

354 Geuther: Ueb. d. Einwirkg. von Salpetrig-Salpeterschauung Ausdruck verleihen zu müssen, wenn ich gestützt auf die vorliegenden Versuche meine Meinung dahin ausspreche, dass die Frage der Lagerungsformel des Allylalkohols, des Acroleins und der Acrylsäure noch lange nicht spruchreif ist, und dass es vor Allem noch an den nöthigen Studien über diese Körper fehlt.

---

## Ueber die Einwirkung von Salpetrig-Salpetersäureanhydrid auf Arsenchlorür und Borchlorid;

von

A. Geuther.

Nachdem die Einwirkung des Salpetrig-Salpetersäureanhydrids auf das Phosphorchlorür zur Entdeckung eines neuen Phosphoroxychlorids, des Pyrophosphorsäurechlorids, geführt hatte, war es von Interesse zu versuchen, ob die Chloride anderer trivalenter Metalloide sich gegen diese Substanz analog verhalten würden. Dazu wurden das Arsenchlorür und das Borchlorid ausersuchen.

### I Salpetrig-Salpetersäureanhydrid und Arsenchlorür.

Vom Arsen kennt man bekanntlich nur ein Trichlorid, kein Pentachlorid. Die Versuche, das Letztere darzustellen, ergaben an Stelle desselben immer das Trichlorid neben freiem Chlor. Das Arsen steht in dieser Hinsicht dem Stickstoff, welcher ebenfalls kein Pentachlorid zu bilden vermag, nahe. Dafür bildet das Arsen aber ein Pentoxyd, den Arsensäureanhydrid, welcher selbst in schwacher Glühhitze noch beständig ist. Aus diesem Verhalten liess sich die Hoffnung schöpfen, dass es gelingen werde, auf eine oder die andere Weise wenigstens ein Oxychlorid des pentavalenten Arsens zu erhalten. Ein früher angestellter Versuch hat bereits ergeben, dass der eine Weg, auf wel-

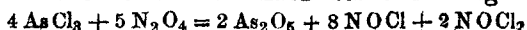
chem die Bildung eines solchen Oxychlorids zu erreichen war, nämlich durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Arsensäureanhydrid, nicht zum Ziele führt, indem merkwürdiger Weise dabei aller Sauerstoff vom Arsen fort und zum Phosphor geht, damit gewöhnliches Phosphoroxychlorid bildend, während gleichzeitig Arsen-trichlorid und freies Chlorgas entsteht<sup>1)</sup>.

Zu 55 Grm. Arsenchlorür, welches sich in einem, mit einem doppelt durchbohrten Kork, der ein Zuleitungs- und ein Ableitungsrohr trug, verschlossenen Cylinder befand und der in einer Kältemischung stand, wurden langsam 22 Grm.  $N_2O_4$  destillirt. Das Letztere überschichtete das Erstere, als der Cylinder aus der Kältemischung genommen wurde, während an der Grenze beider Flüssigkeiten sich eine weisse pulverige Substanz ausgeschieden hatte. Durch Schütteln wurden die Flüssigkeiten vermischt und der Cylinder in einer Temperatur von etwa  $0^\circ$  stehen gelassen. Die Ausscheidung der weissen Substanz nahm allmählich zu, während eine gelinde Gasentwicklung auftrat. Aus dem Ableitungsrohr, welches auf dem Boden eines längeren durch eine Kältemischung gekühlten offenen Rohrs mündete, entwich ein farbloses an der Luft braune Dämpfe bildendes Gas, also Stickoxyd, während sich allmählich eine rothe Flüssigkeit condensirte. Nach Verlauf von 36 Stunden war der Inhalt des Cylinders fest geworden. Er stellte eine weisse, augenscheinlich von einer rothgelben Flüssigkeit durchtränkte Masse dar. Der Cylinder wurde nun mit lauwarmem Wasser umgeben, wobei noch eine beträchtliche Menge rother Flüssigkeit überdestillirte. Nachdem sie durch gehörig langes Erwärmen des Cylinders, zuletzt im Wasserbade, völlig ausgetrieben war, war der Inhalt des Cylinders weiss und scheinbar trocken geworden. Er wog 44 Grm. und löste sich in Wasser bis auf eine sehr geringe Menge arseniger Säure leicht auf. Die Lösung enthielt Arsensäure, nebenbei aber auch in beträchtlicher Menge Salzsäure und arse-

<sup>1)</sup> Vergl. Hurtzig u. Geuther, Ann. Chem. Pharm. 111, 173.

nige Säure. Die Anwesenheit der beiden Letzteren deutete auf möglicher Weise noch unzersetzt gebliebenes Arsenchlorür hin. Um dies zu constatiren, wurde ein Theil des festen Rückstandes stärker erhitzt, wobei in der That Arsenchlorür abdestillirte und nur ein Rückstand von nahezu reinem Arsensäureanhydrid übrig blieb. Die früher erwähnte überdestillirte und in der Kältemischung wieder condensirte Flüssigkeit war sehr flüchtig, schon in Wasser von 0° gerieth sie ins Sieden unter Bildung eines dunkelgelben Dampfes. Ihren Eigenschaften nach gab sie sich als Nitrosylchlorid  $\text{NOCl}$  zu erkennen, woraus sie denn einer Analyse zu Folge thatsächlich der Hauptsache nach auch bestand. 0,5384 Grm. derselben wurden mit viel Wasser in einem verschlossenen Cylinder zersetzt. Sie gaben 1,2038 Grm. Argentichlorid, entsprechend 0,2975 Grm. = 55,25 p.C. Chlor. Für  $\text{NOCl}$  berechnen sich: 54,2 p.C., für  $\text{NOCl}_2$  dagegen 70,3 p.C.

Durch die 22 Grm. Salpetrig-Salpetersäureanhydrid war also nur ein Theil von den 55 Grm. Arsenchlorür in Arsensäureanhydrid und Nitrosylchlorid verändert worden. Wäre der Process nach der Gleichung:



verlaufen, so hätten die 22 Grm.  $\text{N}_2\text{O}_4$  32,1 Grm. Arsenchlorür zersetzen müssen; 22,9 Grm. davon wären also übrig geblieben und es mussten 22 Grm. Arsensäureanhydrid gebildet werden. Diese Letzteren zusammen mit dem unverändert gebliebenen Arsenchlorür bildeten den weissen Rückstand im Cylinder. Ihre Menge beträgt  $22,9 + 22 = 44,9$  Grm., während dieser 44 Grm. wog.

Diese Resultate genügen, um die obige Umsetzungsgleichung als die sehr wahrscheinlich richtige bezeichnen zu können.

Man sieht also, dass es auch auf diese Weise nicht gelingt, ein Oxychlorid des fünfwerthigen Arsens zu erhalten. Obwohl Arsenchlorür im Ueberschuss vorhanden war und obwohl die Einwirkung des Salpetrig-Salpetersäureanhydrids darauf langsam verläuft, wird bei der Oxydation doch nicht bloß einfacher Sauerstoff zugeführt, son-

dern es wird zugleich dabei auch das Chlor durch denselben ersetzt.

## II. Salpetrig-Salpetersäureanhydrid und Borchlorid.

Zu 30 Grm. Borchlorid, das sich in einem Cylinder mit doppelt durchbohrtem Kork befand, durch dessen eine Durchbohrung ein bis in die Mitte reichendes Zuleitungsrohr, durch dessen andere ein Ableitungsrohr gesteckt war, das in einem zweiten leeren Cylinder mündete, wurden langsam 12 Grm. Salpetrig-Salpetersäureanhydrid treten gelassen und dabei beide Cylinder durch eine Kältemischung gut gekühlt. Es fand lebhafte Einwirkung statt und schied sich dabei ein sehr fester Körper aus. Das Auftreten von einem Stikstoffoxychlorid war nicht zu bemerken, dagegen erschienen an der Wand des leeren Cylinders wenige gelbliche Krystalle. Nachdem alles  $N_2O_4$  zudestillirt war, wurde zur Vollendung der Reaction der Cylinder 2 Tage lang wohlverschlossen in der Kälte stehen gelassen; darauf mit einem, ein weites knieförmiges Rohr tragenden Kork verschlossen und in noch nicht lauwarmes Wasser gestellt, während ein anderer gut gekühlter Cylinder vorgelegt wurde. In diesen sublimirten dabei sehr flüchtige schwefelgelbe Krystalle, deren braunrother Dampf an feuchter Luft einen starken weissen Rauch verbreitet, wie Königswasser riecht und die Flamme lebhaft grün färbt. Da gleichzeitig mit den Krystallen eine dunkelgelbe Flüssigkeit, offenbar eine Lösung der gelben Verbindung in überschüssigem Borchlorid destillirte, so wurde durch Umkehren des Cylinders sie von den Krystallen abfließen und durch kurzes Oeffnen des Glasstöpsels rasch auslaufen gelassen. Sie verdampfte sogleich unter starkem Rauchen.

Die Krystalle, welche so ganz trocken erhalten werden, stellen scheinbar rhombische Octaëder und Prismen dar und lösen sich in Wasser leicht unter Zischen. In dieser Lösung ist Borsäure, Chlor und Salpetersäure enthalten. An der Luft werden sie weiss, indem sie sich in Borsäure

verwandeln. Sie schmelzen bei  $23-24^{\circ}$  zu 2 Flüssigkeiten, einer dicken, zähen, gelbrothen unteren und einer geringeren leichten, goldgelben oberen. Bei langsamer Abkühlung vereinigen sich diese Schichten wieder bei  $20^{\circ}$  zu den ursprünglichen Krystallen, bei rascher Abkühlung erstarrt nur die untere, während die obere flüssig bleibt und erst nach längerer Zeit wieder vollständig verschwindet. Die Krystalle bestehen, wie die Analyse gezeigt hat, aus einer Verbindung von Borchlorid und Nitrosylchlorid von der Formel:  $\text{BCl}_3, \text{NOCl}$ .

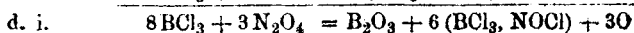
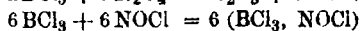
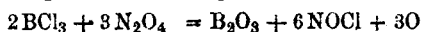
Zur Analyse wurden sie in ein gewogenes Glasröhrchen gegeben, dasselbe zugeschmolzen und nach dem Wägen in einen Wasser enthaltenden mit Glasstöpsel verschliessbaren Glascylinder gebracht. Durch starkes Schütteln wurde das Rohr zertrümmert und die Krystalle vom Wasser gelöst. In der filtrirten, mit Salpetersäure noch versetzten Lösung wurde zunächst durch Argentinitrat das Chlor gefällt, nach dem Filtriren das überschüssig zugesetzte Silber durch einen geringen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure abgeschieden und die filtrirte Lösung mit einer bestimmten Menge reinen überschüssigen Calciumoxyds vermischt, die alkalisch reagirende Flüssigkeit zur Trockne gebracht, im Platintiegel allmählich bis zum Glühen erhitzt und darauf vor dem Gebläse anhaltend und so oft wiederholt geglüht, bis das Gewicht constant blieb. Der Rückstand wurde nun in Salpetersäure gelöst, durch Silberlösung die als Chlorcalcium vorhandene Chlormenge bestimmt und auf Calciumoxyd berechnet. Die dem Chlor entsprechende Calciumchloridmenge wurde vom gefundenen Gewicht abgezogen und darauf die sich daraus berechnende Calciumoxydmenge ihm wieder zugezählt. Das so gewonnene Gewicht ist gleich dem Gewicht des angewandten Calciumoxyds + dem Gewicht vorhandenen Borsäureanhydrids, woraus sich das Bor leicht berechnet.

0,3188 Grm. gaben 0,9985 Grm.  $\text{AgCl}_2$ , entsprechend 0,247 Grm.  
= 77,5 p.C. Chlor; und 0,0689 Grm.  $\text{B}_2\text{O}_3$ , entsprechend 6,7 p.C. Bor.

Berechnet:	Gefunden:
B = 6,01	6,7
Cl <sub>4</sub> = 77,60	77,5
N = 7,65	—
O = 8,74	—
100,00	

Die Trennung der Verbindung in zwei Schichten beim Schmelzen rührt offenbar von einer theilweisen Zersetzung in BCl<sub>3</sub> und in NOCl her. Die obere Schicht, welche ihre gelbe Farbe etwas darin gelöster Verbindung verdankt, besteht offenbar aus Borchlorid, während die untere von geschmolzener Verbindung, der das Nitrosylchlorid beige-mengt ist, gebildet wird.

Da der nach dem Abdestilliren der Verbindung im Cylinder verbleibende weisse Rückstand sich als Borsäure-anhydrid erwies, so ist es wahrscheinlich, dass die Rea-ction der Hauptsache nach gemäss den Gleichungen:



verlaufen ist.

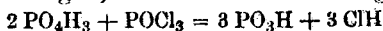
## Ueber die Einwirkung der Phosphorchloride auf die Phosphorsäuren;

von

Demselben.

### I. Trihydroxyl-Phosphorsäure und Phosphor- oxychlorid.

1. Wird Phosphoroxychlorid und gewöhnliche Phos-phorsäure in Mengen, welche der Gleichung:



entsprechen, zusammengebracht, so vermischen sie sich vollständig, ohne dass bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung zu bemerken wäre. Wird im Wasserbade er-wärmt, so beginnt dieselbe und setzt sich bis zu Ende