

kleiner als $\frac{1}{2}$ pCt. ist, so nimmt man für die Bestimmung wenigstens 4 Grm., da, falls man die Ablesung bis auf $\frac{1}{10}$ CC. genau auszuführen im Stande ist, alsdann die Fehlergrenze die genannte wird.

Beleganalysen:

I. 6.6456 Grm. Chloralhydrat wurden in Wasser gelöst, dazu 50 CC. Normalnatronlauge und etwas Lakmustinktur gegeben. Es waren zur Neutralisation erforderlich 9.8 CC. Normal H Cl; demnach verbraucht 40.2 CC. Normal Na OH oder gefunden 6.6531 Grm. Chloralhydrat.

II. Angewandt: 6.3925 Grm. Dazu 60 CC. Normal Natron. Zurücktirt: 21.4 CC. Normal H Cl. verbraucht also 38.6 CC. Normal Natron, oder gefunden: 6.3883 Grm. Chloralhydrat.

Diese Analysen ergaben in Procenten:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
Chloralhydrat	100.00	100.09	99.94

Wenn das Chloralhydrat als Verunreinigung freie Salzsäure enthält, so ist darum die Methode nicht minder brauchbar, nur muss man alsdann die freie Salzsäure durch Schütteln der wässrigen Lösung mit reinem kohlensaurem Kalk entfernen: Es genügt, die freie CO_2 durch Schütteln mit dem Luftvolumen im Maasscylinder zu entfernen.

11.3100 Grm. reines Chloralhydrat wurden in Wasser gelöst und absichtlich mit freier Salzsäure versetzt. Darauf wurde im Maasscylinder mit CaCO_3 geschüttelt bis die Flüssigkeit neutral reagirte, das überschüssige Carbonat absitzen gelassen und genau die Hälfte der Flüssigkeit für die Titrirung verwandt; es war also angewandt 5.6550 Grm. Dazu Normalnatron 50 CC.
Zurücktirt mit Normal H Cl 15.9
Verbraucht Normalnatron 34.1 CC. entspr. 5.6435 Grm.

Chloralhydrat.

In Procenten wäre dies:

	Berechnet.	Gefunden.
Chloralhydrat	100.00	99.81

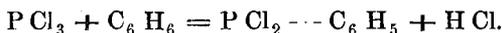
Zürich, d. 9. Mai 1873.

173. A. Michaelis: Ueber aromatische Phosphorverbindungen.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Karlsruhe; eingegangen am 13. Mai, verlesen in der Sitzung von Hrn. Hofmann.)

Von den aromatischen Phosphorverbindungen, welche denen des Stickstoffs correspondiren, sind es namentlich zwei, welche besonderes Interesse in Anspruch nehmen. Das Phosphoranilin $\text{PH}_2 - - \text{C}_6 \text{H}_5$

und die Verbindung $\text{PO}_2 \text{---} \text{C}_6 \text{H}_5$. Beide sind bis jetzt nicht dargestellt. Durch die Einwirkung des Jodphosphoniums auf alkoholische Jodide, welche A. W. Hofmann zu so interessanten Resultaten führte, gelang es diesem Chemiker nicht, das Phosphanilin zu erhalten; der Versuch scheiterte an der grossen Stabilität des Monochlorbenzols. Von der Ansicht ausgehend, dass sich beide genannten Verbindungen am besten aus dem Phosphenylchlorid $\text{P Cl}_2 \text{---} \text{C}_6 \text{H}_5$ und dem Phosphenyloxychlorid $\text{O P Cl}_2 \text{---} \text{C}_6 \text{H}_5$ würden erhalten lassen, suchte ich zunächst diese Verbindungen darzustellen. Das Phosphenylchlorid konnte sich am einfachsten aus Phosphorchlorür und Benzol bilden:



Versuche beide Substanzen im zugeschmolzenem Rohr auf 250° zu erhitzen, ergaben negatives Resultat, es fand gar keine Einwirkung statt. Statt das Rohr einer noch höhern Temperatur auszusetzen, hielt ich es für zweckmässiger der hohen Dampftension wegen, ein dampfförmiges Gemenge von Benzol und Phosphorchlorür durch ein heisses Rohr zu leiten. Das Verfahren hatte den erwünschten Erfolg. Ein böhmisches mit Bimsteinstücken gefülltes Glasrohr, welches einerseits mit einem Kolben, der ein Gemisch von gleichen Volumen Benzol und Phosphorchlorür enthielt, andererseits mit einem Liebig'schen Kühler verbunden war, wurde in einem schräg gestellten Glaser'schen Ofen bis beinahe zur Rothgluth erhitzt und dann die Dämpfe des Benzol- und Phosphorchlorürgemisches hindurch geleitet. Das erhaltene Destillat wurde in den Kolben, welcher mit einem Thermometer versehen war, zurückgegossen, wiederum durch das heisse Rohr destillirt, diesmal aber das höher wie 80° Siedende zurückbehalten und dies Verfahren mit dem Destillat so lange wiederholt, bis etwa 1000 Grm. höher siedende Flüssigkeit erhalten waren. Durch fractionirte Destillation dieses Produktes wurde sehr bald eine constant bei 222° siedende farblose Flüssigkeit (etwa 300 Grm.) erhalten, deren Analyse zu der Formel $\text{P Cl}_2 \text{---} \text{C}_6 \text{H}_5$ führte:

	Berechnet.	Gefunden.
Cl	39.66	39.58
C	40.22	39.85
H	2.79	2.77

Das Phosphenylchlorid ist eine sehr beständige, stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit von einem intensiven, zugleich an Phosphorwasserstoff und Salzsäure erinnernden Geruch. Mit Wasser zersetzt es sich lebhaft unter Bildung der entsprechenden Hydroxylverbindung und Abscheidung einer geringen Menge eines rothen, sehr übelriechenden Körpers. Mit Chlor bildet es sofort eine feste gelbliche, mit Brom eine gelbrothe, an der Luft eine feste weisse

krystallinische Masse. Diese Verbindungen sind noch nicht analysirt, sie werden höchstwahrscheinlich eine dem Phosphorsuperchlorid und Phosphoroxychlorid analoge Zusammensetzung $\text{P Cl}_2 \text{---} \text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{Cl}_2$, $\text{P Cl}_2 \text{---} \text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{Br}_2$, $\text{P Cl}_2 \text{---} \text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{O}$ besitzen. Mit Salpetersäure erhält man eine klare Lösung in der sich keine Phosphorsäure nachweisen lässt. Es wird also eine der von A. W. Hofmann beschriebenen Säure $\text{C H}_3 \text{P O (OH)}_2$ analoge Benzolverbindung entstehen.

Wie man sieht, eröffnet das Phosphenylchlorid die Aussicht auf eine neue Reihe interessanter aromatischer Derivate. Ich werde zunächst die beiden Chloratome durch Wasserstoff und durch Sauerstoff zu ersetzen suchen, um so zum Phosphanilin und zu $\text{P O}_2 \text{C}_6 \text{H}_5$ zu gelangen. Auch gedenke ich die homologen Verbindungen des Toluols und Xylols, welche viele Isomere voraussehen lassen, zu untersuchen oder untersuchen zu lassen. Ebenso werde ich die Einwirkung der Paraffine CH_4 , $\text{C}_2 \text{H}_6$ auf Phosphorchlorür studiren.

Karlsruhe, 8. Mai 1873.

174. C. Rammelsberg: Ueber das Verhalten des Ozons zum Wasser.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 12. Mai).

Schönbein sowohl wie Maignac, Andrews u. A. behaupten, Ozon sei unlöslich in Wasser, während Soret, Meissner, Houzeau, das Gegentheil versichern. Die Versuche von Carius¹⁾ beweisen, dass das bei niederer Temperatur (0.5 bis 5⁰) electrolytisch entwickelte ozonreiche Sauerstoffgas mit Wasser eine Flüssigkeit bildet, welche die Reactionen des Ozons zeigt, und etwa 1 Volumprocent desselben enthält.

In einem Briefe d. d. Marburg d. 5. April, schreibt mir Hr. Prof. Carius:

„Dass Ozon von Wasser bei niederer Temperatur in nicht erheblicher Menge absorbiert wird, halte ich für eine durch meine Versuche völlig nachgewiesene Thatsache, denn bei diesen Versuchen ist sicher (neben Sauerstoff) reines Ozon mit reinem Wasser in Berührung gebracht und die Anwesenheit desselben in der Absorptionsflüssigkeit und die Abwesenheit von zu Täuschungen führenden Körpern sicher nachgewiesen durch die Reactionen, welche wir jetzt als entscheidend betrachten.“

Auch Engler und Nasse haben sich von der Löslichkeit des Ozons überzeugt.

Die Richtigkeit dieser Thatsachen vollkommen anerkennend, habe

¹⁾ Berichte 1872, S. 520.