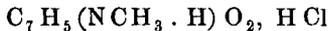


Selbstverständlich jedoch erhält man bei diesen Umsetzungen weder den Harnstoff noch auch den Methylharnstoff im unveränderten Zustande, sondern beide werden sofort, unter Aufnahme von Wasser zersetzt, der erstere in 1 Atom Kohlensäure und 2 Atom Ammoniak, und der letztere in je 1 Atom Kohlensäure, Ammoniak und Methylamin.

Ich führe zum Schluss noch einige Eigenschaften der aus dem  $\alpha$ -Benzkreatin entstehenden Methylamidobenzoësäure (Benzsarkosin) an. Dieselbe krystallisirt in geschmacklosen, undeutlichen, in der Regel warzenförmig vereinigten Blättchen von röthlich weisser Farbe. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und ziemlich schwer in kaltem. Ihr salzsaures Salz, welches nach der Formel



zusammengesetzt ist, bildet silberglänzende, sechsseitige Blättchen. Versetzt man die wässrige Lösung der letztern mit salpetrigsaurem Kalium, so entsteht sofort ein aus weissen Nadeln bestehender Niederschlag von Nitrosomethylamidobenzoësäure:  $\text{C}_7\text{H}_5(\text{N} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NO})\text{O}_2$ .

## 95. T. E. Thorpe: Untersuchungen über die specifischen Volume flüssiger Verbindungen.

(Eingegangen am 12. März.)

### I. Ueber den chemischen Werth des Phosphors.

Hermann Kopp wies in seinen klassischen Untersuchungen über die specifischen Volume flüssiger Verbindungen gewisse Regelmässigkeiten und Beziehungen nach, aus welchen hervorgeht, dass in der Mehrzahl der Fälle das specifische Volum eines darin enthaltenen Elementes eine unveränderliche Grösse ist. Zu den Ausnahmen gehören Sauerstoff und Schwefel; jedes dieser Elemente hat zwei verschiedene specifische Volume, welche abhängig sind von der Art, in welcher das Element in einer Verbindung enthalten ist. Wenn der

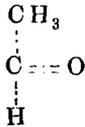
Sauerstoff sich „innerhalb des Radicales“ befindet, wie im Acetyl, so ist sein specifisches Volum 12.2; befindet er sich dagegen „ausserhalb des Radicales“ wie im Alkohol, so ist es nur 7.8. Ebenso hat der Schwefel innerhalb des Radicals das specifische Volum 28.6, ausserhalb aber nur 22.6.

In unsere heutige Ausdrucksweise übersetzt, heisst dieses, dass, wenn der Sauerstoff mit einem Elemente mit seinen zwei Verbindungseinheiten vereinigt ist, er das specifische Volum 12.2 hat, während, wenn er mit einem Elemente nur durch eine Verbindungseinheit verknüpft ist, sein specifisches Volum den kleineren Werth 7.8 hat.

In ähnlicher Weise hat der doppelt gebundene Schwefel das grössere specifische Volum 28.6, der einfach gebundene dagegen das kleinere Volum 22.6.

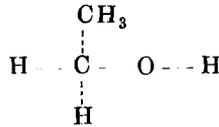
Für Aldehyd und Alkohol haben wir daher die folgenden Werthe:

Aldehyd.  
Beobachtetes spec. Vol. = 56.4  
Berechnet = 56.2



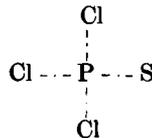
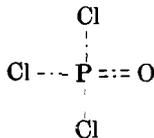
Spec. Vol. des Sauerstoffs.  
12.2

Alkohol.  
Beobachtet = 62.3  
Berechnet = 62.8

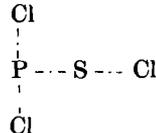
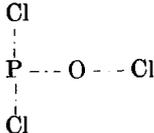


Spec. Vol. des Sauerstoffs.  
7.8

Den Phosphor betrachten einige Chemiker als ein unveränderlich dreiwertiges Element; andere dagegen nehmen an, derselbe könne dreiwertig und fünfwertig sein; dreiwertig sei er im Trichlorid, fünfwertig dagegen im Oxychlorid und im Thiochlorid, welche Verbindungen dann die folgende Constitution hätten:



Ist er aber stets dreiwertig, so hätte man folgende Formeln:



Diese Frage ist einer Entscheidung fähig, wenn man zugiebt, dass die verschiedenen specifischen Volume des Sauerstoffs und Schwefels durch die verschiedene Bindungsweise bedingt sind.

Wenn tritt der Phosphor in diesen Verbindungen als fünfwertiges Element auf, so müssen Sauerstoff und Schwefel das grössere specifische

sche Volum haben, da sie mit ihren zwei Verbindungseinheiten an den Phosphor gekettet sind; ist der Phosphor aber unveränderlich dreiwertig, so würden Sauerstoff und Schwefel in diesen Verbindungen mit ihrem kleineren specifischen Volum auftreten.

Diese Betrachtungen haben mich veranlasst, die specifischen Volume von  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$  und  $\text{PSCl}_3$  zu bestimmen, um daraus die specifischen Volume des Sauerstoffs und Schwefels abzuleiten und so den chemischen Werth des Phosphors zu ermitteln.

Die Methode, welche ich bei dieser Untersuchung anwandte, war wesentlich dieselbe, welcher sich Kopp und Pierre bedient haben. Die Ausdehnung wurde mit genau calibrirten und graduirten Dilatometern ermittelt, und die Temperatur durch controllirte Thermometer bestimmt.

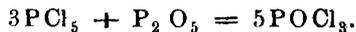
Drei derselben, welche Casella verfertigt hatte, waren mit einer Scala versehen, die von  $-9^\circ$  bis  $+160^\circ$  reichte, und in welchen ein Grad die Länge von 9 Mm. hatte. Drei andere waren von Geissler in Bonn; ihre Scala ging von  $-14^\circ$  bis  $170^\circ$  und jeder Grad war gegen 6 Mm. lang. Dieselben wurden sorgfältig verglichen mit einer Reihe von Normalthermometern, welche im Besitze von Hrn. William Thomson sind.

Die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten wurden bei  $0^\circ$  bestimmt und mit Wasser von derselben Temperatur verglichen. Von jeder Verbindung wurden zwei Beobachtungsreihen in zwei Flaschen von verschiedener Grösse ausgeführt und die Gewichte, welche durch die Schwingungsmethode ermittelt wurden, auf den luftleeren Raum berechnet.

Die Siedepunkte wurden corrigirt und auf den Normaldruck von  $760^\circ$  bei  $0^\circ$  reducirt; aber die wirklich beobachteten sind stets aufgeführt.

### I. Phosphoryltrichlorid.

Diese Verbindung stellte ich dar durch Erhitzen des Pentachlorides mit Pentoxyd:



Das Produkt fing bei  $107^\circ$  an zu sieden und die Hauptmenge destillirte bei  $107^\circ.5$  (nicht corrigirt) unter dem Drucke von 755.2 Mm. Da dieser Siedepunkt ungefähr  $2.05$  niedriger ist, als der gewöhnlich für diese Verbindung angenommene, so brachte ich das Oxychlorid zum Erstarren, liess es zum Theil schmelzen, goss den flüssigen Theil ab und wiederholte diese Operation verschiedene Male, um irgend welches Trichlorid, das möglicherweise anwesend sein konnte, zu entfernen. Es stellte sich indessen heraus, dass der Siedepunkt sich nicht geändert hatte und die Verbindung vollständig zwischen  $107^\circ$  und  $107.5^\circ$  destillirte, und zwar die Hauptmenge bei  $107.3^\circ$ , unter

dem corrigirten und reducirten Druck von 751 Mm., woraus sich der Siedepunkt zu  $107.23^{\circ}$  berechnet.

Bei einer zweiten Darstellung bediente ich mich Gerhardt's Methode und erhitze das Pentachlorid mit crystallisirter Borsäure. Das Produkt kochte bei  $107.4^{\circ}$  unter einem Drucke von  $765^{\circ}$  Mm. und hiernach ergibt sich der corrigirte Siedepunkt zu  $107.22^{\circ}$ .

Das nach der ersten Methode erhaltene Präparat wurde mit den folgenden Ergebnissen analysirt:

	Gefunden.	Berechnet.
Cl	69.37 pCt. 69.39	69.36.

Das specifische Gewicht ist

I. 1.71189

II. 1.71182

Mittel 1.71185 bei  $0^{\circ}$ .

Die mit dem Dilatometer erhaltenen Resultate führten zu der Formel:

$$V = 1 + 0.001064309 t + 0.00000112666 t^2 + 0.000000005299 t^3.$$

Mit Hilfe derselben wurden die folgenden wahren Volume berechnet:

$^{\circ}$ C.	Volume.	Diff.	$^{\circ}$ C.	Volume.	Diff.
0	100000	—	70	108184	1278
10	101076	1076	80	109507	1323
20	102178	1102	90	110878	1371
30	103309	1131	100	112300	1422
40	104471	1162	110	113776	1476
50	105669	1198	—	—	—
60	106906	1237	$107.^{\circ}23$	1.133615	—

Hieraus ergibt sich das specifische Volum des Phosphoroxychlorides = 101.57.

H. L. Buff hat schon früher das specifische Gewicht dieser Verbindung bei  $10^{\circ}$ ,  $51^{\circ}$  und beim Siedepunkt bestimmt<sup>1)</sup>. Seine Resultate, denen ich meine aus der obigen Tabelle berechneten zur Vergleichung beifüge, sind:

	$10^{\circ}$	$51^{\circ}$	Siedepunkt.
Buff	1.6937	1.6494 (1.6194?)	1.5090 ( $110^{\circ}$ )
T. E. T.	1.6936	1.6181	1.51008 ( $107.23^{\circ}$ ).

Buff's Zahlen führen zu dem specifischen Volum 101.6.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. IV, 164.

## II. Phosphorthiochlorid.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitze ich Phosphorpentasulfid mit dem Pentoxyd. Corrigirter Siedepunkt  $125.00^{\circ}$ . Corrigirter und reducirter Druck 760 Mm.

Bestimmung des specifischen Gewichtes:

I. 1.66815

II. 1.66816

Mittel 1.66816 bei  $0^{\circ}$ .

Die Beobachtungen führten zu der folgenden Formel:

$$V = 1 + 0.00099011 t + 0.00000090300 t^2 + 0.000000003825 t^3.$$

Hieraus berechnet sich folgende Tabelle:

°C.	Volume.	Diff.	°C.	Volume.	Diff.
0	100000	—	80	108695	1191
10	100999	999	90	109922	1227
20	102019	1020	100	111187	1265
30	103062	1043	110	112493	1306
40	104129	1067	120	113842	1349
50	105224	1095	130	115238	1396
60	106348	1124	—	—	—
70	107504	1156	125.00	1.14534	—

Hieraus berechnet sich das specifische Volum des Phosphorthiochlorides zu 116.34.

## III. Phosphortrichlorid.

Diese Verbindung erhielt ich durch Erhitzen von gereinigtem, amorphen Phosphor in trockenem Chlor. Das Produkt fing bei  $76.005^{\circ}$  an zu sieden, und die Hauptmenge destillirte bei  $76.025^{\circ}$  (corr.) unter dem corrigirten und reducirten Druck von 768.2 Mm. Der reducirte Siedepunkt, berechnet mit der Formel, welche Regnault aus den Bestimmungen der Spannkraft der Dämpfe abgeleitet hat, ist  $75.090^{\circ}$ , und unter der Annahme der Gültigkeit der Dalton'schen Gesetze ergibt sich derselbe zu  $75.095^{\circ}$ .

Bestimmung des specifischen Gewichtes:

I. 1.61290

II. 1.61299

Mittel 1.61294 bei  $0^{\circ}$ .

Die Beobachtung der Ausdehnung ergab die folgende Formel:

$$V = 1 + 0.00113937 t + 0.00000166807 t^2 + 0.000000004012 t^3.$$

Hieraus wurde die folgende Tabelle berechnet:

°C.	Volume.	Diff.	°C.	Volume.	Diff.
0	100000	—	50	106164	1314
10	101156	1156	60	107523	1359
20	102349	1193	70	108931	1408
30	103579	1230	80	110388	1457
40	104850	1271	75. <sup>0</sup> 90	1.09784	—

Pierre<sup>1)</sup>, welcher früher schon die Ausdehnung dieser Verbindung beobachtet hat, giebt die folgende Formel:

$$V = 1 + 0.001128618932 t + 0.000000872880045 t^2 + 0.000000017923565 t^3.$$

Das specifische Gewicht des Trichlorides ist ebenfalls von Buff bestimmt worden<sup>2)</sup>. Die von den verschiedenen Beobachtern erhaltenen Resultate sind im Folgenden zusammengestellt:

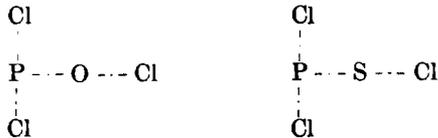
	bei 0°	beim Siedepunkt	spec. Volum.
Buff	1.61191 <sup>3)</sup>	1.47124 <sup>5)</sup> (76°)	93.62
Pierre	1.61616 <sup>4)</sup>	1.46601 <sup>4)</sup> (78.34°)	93.90
T. E. T.	1.61294	1.46919 (75.9°)	93.51
			<u>Mittel 93.68.</u>

Da das Oxychlorid das spec. Vol. 101.57 und das Thiochlorid das spec. Vol. 116.34 hat, so ergeben sich für die spec. Vol. von Sauerstoff und Schwefel in diesen Verbindungen die folgenden Werthe:

$$O = 101.57 - 93.68 = 7.89$$

$$S = 116.34 - 94.68 = 22.66.$$

Diese Werthe sind fast identisch mit denen, welche Kopp für Sauerstoff und Schwefel ausserhalb des Radicales gefunden hat, d. h. mit den Werthen, welche folgenden Formeln entsprechen:



Diese Resultate bieten ein neues Argument dar für die Ansicht, dass diese Verbindungen dreiwertigen Phosphor enthalten.

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [3] XX, 11. In der Formel ist das dritte Glied irrtümlich 0.0000179 . . . gedruckt.

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Mittel von 1.61253 und 1.61128.

<sup>4)</sup> Mit Wasser von 4° verglichen.

<sup>5)</sup> Mittel aus 1.46859, 1.46881 und 1.47631.

Buff, welcher annimmt, dass die Valenz des Phosphors wechsele, und derselbe im Trichlorid dreiwertig, im Oxychlorid dagegen fünfwerthig sei, berechnet aus seinen Resultaten, dass das specifische Volum des dreiwertigen Phosphors 25, des fünfwerthigen dagegen 22 sei, indem er annimmt, in der letzteren Verbindung sei der Sauerstoff innerhalb des Radicals mit dem spec. Vol. 12.2. Adoptirt man diese Ansicht, so berechnet sich aus meinen Versuchen das spec. Vol. des fünfwerthigen Phosphors aus dem Oxychlorid zu:

$$101.57 - 12.2 - (3 \times 22.8) = 20.87,$$

aus dem Trichlorid dagegen zu:

$$116.34 - 28.6 - (3 \times 22.8) = 19.34.$$

Diese Zahlen stimmen nicht besonders überein, und es ist daher jedenfalls viel einfacher mit Wichelhaus anzunehmen, dass in den obigen Verbindungen der Phosphor immer dreiwertig auftritt; denn man ist so der Nothwendigkeit überhoben, diesem Elemente einen wechselnden chemischen Werth zuzuertheilen.

Auf die Annahme von Buff, dass sich das spec. Volum eines mehrwerthigen Elements vermindere, wenn sein Werth sich vergrössert, werde ich in einer weiteren Mittheilung zurückkommen.

## 96. Marjan Orlowsky: Ueber die Einwirkung des Sulfurylhydroxychlorids auf Alkohole.

(Eingegangen am 13. März.)

Zur Darstellung einer grössern Menge von Schwefelsäureäther liess ich reines Schwefelsäurechlorid,  $\text{SO}_2 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$ , tropfenweise auf Aethylalkohol wirken.

Die Reaction war äusserst heftig, Salzsäure entwich in Strömen und der Kolben musste forwährend gut gekühlt werden.

Nachdem die Salzsäure durch Erwärmen im Wasserbad verjagt ist, erhält man eine völlig neutrale Flüssigkeit, welche etwas über  $100^0$  erhitzt unter Kohleabscheidung zersetzt wird und in Wasser in jedem Verhältniss löslich ist.

Schon diese wenigen Eigenschaften genügten mir zu zeigen, dass hier eine von dem bis jetzt bekannten Schwefelsäureäther völlig abweichende Verbindung entstanden war, denn sowohl der Aether, welchen Wetherill<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Aether erhalten hat, sowie das von Baumstark<sup>2)</sup> aus Alkohol und

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 66, S. 117.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 140, S. 75.