

Die dem zweifach schwefelsauren Kali entsprechende Säure  $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^7$  (Krystalle aus Nordhäuser Vitriolöl) nannte man eine Modifikation der Schwefelsäure =  $2\text{H}^2\text{SO}^4$  min.  $\text{H}^2\text{O}$ , und demgemäß mußte den Chromaten  $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$  und  $\text{K}^2\text{Cr}^3\text{O}^{10}$  eine Di- und Trichromsäure entsprechen. Dann müssen aber auch der Mineralturpeth  $\text{Hg}^3\text{SO}^6$  oder das basische Wismuthsulfat  $\text{Bi}^2\text{SO}^6$  Salze einer Säure  $\text{H}^6\text{SO}^6$  sein;  $\text{Pb}^2\text{N}^2\text{O}^7$  würde zu einer Salpetersäure =  $\text{H}^4\text{N}^2\text{O}^7$  ebenso gut führen, wie die basischen Chromate  $\text{Pb}^3\text{Cr}^2\text{O}^9$ ,  $\text{Pb}^2\text{CrO}^5$ ,  $\text{Hg}^3\text{CrO}^6$  und  $\text{Hg}^4\text{CrO}^7$  zu vier verschiedenen Chromsäuremodifikationen. Die folgenschwere Erfahrung, daß aus der Phosphorsäure durch Austreten der Elemente des Wassers wirklich neue Säuren hervorgehen, mit neuen Eigenschaften, neue Salze bildend, hat offenbar den Mißbrauch des Begriffs Säuremodifikation hervorgerufen, der auf solche Fälle beschränkt werden muß, wo er thatsächlich begründet ist.

Das Studium der Ueberjodsäure und ihrer Salze hat gezeigt, daß die concrete Säure hier eine ganz andere Beziehung zu den Salzen hat, als die Ueberchlorsäure zu den Hyperchloraten. Wirkt die Gruppe  $\text{H}^5\text{JO}^6$  auf Basen, so tritt fast immer eine Spaltung und Wasserbildung ein, in einer Weise, die von der Natur und der Menge der Basen abhängt.

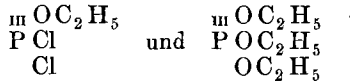
Man darf, wie ich glaube, ganz allgemein sagen: eine wirkliche Säure in concreter Form ist das H-Glied irgend einer ihrer Salzreihen, aber die Existenz eines solchen Gliedes scheint keine Nothwendigkeit zu sein, und viele Salze bilden sich lediglich unter dem Einfluß von Säureanhydriden und Wasser.

### 18. H. Wichelhaus: Ueber Phosphorverbindungen.

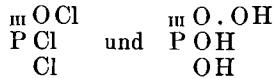
Das Aethylphosphorigsäurechlorür von Menschutkin (Ann. Chem. & Pharm. CXXXIX, 343) stellt sich als ein normales Mitglied des dreifach Chlorphosphors und des Phosphorigsäure-Aethyläthers dar, wenn man in Betracht zieht: 1) seine Zusammensetzung und Dampfdichte; 2) die gleichartige Bildung der beiden anderen Körper aus dreifach Chlorphosphor durch 1 und 3 Molecüle Alkohol; 3) den Umstand, daß die Erhöhung des Siedepunktes, die durch Eintritt von  $10\text{C}_2\text{H}_5$  bewirkt wird ( $\text{POCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$   $117^\circ$  —  $\text{PCl}_3$   $78^\circ = 39^\circ$ ), annähernd 1 Drittheil der Differenz der Siedepunkte von  $\text{PO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{PCl}_3$  ( $192^\circ - 78^\circ = 114^\circ$ ;  $\frac{114}{3} = 38^\circ$ ) beträgt.

Sofern man daher nicht geneigt ist, in dem Phosphorigsäure-Aethyläther die sämtlichen Valenzen der 3 O-Atome und der 3  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppen als von dem einen P-Atom gesättigt anzusehen, mit an-

dem Worten das P-Atom darin neunwerthig zu supponiren, erscheint auch die Annahme, daß in dem Aethylphosphorigsäure-Chlorür das O-Atom vollständig und die Gruppe  $C_2H_5$  außerdem an P gebunden, der letztere also darin fünfwerthig sei, unstatthaft; vielmehr ist die Constitution der beiden in Rede stehenden Körper anzudeuten durch die Formeln:



Da nun der erstere dieser Körper durch Einwirkung von  $Cl_2$  unter Austritt von  $ClC_2H_5$  in das bekannte Phosphoroxchlorid verwandelt wird (vorläuf. Notiz in d. Ztschr. f. Chemie, Juni 1867), — und da die Wegnahme von  $C_2H_5$  in Form von  $BrC_2H_5$  durch Einwirkung von  $Br_2$  sich an einer großen Klasse von Körpern, die anerkanntermassen die Gruppe  $OC_2H_5$  enthalten, durchführen läßt, wie Ladenburg und W. inzwischen gezeigt haben (diese Berichte No. 4, 1868), — so findet auch die Constitution des Phosphoroxchlorids und der Phosphorsäure ihren wahrscheinlichsten Ausdruck in den Formeln:



Die Umwandlung der Aethoxylgruppe in Chloroxyl (— OCl) oder Bromoxyl (— OBr) gelingt noch in anderen Phosphorverbindungen mit Leichtigkeit.

Zunächst in dem durch Einwirkung von 2 Mol.  $C_2H_6O$  auf  $PCl_3$  vermuthlich entstehenden andern Mittelglied des letzteren Körpers und des Phosphorigsäure-Aethyläthers:  $P Cl (OC_2H_5)_2$ , welches sich nicht destilliren und daher nicht rein darstellen läßt, ebenso wenig wie die durch Einwirkung von Mercaptan auf Chlorphosphor entstehenden analogen Körper.

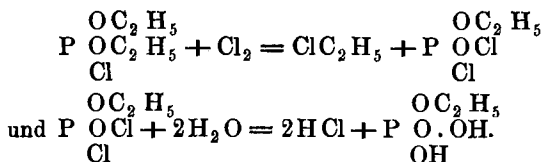
Wird in die Mischung von  $P Cl_3 + 2 (C_2H_6O)$  Chlor eingeleitet, so verschwindet die Farbe des letzteren, und entwickelt sich Chloräthyl in großer Menge. Das Product dieser Einwirkung läßt sich destilliren und zeigt im Wasserstoff-Strom einen constanten Siedepunkt bei  $161^\circ$ . Eine Analyse hat demselben die Formel  $PO_2 Cl_2 C_2H_5$  zugewiesen:

gefunden:  $18,5^0_0 P$ ,  $44,0^0_0 Cl$ ,  $14,29^0_0 C$ ,  $3,9^0_0 H$   
 berechnet:  $19,0^0_0 P$ ,  $43,5^0_0 Cl$ ,  $14,6^0_0 C$ ,  $3,06^0_0 H$

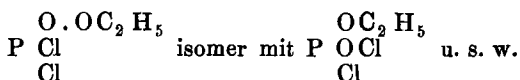
Trägt man diesen Körper in Wasser ein, in dem  $CO_3 Ag_2$  suspendirt ist, so erhält man ein Silbersalz von der Zusammensetzung des äthylphosphorsäuren:

gefunden:  $63,7$  und  $63,5^0_0 Ag$   
 berechnet für  $PO_4 Ag_2 (C_2H_5)$ :  $63,5^0_0 Ag$

Diese Reactionen erklären sich durch folgende Gleichungen:



Ob aber diese Körper mit dem normalen Aethylphosphorsäurechlorür und der Aethylphosphorsäure identisch sind, müssen erst genaue Vergleichen ergeben, weil die hier gegebene Vorstellung von der Constitution der Phosphorverbindungen ähnliche Isomerieen voraussehen läßt, wie sie Kolbe an den Aethyl-Derivaten der schwefligen Säure nachgewiesen hat (Ann. Chem. & Pharm. CXLIII, 72); nämlich:



Auf den letzteren Körper wirkt Chlor, selbst beim Kochen, nicht weiter ein; wohl aber Brom in zugeschmolzenen Röhren bei 100°, indem  $\text{Br C}_2 \text{H}_5$  gebildet wird.

Es ist mir bisher nicht gelungen, den dabei wahrscheinlich entstehenden Körper  $\text{P}(\text{OCl})(\text{OBr})\text{Cl}$  zu isoliren: trägt man das unreine Product in Wasser mit  $\text{CO}_3 \text{Ag}_2$  ein, so macht sich der Geruch nach unterchloriger Säure ( $\text{HOCl}$ ) bemerklich, die Flüssigkeit nimmt eine starke bleichende Reaction an und man findet Phosphorsäure als Product der Zersetzung.

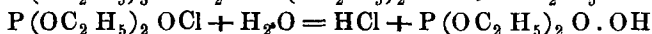
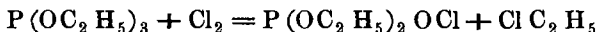
Auf den Phosphorigsäure-Aethyläther selbst wirken Chlor und Brom in derselben Weise ein, indem  $\text{Cl C}_2 \text{H}_5$  oder  $\text{Br C}_2 \text{H}_5$  austritt und an der Luft rauchende Körper sich bilden, die mit Wasser und  $\text{CO}_3 \text{Ag}_2$  zersetzt, diäthylphosphorsaure Salze liefern.

gefunden im Bleisalze: 39,61<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Pb

berechnet für  $\text{PO}_4(\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \text{Pb} \frac{1}{2}$ : 40,46<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Pb

Schmelzpunkt 180°, wie bei dem bekannten Salze.

Die phosphorige Säure wird also zu Phosphorsäure oxydirt in folgender Weise:

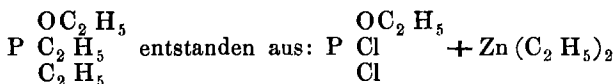


Einwirkung von mehr als 1 Mol.  $\text{Br}_2$  auf den Phosphorigsäure-Aethyläther hat dessen Zersetzung zur Folge, unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

Auch auf den Phosphorsäure-Aethyläther wirkt Brom in der Kälte unter Bildung von  $\text{Br C}_2 \text{H}_5$  ein: das entstehende Bromid zersetzt sich mit Wasser und  $\text{CO}_3 \text{Ag}_2$  unter denselben Erscheinungen wie das Product der Einwirkung von  $\text{Br}_2$  auf  $\text{PO}_2 \text{Cl}_2(\text{C}_2 \text{H}_5)$ . Die Dar-

stellung höherer Oxydations-Stufen des Phosphors scheint mir daher auf dem einen wie auf dem andern Wege nicht möglich.

Das Aethylphosphorigsäurechlorür zeigt noch eine interessante Umwandlung mit Zinkäthyl. Die beiden Körper wirken anfangs heftig, dann gelinder auf einander ein. Das Product aus je 1 Molecül derselben ist in Wasser klar löslich: enthält also weder  $\text{ZnO}$ , noch  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Dagegen scheidet sich auf Zusatz von Kali ein dickes Oel auf der Flüssigkeit ab, welches Nichts anderes als Triäthylphosphinoxyd ist: der Siedepunkt desselben wurde zwischen  $240$  und  $245^\circ$  beobachtet; Geruch und Eigenschaften (Fällung mit Jodzink u. s. w.) waren die von Hofmann beschriebenen. Darnach ist die Constitution dieses Körpers:



unter Austritt von  $\text{ZnCl}_2$ .

Da die Bildung eines Körpers von dieser Constitution aus Triäthylphosphin durch den Sauerstoff der Luft Analogieen in der Entstehung von  $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  aus  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{OH}$  aus  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{H}$  hat, so scheinen mir diese und ähnliche Körper durchaus keine Veranlassung zu bieten, die Valenzgröße des Phosphors in denselben als von der durch die Dampfdichte angezeigten abweichend anzunehmen; andererseits wird die Ansicht von Cannizzaro, Kopp und Kekulé, daß auch der sog. fünffach Chlorphosphor Nichts anderes, als eine moleculare Verbindung von  $\text{PCl}_3$  und  $\text{Cl}_2$  sei, durch folgende Versuche, wie mir scheint, auffallend bestätigt.

$\text{PCl}_3$  erwärmt sich nicht nur, wenn man Chlor zutreten läßt, sondern auch beim Mischen mit Brom.

$\text{PCl}_3 \cdot \text{Br}_2$  ist bei gewöhnlicher Temperatur kein chemisches Individuum, vielmehr ein aus zwei Schichten bestehendes Gemenge: in einer starken Kältemischung bilden sich, von der Berührungsfläche ausgehend, Krystalle, die sehr bald wieder in die beiden flüssigen Bestandtheile zerfließen.

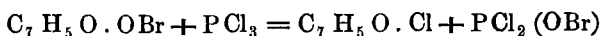
Dennoch wirkt  $\text{PCl}_3$  und  $\text{Br}_2$  gerade so, wie  $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$ , nicht nur, indem es den Sauerstoff des Acetons durch  $\text{Br}_2$  ersetzt (Friedel und Ladenburg), sondern auch auf hydroxylhaltige Körper unter Bildung von Chloriden.

Setzt man zu einem Gemenge von  $\text{PCl}_3$  und Benzoësäure Brom (je 1 Molecül der 3 Körper wurde angewandt), so entweicht Bromwasserstoff, die ganze Masse wird flüssig und läßt sich ohne Rückstand destilliren; man erhält Benzoylchlorid und Phosphoroxychlorbromür:  $\text{PCl}_2(\text{OBr})$ , von dem durch Menschutkin festgestellten Siedepunkt ( $135 - 137^\circ$ ):

gefunden: 40,54% Br, 36,66% Cl

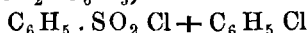
berechnet für  $\text{P O Cl}_2$  Br: 40,40% Br, 35,85% Cl

Die Entstehung von Phosphoroxychlorbromür bei dieser Reaction deutet darauf hin, daß die letztere in zwei Phasen verläuft, indem zunächst durch  $\text{Br}_2$  bei Gegenwart von  $\text{PCl}_3$  der Wasserstoff des Hydroxyls der Benzoësäure durch Br ersetzt wird und dann der so entstandene bromoxylhaltige Körper mit  $\text{PCl}_3$  sich umsetzt in folgender Weise:



In derselben Weise wirkt, wie mir scheint,  $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$  auf alle hydroxylhaltigen Körper, indem zunächst aus  $x \cdot \text{OH} : x \cdot \text{OCl}$  unter Austritt von  $\text{HCl}$  gebildet wird und dann ein doppelter Austausch mit  $\text{PCl}_3$  stattfindet, als dessen Resultat:  $x \cdot \text{Cl}$  und  $\text{PCl}_2 (\text{OCl})$  gefunden werden.

Während diese zweite Phase der Reaction in den meisten Fällen unmittelbar nach der ersten eintritt, ist unter Umständen der durch die erstere gebildete Körper neben  $\text{PCl}_3$  beständig: so hat R. Otto (Ann. Chem. CXXXVI, 154) durch Einwirkung von  $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$  auf Sulfobenzid ( $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6 \text{H}_5$ ):



neben unverändertem  $\text{PCl}_3$  erhalten und nachher (ib. CXLI, 375)  $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \text{Cl}$  durch  $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$  aus  $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \text{H}$ .

Eine ausführlichere Darlegung der hierdurch angedeuteten theoretischen Folgerungen, zugleich mit den experimentellen Einzelheiten behalte ich mir vor.

### 19. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss der Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids.

Dieser merkwürdige Körper ist zuerst von Scheele beobachtet und von Berthollet untersucht worden; allein wir verdanken eine nähere Kenntniss desselben fast ausschließlich den Versuchen von Thenard, der bald nach der Entdeckung des Wasserstoffhyperoxyds auch das Wasserstoffhypersulfid einer eingehenden Prüfung unterworfen hat.\*) Die Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids ist gleichwohl zweifelhaft geblieben. Thenard hebt hervor, daß er in den von ihm untersuchten Präparaten wechselnde Mengen, allein stets mehr Schwefel gefunden habe, als eine dem Wasserstoffhyperoxyd entsprechende Schwefelverbindung enthalten würde.\*\*)

Wenn daher gleichwohl verschiedene neuere Autoren die Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids durch die Formel



\*) Ann. Chim. Phys. XLVIII. 79.

\*\*\*) Thenard giebt an, daß alle seine Analysen mehr als 4 Atom Schwefel auf 1 Mol. Schwefelwasserstoff ergeben hätten.