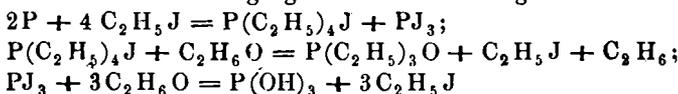


253. R. Gerstl, aus London am 28. October.

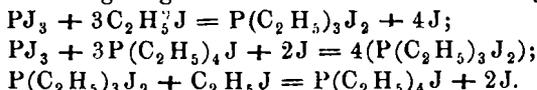
Um meine Mittheilungen über namhaftere chemische Arbeiten in England so vollständig als möglich zu halten, will ich hier, bevor die Sitzungen der gelehrten Gesellschaften wieder beginnen, über das während der Ferienzeit Veröffentlichte Einiges berichten.

Das Augustheft des Chem. Soc. Journ. enthält einen Artikel über „Bereitung und Eigenschaften des Triäthylphosphinoxydes“ von Crafts und Silva, und eine Notiz über „Nitrirung des Chloroforms“ von Dr. Mills.

Crafts und Silva haben, um die Einwirkung von Chlor und Brom auf Triäthylphosphinoxyd zu studiren, diese Substanz nach Carius' Methode bereitet und sind hierbei auf einige Erscheinungen gestossen, welche zu einer von Carius' Theorie verschiedenen Ansicht über die zwischen Phosphor und Jodäthyl stattfindende Reaction führen. Carius erhitzt Phosphor und Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren auf 160° und behandelt das Produkt mit Alkohol wieder bei 160° . Er drückt den Vorgang durch die Gleichungen

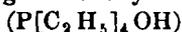


aus. Allein die experimentellen Resultate sowohl in Bezug auf Quantität als auch auf Qualität stimmen hiermit nicht überein. Das erhaltene Produkt ist nahezu unlöslich in Wasser und zersetzt sich selbst beim Kochen mit Wasser nicht, — Teträthylphosphonium ist löslich in Wasser und Phosphorjodür. Sodann haben die Verfasser nicht bloss eine Hälfte des Phosphors, sondern beinahe das Ganze desselben in Triäthylphosphinoxyd überführt. Dies lässt vermuthen, dass die in der ersten Gleichung dargestellte Reaction noch weiter fortgeht, —



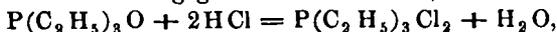
Natürlich kann die Richtigkeit dieser Ansicht durch directe Experimente ermittelt werden, allein es genügte dies aus der Quantität des zu Triäthylphosphinoxyd verbrauchten Phosphors zu beurtheilen. Die bequemste Darstellungsweise ist 1 Theil Phosphor mit 13 Theilen Jodäthyl in geschlossenen Röhren 24 Stunden lang auf 175 bis 180° zu erhitzen. Waren die Reagentien trocken, so bildet sich kein Gas bei dieser Temperatur. Die Röhren sind stets horizontal zu halten, weil der, anfänglich gelöst gewesene, Phosphor durch amorph werden aus der Lösung fällt, zu Boden sinkt, daselbst einen festen Kuchen bildet und somit nur wenig mit dem Jodäthyl in Berührung kommt. Der Inhalt der Röhre, nach vollendeter Operation, besteht aus einer Schichte jodfarbiger Krystalle (gemengt mit etwas Flüssigkeit, wenn

Jodäthyl im Ueberschuss gewesen) über einem Kuchen amorphen Phosphors. Die Krystalle werden in der Wärme geschmolzen, die Flüssigkeit aus der Röhre in eine Retorte gegossen, der Phosphorkuchen pulverisirt und hinzugefügt und das Ganze mit Alkohol von 97 pCt. gekocht, bis kein Jodäthyl mehr erhalten wird. Concentrirt man nun die Lösung, so scheiden sich weisse Krystalle aus, allem Anscheine nach Verbindungen des Oxydes und des Hydrates



mit den Phosphorsäuren und Jod. Destillirt man diese Krystalle mit 4 Theilen festen Aetzkalis, so erhält man gegen das Ende der Operation Triäthylphosphinoxyd in nahezu reinem Zustande.

Versuche, aus dem Oxyde Triäthylphosphin zu gewinnen, blieben erfolglos; Zink in alkoholischer Lösung auf das Oxyd einwirken gelassen, brachte nicht die gewünschte Wirkung hervor. Versuche, das Oxyd in das Sulphid überzuführen und dieses dann zu reduciren, scheiterten an der Wirkungslosigkeit des Schwefelwasserstoffs auf das Oxyd. Diese Beständigkeit des Oxyds zeigte sich auch gegen Chlor und Brom. Eine wässerige Lösung des Oxyds, oder dieses in trockenem Zustande mit Chlor behandelt, bleibt unverändert. Erhitzt man das Oxyd auf 180 bis 200°, so entsteht wohl, wenn man Chlor durch die geschmolzene Masse leitet, ein Substitutionsprodukt, allein es wird beim Destilliren zerstört. In Brom löst sich das Oxyd vollständig, aber beim Eindampfen der Lösung blieb das reine Oxyd zurück. Wird das Triäthylphosphinoxyd mit Brom in Gegenwart von Wasser in zugeschmolzener Röhre mehrere Stunden auf 190° erhitzt, so wird ein Körper erhalten, der sich im Vacuum recht wohl destilliren lässt, allein die während der Destillation entstehende Bromwasserstoffsäure verbindet sich mit dem Bromsubstitutionsprodukte. Dies veranlasste die Verfasser, die Reaction der Chlor- und Bromwasserstoffsäure auf das Triäthylphosphinoxyd zu studiren. Hofmann hat in seiner diesbezüglichen, bewundernswürdigen Untersuchung nur eine kurze Notiz über die Wirkung der Halogensäuren auf das Oxyd gegeben. Er vermuthet, dass bei der Reaction mit z. B. Salzsäure, ein Theil des Oxyds seinen Sauerstoff gegen Chlor austauscht, —



und er analysirte Körper, welche Triäthylphosphinoxyd und Triäthylphosphinchlorid mit Platinchlorid und Jodzink verbunden enthielten; diese Körper werden gewonnen durch Zusatz letzterer Reagentien zur wässerigen Lösung der unmittelbaren Produkte der Chloreinwirkung. Crafts und Silva bemerken nun, dass die Auswechslung des Sauerstoffs gegen Chlor wohl nur in Gegenwart des Platin- und Zinksalzes stattfindet, da in deren Abwesenheit kein solcher Vorgang durch die Halogensäuren erzeugt wird. Salzsäuregas wird vom Oxyde ganz einfach aufgelöst, — keine Spur von Wasser bildet sich, und das

Produkt enthält keine Verbindung, die sich durch Zink oder Natrium unter Abscheidung von Triäthylphosphin zerlegte, was wohl der Fall sein würde, wenn $P(C_2H_5)_3Cl_2$ vorhanden wäre. Das Produkt der Einwirkung der Salzsäure war je nach Dauer und Temperatur ein verschiedenes, aber alle lieferten beim Destilliren schöne, seidenartige, sich äusserst leicht zersetzende Krystalle, deren Analyse im Mittel 20,4 pCt. Salzsäure gab, — die in der Reaction $P(C_2H_5)_3O + HCl$ erhaltene Verbindung $P(C_2H_5)_3Cl(OH)$ verlangt 21,4 pCt. Die Bromwasserstoffsäure — als kräftige wässrige Lösung — wurde in zugeschmolzener Röhre bei 110° auf das Triäthylphosphinoxyd einwirken gelassen. Das Produkt destillirte unter verändertem Drucke bei 205 bis 210° und gab, wenn analysirt, 32,17 pCt. Hydrobromsäure, — die Formel $P(C_2H_5)_3Br(OH)$ erfordert 37,21 pCt.; der gewonnene Körper war somit nicht diese Verbindung.

Dr. Mills erhielt Resultate im Nitiren des Chloroforms bei lange fortgesetztem Erhitzen des Letztern mit Stickstoffperoxyd enthaltender Salpetersäure. Die angewendete Temperatur war 90 bis 100° , und die Mischungsverhältnisse waren 16 Volumina Salpetersäure auf 7 Chloroform. Die Röhren dürfen im Bade nicht horizontal liegen, weil entstehende Nitroverbindungen zerstört werden, — eine Neigung derselben von etwa 30° ist am zweckmässigsten. Wenn das Digeriren zu Ende gebracht worden, öffnet man die Röhren, lässt sie so ungefähr 12 Stunden stehen, wäscht dann deren Inhalt mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und destillirt. Anfänglich geht Chloroform über, nachher aber ein bei $110 \cdot 5^\circ$ kochender, stark nach Chlorpikrin riechender Körper, der sich bei der Chlor- und der Stickstoffbestimmung wirklich als Chlorpikrin erwies. Wendet man eine von Stickstoffperoxyd freie Salpetersäure an, so treten kaum einige Spuren von Chlorpikrin auf.

J. Galletly berichtet in den „Chem. News“ über ein Paraffin von hohem Schmelzpunkte. Er erhielt es beim Darstellen von Paraffinöl aus Boghead Kohle. Es hat grosse Aehnlichkeit mit Bienenwachs, doch ohne dessen muschligen Bruch, ist krystallinisch, schmilzt bei 80° und siedet bei kaum geringerem Grade als der Rothglühhitze. Es kann destillirt werden, doch wird ein Theil dabei in flüssige Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Seine Löslichkeit in Benzol ist sehr gering; es scheint, dass die Löslichkeit der Paraffine mit dem Steigen ihrer Schmelzpunkte abnimmt, —

Schmelzpunkt des Paraffins	100 CC rectif. Benzol lösen bei 18°
35.0°	133.0 Grm.
49.6	6.0 „
52.8	4.7 „
65.5	1.4 „
80.0	0.1 „

Pikrinsäure hat keine Einwirkung auf das hochsiedende Produkt. Chlor erzeugt eine klebrige Flüssigkeit, die beim Destilliren einen eigenthümlich riechenden, öligen Körper liefert. Mit Salpetersäure erhitzt, bilden sich Nitroverbindungen, von denen einige beim Destilliren Ammoniak und die Pyridinbasen geben, doch von Anilin erscheinen keine Spuren.

Berichtigungen.

- In No. 14 Seite 793 Zeile 10 v. o. lies: „Festen“ statt „Festem“
 Seite 793 Zeile 3 v. u. lies: „entgegen“ statt „entgangen“.
 Seite 795 Zeile 3 v. u. lies: $\frac{\mu_2 - 1}{d}$ statt $\frac{b_2 - 1}{d}$.
 Seite 795 Zeile 2 v. u. lies: $\frac{\mu - 1}{d}$ statt $\frac{\mu - 1}{d}$.
 Seite 798 Zeile 18 v. u. „Ainsworth“ statt „Clinsworth“.
 Seite 760 Zeile 8. v. u. lies: „nicht verändert“ statt „verändert“

Nächste Sitzung: Montag, 13. November.