Stunden vollständig oxydiren.

Zur Bestimmung von Arsen wird in die etwa 100 ccm betragende und auf ca. 70° erwärmte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff so lange durchgeleitet, bis die Flüssigkeit stark darnach riecht. Der entstandene Niederschlag wird gesammelt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, bis alles Chrom entfernt ist. Zur Ueberführung des Schwefelarsens in Arsensäure wird, nach der Methode von A. Classen¹⁾, Filter sammt Niederschlag in einen Kolben gebracht, in welchem sich 50 ccm ammoniakalisches Wasserstoffsperoxyd befinden. Nach einstündigem Kochen wird die Lösung in ein Becherglas filtrirt, mit Ammoniak versetzt und mit Chlormagnesiumlösung gefällt.

Antimon wird am schnellsten in der Art bestimmt, dass man die mit Kalilauge alkalisch gemachte Flüssigkeit mit Schwefelnatrium versetzt und etwa eine halbe Stunde lang kocht. Aus dieser Lösung kann das Metall am einfachsten nach der Methode von A. Classen elektrolytisch abgeschieden werden²⁾.

Sonstige metallorganische Verbindungen können ebenfalls mit Chromsäure und Schwefelsäure leicht zersetzt werden. Die Lösung wird dann in eine gewogene Platinschale gebracht, mit Ammoniumoxalat versetzt und das Metall elektrolytisch bestimmt²⁾.

1. Tetrahydroxypropylidenphosphoniumchlorid.

- I. 0.3200 g Substanz lieferten 0.1190 g Magnesiumpyrophosphat.
 II. 0.2560 g » » 0.0959 g » »

	Berechnet	Gefunden	
für $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH})_4\text{PH}_4\text{Cl}$		I.	II.
P	10.23	10.40	10.47 pCt.

2. Phosphortribrenztraubensäureanhydrid.

- I. 0.3450 g Substanz ergaben 0.1544 g Magnesiumpyrophosphat.
 II. 0.2806 g » » 0.1258 g » »

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6\text{P}$	Gefunden	
		I.	II.
P	12.69	12.51	12.53 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1069.

²⁾ Classen, Quantitative, chemische Analyse durch Elektrolyse, 2. Aufl.

3. Diacetonphenylphosphinsäure.

I. 0.2145 g Substanz lieferten 0.0930 g Magnesiumpyrophosphat.
 II. 0.6106 g » » 0.2670 g »

Ber. für $C_{12}H_{19}O_4P$		Gefunden	
		I.	II.
P	12.01	12.12	12.30 pCt.

4. Triphenylphosphinoxid.

I. 0.3248 g Substanz lieferten 0.1290 g Magnesiumpyrophosphat.
 II. 0.2742 g » » 0.1080 g »

Ber. für $C_{18}H_{15}PO$		Gefunden	
		I.	II.
P	11.15	11.10	11.09 pCt.

5. Trinitrotriphenylphosphinoxid.

I. 0.3512 g Substanz lieferten 0.0920 g Magnesiumpyrophosphat.
 II. 0.5127 g » » 0.1342 g »

Ber. für $C_{18}H_{12}N_3O_7P$		Gefunden	
		I.	II.
P	7.50	7.33	7.34 pCt.

6. Triphenylarsin.

I. 0.4160 g Substanz lieferten 0.2097 g Magnesiumpyroarsenat.
 II. 0.4430 g » » 0.2253 g »

Ber. für $C_{18}H_{15}As$		Gefunden	
		I.	II.
As	24.49	24.40	24.63 pCt.

7. Triphenylstibin.

I. 0.2902 g Substanz lieferten 0.1000 g Antimon.
 II. 0.3500 g » » 0.1210 g »

Ber. für $C_{18}H_{15}Sb$		Gefunden	
		I.	II.
Sb	34.56	34.46	34.57 pCt.

Halogenhaltige, organische Substanzen werden durch Chromsäure und Schwefelsäure vollkommen zersetzt; die Halogene entweichen hierbei als solche. Um den Nachweis zu führen, ob eine Substanz halogenhaltig ist, werden 1—2 mg derselben in einem Reagensglas mit etwas Chromsäure und concentrirter Schwefelsäure erwärmt und die Dämpfe in eine verdünnte Jodkaliumlösung geleitet.

Die quantitativen Versuche lieferten keine befriedigenden Resultate. Ich operirte in der Weise, dass ich die Substanz in einem besonders construirten Apparat zersetzte und das gebildete Halogen in verdünnte Jodkaliumlösung leitete; das ausgeschiedene Jod wurde

mit einer $\frac{1}{100}$ normalen Lösung von unterschwefligsaurem Natron titirt.

Nach diesem Verfahren erhielt ich beispielsweise bei chlorhaltigen Substanzen statt 57.65 pCt. nur 55.5 und 56 pCt. Chlor, bei bromhaltigen anstatt 46.51 pCt. = 45.87, 45.56, 45.11, 46.11, 46.01 pCt. Brom.

Aachen, im September 1888.

538. J. Messinger und C. Engels: Ueber die Einwirkung von gasförmigem Phosphorwasserstoff auf Aldehyde und Keton-säuren.

(Zweite Mittheilung.)

[Aus dem anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Wir erwähnten am Schlusse unserer ersten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand einer Verbindung von der Formel $C_9H_9O_6P$, die wir durch Einleiten von Phosphorwasserstoff und Salzsäure in eine ätherische Lösung von Brenztraubensäure erhielten. Die Ausbeute ist fast eine quantitative, wenn man anfangs einen starken Strom Salzsäure durch das Gemisch gehen lässt, und Phosphorwasserstoff nur langsam einleitet; die Phosphorwasserstoffblasen werden dann vollständig absorhirt und gelangen nicht an die Oberfläche der Flüssigkeit. Ist die Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt, so kann das weitere Einleiten unterbrochen oder gemässigt werden.

Die Verbindung lässt sich auffassen als entstanden aus drei Molekülen Brenztraubensäure und einem Molekül Phosphorwasserstoff, unter Austritt von drei Molekülen Wasser. In Bezug auf die Constitution der Verbindung stellten wir in unserer ersten Abhandlung die Vermuthung auf, dass dieselbe entweder ein tertiäres Phosphid sei, oder dass, ähnlich wie bei der Einwirkung von Ammoniak auf Brenztraubensäure, Pyridinderivate entstehen, so auch hier eine Ringbildung stattgefunden habe. Um die Frage nach der Constitution der Verbindung zu entscheiden, haben wir dieselbe einem eingehenderen Studium unterworfen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 326.