

Die aus ihm durch fractionirte Destillation in einer Ausbeute von etwa 2 g erhaltene Fraction vom Sdp. 255–260° ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung keinen Zweifel darüber lassen, dass in ihm γ -Acetyldiäthylacetessigsäureäthylester (2.2-Diäthyl-3.5-hexandionsäureäthylester = *ac*-Diäthyltriacetsäureester) in nahezu reinem Zustand vorliegt.

0.2077 g Subst.: 0.4772 g CO₂, 0.1667 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₄. Ber. C 63.16, H 8.77.

Gef. » 62.66, » 8.92.

Die alkoholische Lösung des Esters färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv roth. Beim Schütteln mit Kupferacetatlösung wird der Ester tief dunkelgrün gefärbt und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem blaugrauen, krystallinischem Kupfersalz.

In Alkohol, Aether, Benzol und selbst in Ligroin leicht löslich (mit grünlicher Farbe), unlöslich in Wasser, wird das Kupfersalz durch Unkrystallisiren aus Alkohol in blaugrauen Krystallen erhalten, die nicht ganz scharf bei 85° schmelzen.

0.2700 g Subst. (exsiccator-trocken, bei 110° nicht an Gewicht abnehmend) gaben nach Abrauchen mit Salpetersäure und Glühen: 0.0415 g CuO.

C₂₄H₃₈O₈Cu. Ber. Cu 12.18. Gef. Cu 12.26.

Die Arbeit wird in der angegebenen Richtung fortgesetzt.

Hrn. Dr. A. Groeneveld sage ich für die mir bei dieser Untersuchung geleistete Hülfe besten Dank.

436. E. Noelting und W. Feuerstein: Ueber die Darstellung von arsenfreiem Phosphor.

(Eingegangen am 14. August.)

Ogleich nach den Versuchen von Winkler die Frage der Umwandlung des Phosphors in Arsen wohl als erledigt zu betrachten ist, scheint es uns doch nicht ohne Interesse, eine Methode zur Darstellung von völlig arsenfreiem Phosphor mitzuthellen, um so mehr als ein solches Product im Handel nicht zu finden ist. Alle Phosphorproben, die wir in die Hände bekamen, erwiesen sich als arsenhaltig, dagegen waren Phosphorperoxyd, Phosphorpentachlorid und Calciumorthophosphat arsenfrei. Aus Letzterem hätte man natürlich reinen Phosphor darstellen können; da dies aber im Laboratorium eine unbequeme Operation ist, haben wir versucht, den käuflichen Phosphor zu reinigen, und ist uns dieses auch leicht gelungen.

Lösen des Phosphors in Schwefelkohlenstoff und Ausfällen mit Chloroform führt nicht zum Ziel; das Arsen geht auch in Lösung und wird

mitgefällt. Durch zweimalige Destillation mit Wasserdampf erhält man aber leicht ein völlig arsenfreies Product. In einen Kolben von 3–4 L bringt man 100 g käuflichen gelben Phosphor und etwa $\frac{1}{2}$ L Wasser. Der Kolben steht in Verbindung mit einem Dampf-erzeuger, einem Kohlensäureapparate und einem Kühler, an welchem ein Vorstoss angebracht ist, der in einem zum Theil mit Wasser gefüllten Kolben unter die Oberfläche des Wassers mündet. Das Wasser dieses letzteren Gefäßes wird auf circa 30° erwärmt und die Luft aus dem Apparate durch Kohlensäure ausgetrieben; sodann wird Dampf in den Kolben geleitet, sodass der Inhalt desselben sich fortwährend in wallendem Sieden befindet, und während der ganzen Dauer der Operation ein langsamer Kohlensäurestrom durchgeleitet. Der Phosphor geht mit den Wasserdämpfen in Form farbloser, stark lichtbrechender Tropfen über, welche auf den Boden des Recipienten fallen und dort nach einiger Zeit erstarren. Das übergegangene Wasser wird von Zeit zu Zeit abgebebert, sodass die Destillation ohne Unterbrechung fortgehen kann. In acht Stunden treibt man etwa 50 g Phosphor über. Derselbe enthält noch eine Spur Arsen; ob dasselbe mit überdestillirt oder übergespritzt war, vermögen wir noch nicht zu sagen. Eine zweite Destillation liefert aber ein absolut reines Product, in welchem sich nach der Oxydation mit Salpetersäure keine Spur Arsen nachweisen liess. Dasselbe wurde durch Erhitzen bei Luftabschluss in die rothe Modification übergeführt, in welcher natürlich nach der Oxydation mit Salpetersäure ebenfalls kein Arsen zu finden war. Der so erhaltene, wirklich arsenfreie, rothe Phosphor, genau nach den Angaben von Fittica¹⁾ mit Ammoniumnitrat behandelt, ergab ebenfalls keine Spur von Arsen.

Hr. Fittica hat, wenn seine Resultate von anderen Forschern bestritten werden, die Gewohnheit, zu behaupten, man habe nicht genau nach seinen Vorschriften gearbeitet. Wir glauben dies gethan zu haben, können uns aber natürlich nicht dafür verbürgen. Wir würden es deshalb mit Freuden begrüßen, wenn er nach dem oben angegebenen Verfahren sich selbst reinen Phosphor darstellen und diesen dann in Arsen verwandeln wollte. Auch sind wir gern bereit, ihm eine Probe von unserem Phosphor zur Verfügung zu stellen.

Mülhausen i. E., Chemie-Schule.

¹⁾ Chemikerzeitung 1900, 483.