

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, $\text{SO}_2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$, 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 Wetherill¹⁾ durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Aether erhalten hat, sowie das von Baumstark²⁾ aus Alkohol und

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 66, S. 117.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 140, S. 75.

(dem mit Hilfe von Phosphorpentachlorid dargestellten) Hydroxylchlorid der Schwefelsäure erhaltene Produkt, zeigen sich beide unlöslich in Wasser und sind sogar unzersetzt destillirbar. Es war demnach zunächst durch die Analyse festzustellen, ob hier wirklich ein dem Schwefelsäureäther in procentischer Zusammensetzung entsprechender Körper gebildet sei, da man eigentlich die Bildung von Aetherschwefelsäure hätte erwarten sollen.

Da sich die Verbindung in Aether unlöslich zeigte, so wurde eine grössere, auf dem oben angegebenen Wege dargestellte Menge mit Aether geschüttelt, um den überschüssigen Alkohol zu entfernen, und hierauf etwa eine Woche lang über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Die mit der so gereinigten Substanz angestellte Analyse ergab:

$$0.119 \text{ Subst. gab } \begin{cases} 0.136 \text{ CO}_2 = 0.3709 \text{ C} = 31.16 \text{ pCt. C.} \\ 0.070 \text{ H}_2 \text{ O} = 0.7777 \text{ H} = 6.53 \text{ pCt. H.} \end{cases}$$

Diese Zahlen stimmen also mit der Formel des Schwefelsäureäthers, $\text{S O}_2 \begin{matrix} \text{OC}_2 \text{H}_5 \\ \text{OC}_2 \text{H}_5 \end{matrix}$, genau überein.

Der völlig reine Aether ist eine neutrale, schwach gelblich gefärbte, geruchlose Flüssigkeit. In Wasser löst er sich unter Bildung von Aetherschwefelsäure, in Alkohol ist er unverändert löslich; Aether und Benzol mischen sich damit, bei grösserm Zusatz dieser Körper fällt die Verbindung unverändert aus.

Die Umsetzung in Aetherschwefelsäure durch Zusatz von Wasser ist momentan; die entstandene Lösung mit kohlenurem Barium gesättigt, gab nach der Filtration Krystalle, welche mit dem auf gewöhnlichem Wege erhaltenen, ätherschwefelsauren Barium genau übereinstimmen.

$$\begin{array}{l} \text{Analyse I 1.530 Gr. Sbst. gab } 0.921 \text{ BaSO}_4 = 35.39 \text{ pCt. Ba.} \\ \text{II 2.029 Gr. Sbst. gab } 1.221 \text{ BaSO}_4 = 35.47 \text{ pCt. Ba.} \end{array}$$

$$\text{Die Formel } \text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OC}_2 \text{H}_5 \\ \text{OBa} \end{matrix} \text{ verlangt} = 35.40 \text{ pCt. Ba.}$$

Dieses Barytsalz mit kohlenurem Kali umgesetzt lieferte Krystalle, welche in Zusammensetzung und Eigenschaften dem ätherschwefelsauren Kali entsprechen:

$$\begin{array}{l} \text{Analyse I 1.509 Gr. Sbst. gab } 0.801 \text{ Gr. K}_2 \text{ SO}_4 = 23.79 \text{ pCt. K.} \\ \text{II 1.434 Gr. Sbst. gab } 0.751 \text{ Gr. K}_2 \text{ SO}_4 = 23.79 \text{ pCt. K.} \end{array}$$

$$\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OC}_2 \text{H}_5 \\ \text{OK} \end{matrix} \text{ verlangt} = 23.78 \text{ pCt. K.}$$

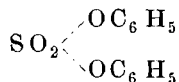
In gleicher Weise wie den eben besprochenen Aethyläther habe ich den Methyl-, Propyl-, Butyl- und Amyläther erhalten, auch diese sind völlig neutrale Flüssigkeiten, welche mit Wasser sofort die wahren ätherschwefelsauren Salze geben.

Vergleicht man nun die Eigenschaften der von mir erhaltenen Verbindung mit denen, welche der bis jetzt bekannte Schwefelsäureäther Wetherill's zeigt, so kommt man sofort zu der Ueberzeugung, dass hier eine Isomerie vorliegt und zwar in dem Sinne, dass der von mir dargestellte Körper der wahre Aether der Schwefelsäure ist, während die Verbindung Wetherill's wahrscheinlich den Aether der Isaethionsäure darstellt.

Schon die grosse Beständigkeit des Letzteren gegen Wasser, mit welchem er sich erst beim Kochen zersetzt, sowie die Aehnlichkeit des aus der entstandenen Säure gebildeten Barytsalzes mit dem isaethionsauren Baryt, weisen darauf hin, und ausserdem ist es ja eine bekannte Thatsache, dass das bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Wasser entstehende Produkt beim Kochen mit Wasser Isaethionsäure giebt.

Ich werde jedoch nicht unterlassen, diese Isomerie einem genauen Studium zu unterwerfen und die ganze Reihe der Schwefelsäureäther, sowie ihre Derivate darzustellen.

Zunächst will ich nur noch bemerken, dass ich durch Einwirkung des Sulfurylhydroxylchlorids auf Phenol einen Körper erhalten habe, der sich sowohl durch seine Reactionen, als durch die Analyse als der wahre Phenoläther der Schwefelsäure



erwiesen hat.

Diese Verbindung stellt eine dicke, ölige, mehr oder weniger dunkel gefärbte Flüssigkeit dar, welche sich mit Wasser sofort zersetzt. Die so erhaltene, saure Lösung mit kohlensaurem Barium neutralisirt, giebt nur ein Barytsalz, welches in weissen, dicht verfilzten Nadeln ausfällt.

Analyse I 0.657 Sbst. gab. 0.317 Ba SO₄ = 28.36 pCt. Ba.

- II 0.470 Sbst. gab. 0.227 Ba SO₄ = 28.39 pCt. Ba.

Die Formel SO₂ $\begin{matrix} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{O Ba} \end{matrix}$ verlangt = 28.36 pCt. Ba.

Mit kohlensaurem Kali entsteht daraus ein in prachtvollen, stark glänzenden Nadeln krystallisirendes Kalisalz, welches beim Erwärmen mit Kaliumsulfhydrat den nicht verkennbaren Geruch von Phenolmercaptan ausstösst.

Es sei hier übrigens gleich bemerkt, dass die analoge Reaction auch bei den Salzen der fetten Reihe mit Erfolg ausgeführt wurde.

Bei Durchsicht der Literatur der Phenolschwefelsäuren habe ich die schöne Arbeit Kekulé's¹⁾ gefunden, worin derselbe schon den

1) Zeitschr. f. Chem. 1867, 197.

Wetherill'schen Aether als Abkömmling der Isaethionsäure und nicht der Aetherschwefelsäure bezeichnet. Ich freue mich, durch die hier besprochenen Thatsachen einen neuen Beweis hierfür bringen zu können und zugleich die von Kekulé an derselben Stelle ausgesprochene Isomerie unter den Phenolschwefelsäuren durch die Darstellung der wirklichen Phenolschwefelsäure zum Abschluss gebracht zu haben.

Die hier veröffentlichten Thatsachen betrachte ich jedoch nur als vorläufige Notiz und behalte mir vor, die Einwirkung des Schwefelsäuremonochlorids auf Alkohol und Phenole, sowie die aus den entstehenden Aethern sich ableitenden Produkte einer genauen Bearbeitung zu unterwerfen.

Physik. chem. Laborat. von Prof. Wiedemann.
Leipzig, den 12. März 1875.

97. A. Hilger: Ueber das Vorkommen des Lithiums in den Sedimentärgesteinen.

(Eingegangen am 13. März.)

Nach unseren bis jetzt vorliegenden Beobachtungen beschränkt sich das Vorkommen von Lithium in grösseren Mengen auf einige specielle Mineralspecies, wie Feldspath (Petalit), Glimmer (Lepidolith, Biotit), ferner Triphyllin u. s. w. und selbstverständlich auf jene Gesteine, welche die erwähnten Mineralien als Gemengtheile enthalten, unter welchen die krystallinischen Gesteine unbedingt die erste Stelle einnehmen. So hat nun Bunsen gezeigt, dass alle Pflanzenaschen, welche von Pflanzen stammen, die auf Granit oder seinen Verwitterungsprodukten gewachsen sind, lithiumhaltig sind.

Zur Genüge bekannt ist das Auftreten des Lithiums in Mineralquellen, alkalischen Thermen, alkalischen Sauerlingen und Soolquellen besonders, sowie endlich im Meerwasser.

Ueber das Auftreten von Lithium in den Sedimentärformationen haben wir eine Mittheilung von v. Gorup¹⁾, der Lithium spectralanalytisch in den Dolomiten des Frankenjuras nachgewiesen hat; ausserdem beobachtete Ritthausen²⁾ in einem Mergel und Mergelboden aus Weitzdorf in Ostpreussen einen Lithiumgehalt, der sogar in dem betreffenden Mergel quantitativ bestimmt werden konnte. Ritthausen fand 0.092 Lithion.

In dieser Richtung einen weiteren Beitrag zu liefern, hatte ich Gelegenheit bei einer grösseren Arbeit, welche bezweckt, die einzelnen

¹⁾ Supplementb. 8 v. Liebig's Annalen.

²⁾ Journal f. practische Chemie. Bd. 102.