

202. H. Rupe und G. Frisell: Hrn. J. W. Brühl zur Entgegnung.

(Eingegangen am 3. März 1905.)

Im vorletzten Hefte der Berichte erklärt Hr. J. W. Brühl¹⁾ zwei unserer refractometrischen Messungen der Spaltungsproducte des Cinnamalcamphers²⁾ als fehlerhaft ausgeführt. Die mit der Theorie nicht ganz übereinstimmende Mol.-Refraction der Phenylbutadiänyl-trimethyl-cyclopentancarbonsäure wird zwar gleich darauf als »nichts Auffallendes« bezeichnet, der Vorwurf der fehlerhaften Beobachtung bleibt also nur an der Refractionsbestimmung des Phenylbutadiänyl-trimethyl-cyclopentanes haften. Diese Bestimmung wurde im physikalischen Institute der Universität Basel mit dem gleichen Apparate und mit derselben Sorgfalt ausgeführt, wie die von Brühl als »auf das genaueste stimmende« erwähnte Messung des γ -Phenylpropylcamphers. Den Vorwurf der fehlerhaften Arbeit müssen wir deshalb auf das bestimmteste zurückweisen. In unserer theoretischen Einleitung ist deutlich erwähnt, dass wir die Constitution dieses Kohlenwasserstoffes als nicht sicher betrachten, seine Formel ist mit einem Fragezeichen versehen (welches Fragezeichen auch von Brühl bemerkt worden ist), und der von der Theorie abweichende experimentelle Befund der Refractionsbestimmungen war es hauptsächlich, was uns bewog, diese Constitutionsformeln als fragliche zu betrachten.

203. A. Arbusoff: Zur Kenntniss der Phosphorigsäureester.

(Eingegangen am 8. März 1905.)

Die Ester der phosphorigen Säure der Formel $P(OR)_3$ wurden zum ersten Mal bei Einwirkung von PCl_3 auf Alkoholate von Railton³⁾ dargestellt und später von Geuther⁴⁾, Jaehne⁵⁾ und Anderen näher untersucht.

Bei der Untersuchung der Präparate, welche ich nach der Railton-Jaehne'schen Methode erhielt, bin ich zu der Ueberzeugung gekommen, dass die seiner Zeit in der Litteratur beschriebenen Ester der Formel $P(OR)_3$ als ein Gemenge von wenigstens zwei oder drei Stoffen zu betrachten sind.

¹⁾ Diese Berichte 38, 760 [1905].

²⁾ Diese Berichte 38, 104 [1905].

³⁾ Ann. d. Chem. 92, 348.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 224, 274.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 256, 269.

Ich konnte die reinen Ester erst dann darstellen, als ich die fractionirte Destillation der Rohproducte unter vermindertem Druck unternahm. Es gelang mir dann, die mittleren Ester $P(OR)_3$ von den beigemischten Estern der Formel $P(OR)_2.OH$ und $OP(OR)_3$ zu trennen und jeden für sich zu untersuchen.

Die Abscheidung dieser Producte ist aber sehr schwierig und erfordert eine lange Fractionirung: um die normalen Ester $P(OC_3H_7)_3$, $P(OC_3H_7)_2.OH$ und $OP(OC_3H_7)_3$ zu erhalten, muss ich ca. 35 Destillationen durchführen. Bei einigen von diesen Destillationen habe ich besondere Kolben mit Dephlegmator benutzt.

Die Ester $P(OR)_3$ sind von sauren Estern $P(OR)_2.OH$ und $OP(OR)_3$ dadurch zu unterscheiden, dass sie gut definirte, krystallinische Verbindungen mit $CuCl$, $CuBr$ und CuJ geben. Diese Verbindungen sind nur dann leicht zu erhalten, wenn die Ester chemisch rein sind. Die Cu -Verbindungen habe ich in zwei Typen erhalten, mit ein oder zwei Mol. des Esters auf ein Mol. Cu -Haloid.

Ich habe die Einwirkung des PCl_3 auf die Alkoholate der Methyl-, Aethyl-, *n*-Propyl-, *iso*-Propyl- und *iso*-Butyl-Alkohole untersucht.

Die physikalischen Eigenschaften der dargestellten Verbindungen sind in folgenden Tabellen angegeben:

Tabelle No. I.

| Formel | Sdp. bei 760 mm Druck | Sdp. bei 8–10 mm Druck | Spec. Gew. bei 0° |
|--|--------------------------|---------------------------|----------------------|
| $P(OCH_3)_3$ | 111–112° | — | 1.0790 |
| $P(OC_2H_5)_3$ ¹⁾ | 155–156° | 49° | 0.9777 |
| $P(OC_3H_7)_3$ (<i>n</i>) | 206–207° | 83° | 0.9705 |
| $P(OC_3H_7)_3$ (<i>iso</i>) | — | 60–61° | 0.9361 |
| $P(OCH_3)_2.OH$ | — | 56.5° | 1.2184 |
| $P(OC_2H_5)_2.OH$ ²⁾ | 187–188° | 72° | 1.0912 |
| $P(OC_3H_7)_2.OH$ (<i>n</i>) | — | 91° | 1.0356 |
| $P(OC_3H_7)_2.OH$ (<i>iso</i>) ³⁾ | — | 74–75° | 1.0159 |
| $OP(OCH_3)_3$ ⁴⁾ | 192–193° | 72–73° | 1.2148 |
| $OP(OC_2H_5)_3$ ⁵⁾ | 215–216° | 98–98.5° | 1.0897 |
| $OP(OC_3H_7)_3$ (<i>n</i>) | — | 120.5–121.5° | 1.0282 |
| $OP(OC_3H_7)_3$ (<i>iso</i>) | — | 95–96° | 1.0054 |
| $OP(OC_4H_9)_3$ (<i>iso</i>) | — | 135–136° | 0.9698 |

¹⁾ War rein in den Händen Geuther's, der ihm aber die falsche Formel $P(OC_2H_5)_3.OP(OC_2H_5)_3.C_3H_5(OH)$ gab. Ann. d. Chem. 224, 274.

²⁾ Thorpe, North Soc. 57, 634. ³⁾ Milobandzki, *JR.* 30, 730.

⁴⁾ Weger, Ann. d. Chem. 221, 89.

⁵⁾ Vögeli, Ann. d. Chem. 69, 190; Clermont, Ann. d. Chem. 91, 376; Limpricht, Ann. d. Chem. 134, 347; Carius, Ann. d. Chem. 137, 121.

Die Ester $P(OC_4H_9)_3$ und $P(OC_4H_9)_2.OH$ des Isobutylalkohols konnte ich durch Fractioniren nicht trennen. Ich habe eine bei $103-104^0$ ($B = 9$ mm) siedende Flüssigkeit, spec. Gew. $d_4^{20} = 0.9275$, erhalten. Die Analyse dieses Körpers entsprach der Formel: $P(OC_4H_9)_3$. $P(OC_4H_9)_2.OH$. In Benzollösung zerfällt er in zwei Moleküle. Ein Molekül löst nur halb so viel $CuCl$ und $CuBr$, als eigentlich der neutrale Ester lösen müsste.

Tabelle No. II.

| Formel | Schmp. Cl-Verbindung | Schmp. Br-Verbindung | Schmp. J-Verbindung |
|--------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| $P(OCH_3)_3CuHlg$ | 190—192 ⁰ | 180—182 ⁰ | 175—177 ⁰ |
| $2P(OCH_3)_3CuHlg$ | — | — | 69—70 ⁰ |
| $P(OC_2H_5)_3CuHlg$ | Flüss. | 27—28 ⁰ | 109—110 ⁰ |
| $P(OC_3H_7)_3(n)CuHlg$ | Flüss. | Flüss. | 64—65 ⁰ |
| $P(OC_3H_7)_3(iso)CuHlg$ | 112—114 ⁰ | 149—150 ⁰ | 184—185 ⁰ |
| $P(OC_4H_9)_3(iso)CuHlg$ | Flüss. | Flüss. | — |
| $P(OC_6H_5)_3CuHlg$ | 95—96 ⁰ | 90.5—91.5 ⁰ | — |
| $2P(OC_6H_5)_3CuHlg$ | — | 73—77 ⁰ | 73—75 ⁰ |

Alle oben erwähnten Verbindungen sind von mir genau analysirt worden, und zwar wurden C, H und P bei den Estern, Haloïd und P bei Cu-Verbindungen bestimmt.

Eine andere Mittheilung mit allen analytischen Daten werde ich bald veröffentlichen.

Novo-Alexandria (Russland). Institut für Land- und Forst-Wirtschaft. 2. März 1905.

204. Carl Arnold: Ueber das Verhalten von Carbonaten und Hydroxyden zu gesättigter Kalium- und Ammonium-Carbonatlösung.

(Eingegangen am 15. März 1904.)

Mit der Neubearbeitung meiner Anleitung zur chemischen Analyse beschäftigt, veranlassten mich die abweichenden Angaben der analytischen Lehrbücher über das Verhalten der verschiedenen seltenen Erden zur gesättigten Ammoniumcarbonatlösung, dieselben zu prüfen. Die widersprechenden Angaben rühren, wie aus nachfolgender Tabelle zu ersehen ist, einerseits daher, dass das Verhalten der durch Ammoniak, Alkalilauge, Ammonium- und Alkali-Carbonat erhaltenen Fällungen gegen Ammoniumcarbonat als gleichartig angenommen wird, andererseits aber die zum Lösen dienenden Ammoniumcarbonatlösungen mit verschieden grossem Ammoniakzusatz verwendet wurden.