

und bei c mit einem Seitenrohr d verschmolzen ist. Ein in das Rohr d eingeleiteter Wasserstrahl muss unterhalb der Verengung den weiteren Raum erfüllend seine Geschwindigkeit verringern und daher aus dem mittleren Rohr Luft ansaugen. Allein nicht selten fährt statt eines geschlossenen nur durch Luftblasen unterbrochenen Wasserstrahles ein unzusammenhängender, schwach rotirender Wasserbüschel aus der Verengung, der nur einen schwachen Luftstrom nach sich zieht. Dieser Uebelstand wird vollständig beseitigt und ein rasches Schliessen der Wassermassen unterhalb der Schnürung bewirkt, wenn man durch Biegung (Fig. 1) oder seitliches Aufblasen (Fig. 2) die Rotation des Wasserstrahles aufhebt. Diese Bedingung vorausgesetzt saugt der winzige Apparat¹⁾ so energisch und so reichlich Luft an, dass es bei einer Wassersäule von 10 Meter Höhe gelingt eine Quecksilbersäule von 720 Mm. Höhe zu heben und pro Minute etwa 0,5 Liter Luft anzusaugen.

Der Apparat saugt auch schon bei geringem Wasserdruck und in jeder Lage einen reichlichen und gleichmässigen Luftstrom an, er empfiehlt sich daher als Aspirator bei Vorlesungs-Versuchen und dies um so mehr, als er durch beliebig lange Kautschukröhren mit den Zu- und Abflüssen einer Wasserleitung in Verbindung gesetzt an jeder Stelle des Arbeitstisches gebraucht werden kann.

Die Luft, welche der Apparat ansaugt, kann leicht unter beliebigen Druck gestellt und dadurch zu einem gepressten Luftstrom umgewandelt werden. Zu dem Ende führt man das Abflussrohr des Saugeapparates in eine dreifach tubulirte Woulff'sche Flasche (Fig. 2), welche ein zu einer Spitze ausgezogenes Glasröhrchen e und ein Steigrohr f trägt; lässt man durch a einen Wasserstrahl in den Apparat treten, so wird durch das Rohr b Luft angesaugt und aus dem Rohr e ein Luftstrom ausgestossen, dessen Pressung von der Höhe des Steigrohres abhängig ist. Verzichtet man während des Evacuirens auf einen gepressten Luftstrom, so kann man durch Schliessen von e und durch Verbindung des Steigrohres f mit einer abwärts führenden Röhre die Kraft des Apparates erhöhen.

Barmen, Gewerbeschule.

499. Ira Remsen: Zur Kenntniss des Phosphoroxchlorids.

(Eingegangen am 13. December.)

Vor Kurzem²⁾ ist die Thatsache festgestellt worden, dass das Kohlenoxyd, obwohl es gewöhnlich als eine ungesättigte Verbindung an-

¹⁾ Herr Mechaniker Herbeck in Elberfeld fertigt die Apparate sehr schön.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1414.

gesehen wird, sich nicht leicht mit dem Sauerstoff aus Ozon verbindet, um das gesättigte Dioxyd zu bilden. Es war sogar unmöglich Verhältnisse aufzufinden unter denen diese Verbindung stattfindet. Obwohl wir wissen, dass das Ozon viele Körper leicht oxydirt, so schien es mir doch von Interesse zu sein, sein Verhalten gegen solche Körper, die wir als ungesättigte betrachten, noch weiter zu prüfen. Ich habe daher zuerst das Phosphorchlorür in Arbeit genommen, in der Hoffnung das Oxychlorid $POCl_3$ zu erhalten.

Es ist schon von Brodie ¹⁾ gezeigt worden, dass, wenn Sauerstoff durch Phosphorchlorür bei Siedetemperatur geleitet wird, eine theilweise Umwandlung in das Oxychlorid stattfindet; und Michaelis ²⁾ hat später gezeigt, dass die Umwandlung sehr unvollständig ist, selbst wenn die Einwirkung zwei bis drei Tage dauert. Ein analoger Versuch ist auch von Henry ³⁾ ausgeführt worden. Er hat bewiesen, dass, wenn Schwefel und Phosphorchlorür in zugeschmolzenen Röhren bei 130^0 zusammen erhitzt werden, das Sulfochlorid, $PSCl_3$, gebildet wird. Da aber in dem erwähnten Versuch mit Kohlenoxyd und Ozon, letzteres kein Sauerstoff abgab, so war die Bildung von Phosphoroxychlorid durch Einwirkung von Ozon auf das Chlorür nicht mit Sicherheit voraus zu sagen. Der Versuch zeigte aber, dass die erwartete Umwandlung in der That mit Leichtigkeit stattfindet.

Reines Phosphorchlorür, vom Siedepunkt 77^0 , wurde in einen mit einem dreimal durchbohrten Stopfen versehenen Kolben gegossen. In einer der Oeffnungen des Stopfens befand sich ein Thermometer, welches in die Flüssigkeit tauchte; in der zweiten eine Röhre, um das Ozon von dem Ozonbildungsapparat in die Flüssigkeit zu leiten; und in der dritten eine Röhre, welche mit einem umgekehrten Liebig'schen Kühler verbunden war. Sauerstoff, vollständig durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet, wurde nun durch eine Siemens'sche Ozon-Röhre, welche mit einem Inductionsapparat verbunden war, geleitet. Die Einwirkung war schwach, doch bemerkte ich bald, dass das Thermometer eine Temperaturerhöhung des Chlorürs anzeigte. Am Anfang der Operation war die Temperatur der Flüssigkeit wie die der Luft im Zimmer 15^0 . In kurzer Zeit war jene auf 36^0 gestiegen, und blieb constant so lange das Ozon in die Flüssigkeit geleitet wurde. Sobald die Einleitung aufhörte, fing das Quecksilber an zu sinken und kam dann allmähig auf 15^0 zurück.

In ungefähr einer Stunde wurde der Versuch unterbrochen und die Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Der Siedepunkt war bedeutend verändert. Nur ein paar Tropfen gingen über, bevor das

¹⁾ Odling's Handbook, 1, 297.

²⁾ Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie, I, 1, 391.

³⁾ Diese Berichte II, 638.

Thermometer auf 80° gestiegen war und es stieg dann allmählig auf 110° . Zwischen diesen Punkten ging die ganze Flüssigkeit über. Ungefähr die Hälfte siedete unter 90° . Dieser Theil wurde nochmals der Einwirkung von Ozon unterworfen, aber diesmal wurde statt der Siemens'schen Röhre eine Ozon-Röhre gebraucht, welche mit einer Holtz'schen Elektrisirmaschine verbunden war. In diesem Versuch wie in dem vorigen fing die Temperatur der Flüssigkeit zu steigen an sobald das Ozon eingeleitet wurde. In einigen Minuten stand das Thermometer bei 44° , wo es während der ganzen Operation blieb. In dem Kolben zeigten sich einige Tropfen einer gelblichen Substanz, hauptsächlich am Ende der Röhre, durch welche das Ozon geleitet wurde. Jedesmal, wenn dieser Versuch wiederholt wurde erschien diese Substanz in kleiner Menge als Produkt. Sie scheint etwas flüchtig mit den Dämpfen von dem Oxychlorid zu sein.

In dem zweiten Versuch wurde die Einleitung von Ozon ungefähr eine halbe Stunde fortgesetzt und das Produkt dann untersucht. Ungefähr drei Viertel der Flüssigkeit siedete jetzt über 100° und das Sieden fing nicht unter 85° an. Die erste Destillation theilte die Flüssigkeit in zwei Theile, wovon der eine unter, der andere über 100° siedete. Der letztere wurde gleich ohne weitere Behandlung analysirt. Eine kleine Quantität wurde in einer zugeschmolzenen Kugel gewogen, und die Kugel dann unter Wasser zerbrochen. Nach der Zersetzung wurde reine Salpetersäure zugesetzt und die Lösung dann mit salpetersaurem Silber gefällt.

0.251 Grm. gaben 0.6842 Grm. $\text{Ag Cl} = 0.1692$ Grm. Cl .

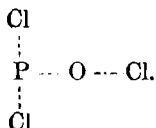
Dieses Resultat entspricht 67.31 pCt. Chlor, während PO Cl_3 69.37 pCt. Chlor enthält, und P Cl_3 77.4 pCt. Die Analyse beweist, dass die Flüssigkeit viel weniger Chlor enthält als das Chlorür und beinahe so viel wie das Oxychlorid. Dass der Chlorgehalt zu klein gefunden wurde, könnte vielleicht eine Erklärung finden darin, dass die oben erwähnte gelbliche Substanz chlorfrei und auch etwas flüchtig mit den Dämpfen von PO Cl_3 ist.

Es wurde ferner gefunden, dass die Flüssigkeit nur langsam von kaltem Wasser zersetzt wurde — viel langsamer als das Chlorür —; und als Produkt der Zersetzung mit Wasser wurde viel Phosphorsäure gebildet. Es kann also kein Zweifel darüber herrschen, dass, wenn Ozon auf Phosphorchlorür einwirkt, letzteres leicht in das Oxychlorid verwandelt wird.

Diese Reaction ist der Bildung von P Cl_5 aus P Cl_3 durch Einwirkung von Cl , und den beiden oben erwähnten Versuchen von Brodie und Henry analog. Die vollständige Analogie in der Bildungsweise des Phosphorchlorids, des Phosphorsulfochlorids und des Phosphoroxychlorids deutet auf eine analoge Structur der drei Körper.

Diejenigen, welche die Valenz eines Elementes für unveränderlich

halten, betrachten das Phosphoroxychlorid als verschieden von dem Pentachlorid constituirte, und schreiben die Formel

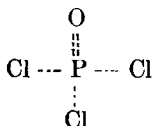


Danach ist der Phosphor in dem Oxychlorid dreiwertig wie in dem Chlorür. Die Gründe für diese Ansicht sind die folgenden:

1) Das Oxychlorid lässt sich in Dampf verwandeln ohne Zersetzung zu erleiden, und gehört demnach nicht zu den sogenannten Molekular-Verbindungen, da letztere durch Einwirkung der Wärme in einfachem Moleküle umgewandelt werden. Wenn es aber keine molekulare Verbindung ist, so muss seine Structur dem des Chlorürs ähnlich sein, angenommen, dass die Valenz des Phosphors unveränderlich ist.

2) Thorpe ¹⁾ hat kürzlich gezeigt, dass das specifische Volum des Sauerstoffs in Phosphoroxychlorid 7.89 ist; und das des Schwefels in dem Sulfochlorid 22.66. Diese Werthe stimmen genau mit denjenigen überein, welche Kopp früher für Sauerstoff und Schwefel, die nur mit je einer Affinität mit einem anderen Elemente verbunden sind, gefunden hat. Es wird daher der Schluss gezogen, dass in Phosphoroxychlorid und Sulfochlorid der Sauerstoff und der Schwefel nur mit je einer Affinität mit dem Phosphor verbunden sind

Seitdem aber Würtz ²⁾ gezeigt hat, dass Phosphorchlorid selbst, unter den richtigen Bedingungen, ohne Zersetzung zu erleiden, in Dampf verwandelt werden kann, bleibt kein Grund für die Annahme, dass das Chlorid von den wahren chemischen Verbindungen verschieden sei. Wenn aber das Chlorid eine wahre chemische Verbindung ist, so ist der darin enthaltene Phosphor fünfwertig, während er in dem Chlorür gewiss dreiwertig ist. Wenn wir ferner einmal annehmen, dass der Phosphor fünfwertig sein kann, so würden wir natürlich glauben, dass er in dem Oxychlorid fünfwertig sei, und dass die Formel letzterer Verbindung

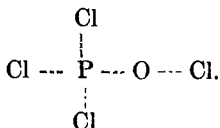


sei. Diese Formel erklärt die Bildung des Oxychlorids aus dem

¹⁾ Diese Berichte VIII, 326.

²⁾ Comptes Rendus, LXXVI, 601.

Chlorür durch Einwirkung von Ozon jedenfalls viel einfacher als die complicirtere Formel



Wenn das Princip von Kopp richtig ist, so ist der Schluss von Thorpe auch richtig; wir brauchen aber eine viel grössere Anzahl von Beispielen als wir bis jetzt haben, ehe wir das Kopp'sche Princip als unzweifelhaft ansehen können. ¹⁾

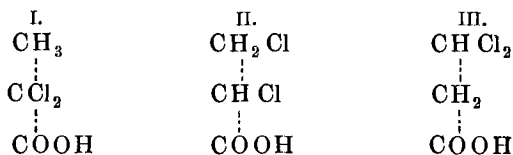
Johns Hopkins University, Baltimore, U. S. A.

500. H. Beckurts und R. Otto: Zur Kenntniss der aus Dichlorpropionitril entstehenden Dichlorpropionsäure.

Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Eingegangen am 11. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Scheibler.)

Von den drei Dichlorsubstitutionsprodukten, welche sich von der Propionsäure ableiten lassen:



α -Dichlorpropionsäure β -Dichlorpropionsäure γ -Dichlorpropionsäure

war bis vor Kurzem nur die β -Dichlorpropionsäure bekannt. Sie entsteht nach Henry ²⁾ durch Oxydation des Allyldichlorhydrin (CH₂Cl.CHCl.CH₂OH) mittelst Salpetersäure und ist identisch mit der Säure, deren Aethyläther Werigo und Okulitsch ³⁾ und später Werigo und Werner ⁴⁾ aus dem Chloranhydrid der Glycerinsäure dargestellt haben. Der Aethyläther der α -Dichlorpropionsäure wurde zuerst von Klimenko ⁴⁾ aus dem durch Einwirkung von PCl₅ auf Pyrotraubensäure entstehenden Chlorid dargestellt. Denselben

¹⁾ Als Anhang an die frühere Mittheilung über die Einwirkung von Ozon auf Kohlenoxyd möchte ich hier nur bemerken, dass der Versuch das Kohlenoxyd mittelst Wasserstoffhyperoxyd zu oxydiren, auch ein negatives Resultat gegeben hat. Keine Spur von Kohlensäure konnte nachgewiesen werden. Der Versuch wurde mehrmals wiederholt unter verschiedenen Bedingungen, aber das Resultat war immer dasselbe.

²⁾ Diese Berichte VII, 409.

³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. 167, 49. Ebendas. 170, 163.

⁴⁾ Diese Berichte III, 465. V, 477.