

Das Mittel von vier Versuchen giebt folgende Resultate:

Specifisches Gewicht . . . . 1.4850

Specifisches Volum . . . . 0.6734

Specifisches Volum  $\times$  Gewicht . 20.91;

mit einem möglichen Fehler von  $\pm 0.3987$  bezugs des Mittelresultates.

#### 504. W. Ramsay: Theoretische Betrachtungen.

(Eingegangen am 17. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den vier Elementen, deren Volumina im freien Zustande beobachtet worden sind, sind die Volumina des Natriums und Phosphors in den vorhergehenden Aufsätzen zum ersten Mal veröffentlicht. Das des Broms wurde früher von Thorpe und Anderen bestimmt und stimmt befriedigend mit der hier gegebenen Zahl überein. Vergleicht man den von den Elementen in Verbindungen erfüllten Raum mit dem, welchen sie im freien Zustande einnehmen, so hat man folgende Tabelle:

	Frei	Gebunden
Br	27.135 pCt.	28.1.
S	21.60 -	22.6 u. 28.6.
P	20.91 -	25.3.
Na	31.0 -	(?).

Die von Thorpe für Brom erhaltenen Zahlen (Chem. Soc. Journ. 1880, 385) sind in  $\text{CHBr}_3$ , 29.0; in  $\text{POBrCl}_2$ , 28.7; in  $\text{PBr}_3$ , 27.7; in  $\text{CBrCl}_3$ , 29.4; in  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ , 26.7 und in  $\text{CH}_2\text{BrCl}$ , 29. Das Mittelresultat wird in der vorstehenden Tabelle gegeben. Die Werthe des Schwefels in Verbindungen sind von Kopp angegeben. Ramsay (Chem. Soc. Journ. 1879, 471) fand dieselben Zahlen wie Kopp in  $\text{CS}_2$ , und 22.65 in  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , wenn Chlor als 22.8 angenommen wurde.

Der Werth von Phosphor in Verbindungen ist das Mittel von zehn Versuchen, deren Extreme 24.0 und 26.1 sind.

Der Werth des Natriums in Verbindungen ist bis jetzt nicht bestimmt worden.

Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass das Atomvolumen des Broms dasselbe ist, sei es gebunden oder frei, nämlich:

Frei	Gebunden
27.135.	28.10.

(Der Unterschied liegt zwischen den Grenzen von Versuchsfehlern.)

Dies lässt sich wohl erwarten, denn die Halogene in Verbindungen haben blos ein Atomvolum. Betrachtet man den Schwefel, so merkt man, dass die Werthe im freien Zustande und in Verbindungen beinahe gleich sind, doch hat er einen niedrigeren Werth.

Der Stickstoff, welcher mit dem Phosphor so nahe verwandt ist, hat bekanntlich mindestens drei Atomvolumina resp. in Aminen, in Gliedern der Pyridinreihe und in Verbindung mit Kohlenstoff als Cyan oder Nitrilen, oder mit Sauerstoff in der Nitrogruppe. Man kann wohl auch annehmen, dass der Phosphor mehr als ein Volumen besitzt.

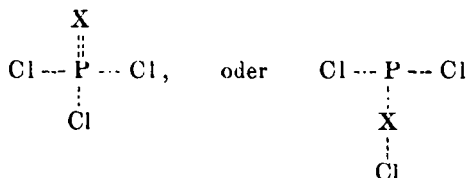
Der Werth des Phosphors ist aus den folgenden Bestimmungen von Pierre, Buff und Thorpe abgeleitet worden (Thorpe, Chem. Soc. Journ., loc. cit.):

1.  $\text{PCl}_3$  93.3; P = 25.2; Cl = 22.7
2.  $\text{PBr}_3$  108.3; P = 24.0; Br = 28.1
3.  $\text{PCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$  128.6; P = 25.9; Cl = 22.7

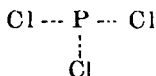
C, H und O mit den Kopp'schen Zahlen.

4.  $\text{POCl}_3$  101.4; P = 25.5, O = 7.8, Cl = 22.7.
5.  $\text{PSCl}_3$  116.1; P = 25.4, S = 22.6, Cl = 22.7.
6.  $\text{POBr}_2\text{Cl}_2$  107.4; P = 26.1, O = 7.8, Br = 28.1, Cl = 22.7.

Weshalb sollen Sauerstoff und Schwefel resp. die Werthe 7.8 und 22.6 in den letzten drei Verbindungen erhalten? Nach unserer Meinung kann der gleiche Werth dem Phosphor in allen seinen Verbindungen zugeschrieben werden. Allgemeinen Betrachtungen nach sollte Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid einen von den folgenden zwei Constitutionsformeln besitzen:



wo X Sauerstoff oder Schwefel repräsentirt. Dem Phosphortrichlorid kommt im Gegentheil blos die Strukturformel zu:



Giebt man dem  $\text{PXCl}_3$  die zweite Formel, so bleibt Phosphor dreiwertig und würde daher denselben Werth besitzen, wie im Phosphortrichlorid; nimmt man aber die erste Formel an, so wird Phosphor fünfwertig. In diesem Fall ist es sehr wahrscheinlich, dass der Phosphor zwei Werthe besitzt, einen in den dem Phosphortrichlorid analogen Verbindungen und einen anderen in den Körpern, die dem Typus des Phosphorpentachlorids angehören. Dies ist um so wahrscheinlicher, da doppelt gebundener Sauerstoff den Werth 12.2 statt 7.8 wie in Hydroxyl- und ähnlichen Gruppen hat.

Nimmt man also an, dass die Formel  $X = PCl_3$  die richtige ist, so lässt sich der Werth von Phosphor in folgender Weise berechnen.

4. Molekularvolum von $POCl_3$	101.4
Minus ( $O = 12.2 + Cl_3 = 68.5$ )	80.3
	21.1.
5. Molekularvolum von $PSCl_3$	116.1
Minus ( $S = 28.6 + Cl_3 = 68.1$ )	96.7
	19.4.
6. Molekularvolum von $POBrCl_2$	107.4
Minus ( $O = 12.2 + Cl_2 = 45.4 + Br = 28.1$ )	85.7
	21.7.

Im Mittel also 20.7.

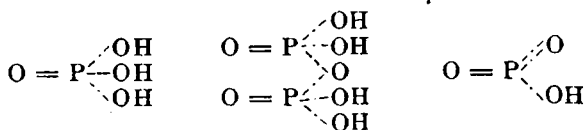
Vergleicht man nun dieses Resultat mit dem Volum des freien Phosphors, so sieht man, dass die zwei Zahlen identisch sind:

	Frei	Gebunden
Phosphor	20.9	20.7

Die Beweise, dass dieses Volum das richtige ist, sind: 1) dass eine viel grössere Wahrscheinlichkeit vorliegt, dass Phosphoroxychlorid die Formel  $O = PCl_3$ , als  $P(OCl)Cl_2$  besitzt, da es vom Pentachlorid mittelst einer direkten, einfachen Reaktion zu erhalten ist, 2) dass das Brom im freien Zustande denselben Werth besitzt wie im gebundenen, und dem Schwefel einer seiner gebundenen Werthe eigen ist, und 3) dass dieser Werth der niedrigere ist.

Es kann also als bestimmt angenommen werden, dass der Phosphor zwei Werthe besitzt, nämlich 20.8 in Verbindungen, wo er als fünfwerthig fungirt, sowie im freien Zustande, und 25.3 in seinem dreiwerthigen Charakter.

Da die Orthophosphorsäure sich direkt aus dem Phosphoroxychlorid darstellen lässt, muss man behaupten, dass untenstehende Strukturformel die Constitution der drei Phosphorsäuren ausdrücken:



Es bleibt noch eines übrig: Da Elemente in Verbindungen mit dem ihnen in freiem Zustande angehörenden Volum eintreten, so ist die Theorie von „Stere“, die Schröder für siedende Flüssigkeiten geltend lässt, für solche Fälle vollkommen unanwendbar.

Bristol, University College, November.