



die Propylmethylphenylameisensäure zu erhalten und hoffe auf diese Art durch meine Versuche weitere Beiträge zu liefern, um die chemische Natur des α Cymols aufzubellen.

140. J. Y. Buchanan: Ueber die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf unterschwefligsaures Blei.

(Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Edinburgh. Eingegangen am 9. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Das unterschwefligsaure Blei wurde durch Fällen einer Bleiacetatlösung mit unterschwefligsaurem Natron dargestellt. Der so erhaltene Niederschlag wurde bei 100° getrocknet und mit zwei Molekülen PCl_5 in einer Retorte mit aufsteigendem Kühler behandelt. Die Reaktion begann von selbst und wurde später durch Erwärmen unterstützt. Der Apparat gestattete die Absorption der entweichenden Gase durch Wasser. Nach beendigter Einwirkung wurden die flüchtigen Producte abdestillirt und fractionirt. Die Flüssigkeit fing bei 60° an zu sieden und wurde in drei Theilen aufgefangen, nämlich unter 100° , von 100° bis 111° und über 111° . Ein constanter Siedepunkt liefs sich nicht beobachten. Die Flüssigkeit war fast vollständig unter 120° übergegangen, es blieben nur ungefähr zwei Tropfen einer braunen Flüssigkeit, die sich nicht unzersetzt überdestilliren liefs und mit Wasser übergossen eine schmierige Masse von Schwefel gab. In der wässrigen Flüssigkeit liefsen sich H_3PO_4 und SO_2 nachweisen.

Die drei Fraktionen wurden auf folgende Weise weiter getheilt. Die Erste (unter 100°) in drei Portionen, siedend — unter 75° , zwischen 75° und 102° und zwischen 102° und 108° . Die Zweite (100° bis 111°) in zwei Portionen — 100° bis 112° und 112° bis 116° . Die Dritte wurde ihrer geringen Menge halber nicht weiter getheilt. Um die Natur der so erhaltenen Producte zu ermitteln, wurden sie mit Wasser zersetzt und die so gebildeten Säuren untersucht.

Fraktion unter 75° — in kaltes Wasser geworfen, zersetzte sich langsam. Beim Erwärmen trat die Zersetzung unter geringer Schwefel-Ausscheidung ein, und in der wässrigen Flüssigkeit wies man SO_2 , HCl und H_3PO_4 nach.

Fraktion 75° — 102° — zersetzte sich mit Wasser aufangs ziemlich langsam, etwa wie Phosphoroxychlorid, es blieb ein Tropfen, der sich erst beim Erwärmen löste, und zwar unter geringer Opalisirung. Man wies SO_2 , HCl und H_3PO_4 nach.

Fraktionen 100° — 112° und 112° — 116° gaben dieselben Reaktionen, nur dass die Zersetzung mit steigendem Siedepunkte um so langsamer erfolgte.

Schwefelsäure und phosphorige Säure wurden vergebens in den Zersetzungsprodukten gesucht. Sämmtliche wässrige Flüssigkeiten gaben mit Salpetersäure in der Kälte eine Schwefelausscheidung.

Die flüssigen Produkte bestanden demnach aus SOCl_2 , POCl_3 und einer S-, P- und Cl- enthaltenden Substanz, welche sich mehr oder weniger unverändert in Wasser löste und so die obenerwähnte Schwefelausscheidung verursachte. Ich glaube, dass sie PSCl_3 war, welches mit der grossen Menge POCl_3 bei einer Temperatur beträchtlich unter seinem Siedepunkt überging und von letzterem sehr schwer zu trennen war.

Der Rückstand, welcher in der Retorte zurückblieb, nachdem alles Flüchtige verjagt war, bestand ausschliesslich aus PbCl_2 , Es konnte weder Schwefel noch Phosphor darin aufgefunden werden.

Die entweichenden Gase bestanden aus HCl und SO_2 in ungefähr gleicher Menge. Dass die SO_2 nicht von der Zersetzung etwa nachgewiesener Dämpfe herrührt, erweist einmal ihre bedeutende Menge, und ferner die Abwesenheit irgend einer Spur Phosphorsäure.

Diese Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, um einigen Aufschluss über die Constitution der unterschwefligen Säure zu erhalten. Allein das Auftreten freier SO_2 vermag ich nicht zu erklären. Vielleicht dass die Anwesenheit des Wassermoleküls, ohne welches das Bleisalz nicht existenzfähig zu sein scheint, eine Rolle mitspielt. Nur Eins steht fest, dass die unterschweflige Säure nicht als eine Schwefelsäure betrachtet werden kann, worin ein Hydroxyl durch ein Hydrosulfoxyl ersetzt ist. Denn, wäre dies der Fall, so musste man unbedingt mit PCl_5 Chloräulfoxyl (SO_2Cl_2) bekommen, und folglich beim Zersetzen mit Wasser Schwefelsäure.

141. H. Hlasiwetz und J. Habermann: Zur Kenntniss einiger Zuckerarten. (Glucose, Rohrzucker, Levulose, Sorbin, Phloroglucin.)

(Eingegangen am 10. Mai.)

Vor mehreren Jahren veröffentlichte der Eine von uns ein Verfahren, aus dem Milchzucker eine neue Säure zu gewinnen.*)

Eine wässrige Lösung des Zuckers wurde in verschlossenen Gefässen bei 100° mit Brom behandelt, und der entstandenen bromhaltigen Substanz das Brom durch Silberoxyd wieder entzogen.

*) Annal. Chem. Pharm. CXIX. 281.