

mit einem und demselben Element mit einer sehr verschiedenen Energie. Es scheint gar keinem Zweifel zu unterliegen, dass die Verwandtschaft im eigentlichen Sinne des Wortes eine Art der Bewegung sei, deren Grösse von der gleichzeitigen Wirkung anderer physischen Kräfte und somit von der Elastizität chemischer Atome abhängig zu sein scheint. Berücksichtigt man die Arbeiten von St. Claire Deville über den unter der Cohäsion und der chemischen Verwandtschaft bestehenden Parallelismus, so gelangt man zu dem Schlusse, dass die Verwandtschaftskraft eine potentielle Wirkung der Cohäsionskraft ist. Zwischen der Cohäsion und der Verwandtschaft lässt sich in der That eine ganze Reihe von Thatsachen (Verbindungen mit dem Krystallisationswasser, Legirungen, Lösungen u. s. w.) in Betracht ziehen, die den scheinbaren Unterschied zwischen Cohäsion und Verwandtschaft moderiren und den Uebergang von einer zur anderen kaum fühlbar machen. Was die Valenz betrifft, so überzeugt uns die für Kekulé's Lehre von der Valenz sprechende Argumentationsgeschichte, dass der Zusammenhang zwischen dem chemischen und physischen Isomorphismus ein inniger oder mit anderen Worten, dass die Valenz eine Erscheinung der Atomform sei. Da die Atome gleichzeitig Gestalt und eine chemische Bewegung besitzen, so müssen folglich Valenz und Verwandtschaftskraft gleichzeitig auftreten. Und so, wie Hauy's Grundsatz von der Abhängigkeit der Krystallform von ihrer Zusammensetzung, durch den Isomorphismus und Polymorphismus nicht geschwächt, sondern im Gegentheil erweitert wurde, [wird auch Kekulé's Lehre von der unveränderlichen Valenz der Elemente, durch den Begriff isowerthiger und in gewissen Grenzen polywerthiger Atome, keineswegs alterirt. Die Identität der Form und der Valenz besteht nur in den Identitätsgränzen gewisser bestimmter Bedingungen. Lemberg, den 11. Juli 1873.

---

**233. A. Michaelis: Ueber aromatische Phosphorverbindungen. Zweite Mittheilung.**

(Aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 16. Juni.)

Ich habe in einer der letzten Nummern dieser Berichte, die Darstellung und Eigenschaften einer Verbindung  $C_6H_5Cl_2$ , des Phosphorylchlorids beschrieben. Seitdem habe ich diese Verbindung etwas genauer studirt und einige Derivate derselben, welche sich leicht und mühelos daraus erhalten lassen, dargestellt.

**Phosphorylchlorid.**

Farblose, stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit,

welche bei  $222^{\circ}$  (uncorr.) siedet. Der durchdringende an Phosphorwasserstoff erinnernde Geruch derselben scheint mehr einem Zeretzungs-Produkte der Dämpfe derselben mit feuchter Luft, als der Verbindung selbst anzugehören. Spec. Gewicht bei  $20^{\circ} = 1.319$ . Diese sehr reactionsfähige Substanz verbindet sich leicht mit Chlor, Brom und mit Sauerstoff.

#### Phosphenyltetrachlorid $C_6 H_5 PCl_2 \cdot Cl_2$ .

Phosphenylchlorid erwärmt sich mit trockenem Chlor sofort, so dass mit kaltem Wasser gut gekühlt werden muss, und es bilden sich feine weisse Nadeln, welche rasch zunehmen und die Flüssigkeit in einen Brei verwandeln. Nach längerem Einleiten, häufigem Durchstechen der oberen festen Kruste und Umrühren erhält man eine trockne Masse, welche nur durch überschüssiges Chlor gelb und zwar noch etwas intensiver als Phosphorsuperchlorid, gefärbt erscheint. Durch einen Kohlensäurestrom kann diese Färbung nicht entfernt werden, wohl aber durch Krystallisation aus Phosphorchlorür oder Phosphenylchlorid. Eine Chlorbestimmung ergab aus 0.4588 Gramm Substanz 1.0500 Gramm Ag Cl, entsprechend 56.61 pCt. Chlor:

Gefunden.	Berechnet.
Cl 56.61	56.80.

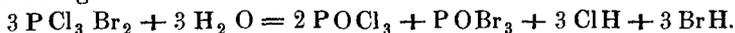
Das Phosphenyltetrachlorid schmilzt bei  $73^{\circ}$  zu einer klaren Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Höher erhitzt sublimirt es theilweise unverändert, theilweise zerfällt es in Chlor und Phosphenylchlorid. Mit Wasser zersetzt es sich unter lebhaftem Zischen, indem sich zuerst Phosphenyloxychlorid als ölige Flüssigkeit ausscheidet, welche ihrerseits weiter in Phosphenylsäure sich umsetzt. An feuchter Luft gehen ebenfalls die nämlichen Umsetzungen vor sich.

Diese Verbindung verhält sich also mit Ausnahme ihrer Schmelzbarkeit ganz analog dem Phosphorsuperchlorid.

#### Phosphenylchlorobromid $C_6 H_5 PCl_2 \cdot Br_2$ .

Lässt man unter gutem Abkühlen 1 Mol. Brom. zu 1 Mol. Phosphenylchlorid fliessen, so erhält man ohne irgend welche Gasentwicklung eine feste, trockne, gelbrothe Masse, welche in ihrem Aussehen dem Phosphorsuperbromid sehr ähnlich ist. Diese Verbindung zeichnet sich durch ihre verhältnissmässig grosse Beständigkeit aus. Sie schmilzt erst bei circa  $208^{\circ}$  zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, sublimirt aber schon von  $130^{\circ}$  an völlig unzersetzt in fächerförmig gruppirten gelbrothen Krystallen. Beim Erwärmen nimmt die Verbindung vorübergehend eine dunkelrothe Färbung an. Mit Wasser oder mit Oxalsäure bildet sich nicht allein Phosphenyloxychlorid, sondern auch eine höher siedende bromhaltige Substanz, welche sich mit Wasser in Bromwasser-

stoff und Phosphenylsäure zersetzt. Vermuthlich tritt daher hier eine ähnliche Umsetzung ein, wie sie für  $\text{PCl}_3 \text{Br}_2$  von Geuther<sup>1)</sup> und mir nachgewiesen ist:



Zur näheren Untersuchung der Verbindung  $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{PBr}_2 \text{O}$  fehlte mir augenblicklich die nöthige Menge Substanz. Mit genug Wasser setzt sich das Phosphenylchlorobromid in Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Phosphenylsäure um.

#### Phosphenylchlorotetrabromid $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{PCl}_2 \text{Br}_4$ .

Diese der Verbindung  $\text{PCl}_3 \text{Br}_4$ . (Diese Berichte V, 411) analoge Substanz, bildet sich unter lebhafter Erwärmung, wenn man noch 1 Mol. Brom zu der vorigen Verbindung hinzubringt. Anfangs breitartig erstarrt das Gemisch bald zu einer schön rothen, trocknen Masse. Mit Wasser zersetzt sich dieselbe in Phosphenylsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und freies Brom<sup>2)</sup>.

#### Phosphenyloxychlorid $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{PCl}_2 \text{O}$ .

Phosphenylchlorid nimmt leicht, besonders beim Erwärmen, Sauerstoff auf, indem sich das betreffende Oxychlorid bildet. Dasselbe ist eine farblose, dickliche Flüssigkeit, welche bei  $260^\circ$  (uncorr.) nicht ganz ohne Zersetzung siedet. Sie hat einen schwachen, an Obst erinnernden, durchaus nicht unangenehmen Geruch. Ihr spec. Gewicht bei  $20^\circ$  ist = 1.375. Mit Wasser zersetzt sie sich, bei weitem langsamer als Phosphoroxychlorid, in Salzsäure und Phosphenylsäure. Eine Chlorbestimmung ergab aus 0.4822 Gramm Substanz, 0.7033 Gramm  $\text{AgCl}$ , entsprech. 36.08 pCt. Chlor:

Gefunden.	Berechnet.
Cl = 36.08	36.41.

Die nämliche Verbindung wird durch Zersetzung von Phosphenyltetrachlorid durch Oxalsäure erhalten.

Die Siedepunktsdifferenz zwischen Phosphenyloxychlorid und Phosphenylchlorid  $260 - 222 = 38^\circ$  ist nahezu dieselbe wie zwischen Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür  $110 - 78 = 32^\circ$ <sup>3)</sup>.

#### Phosphenylsäure $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{PO}(\text{OH})_2$ .

Diese sehr schöne Verbindung ist das Endprodukt der Zersetzung

<sup>1)</sup> Jahresb. f. 1870, 277.

<sup>2)</sup> Bekanntlich erstarrt ein Gemisch von  $\text{PCl}_3$  und Brom sofort durch einen Krystall von  $\text{PCl}_3 \text{Br}_2$ ; ein solches Erstarren wird durch die entsprechende Phenylverbindung nicht bewirkt.

<sup>3)</sup> In meiner ersten Mittheilung sprach ich die Vermuthung aus, dass die weisse, feste Substanz, welche sich aus Phosphenylchlorid an der Luft, bildet Phosphenyloxychlorid sei; dieselbe besteht aber aus einem Gemenge von Phenylphosphoriger und Phenylphosphorsäure.

aller beschriebenen Derivate des Phosphenylchlorids durch Wasser. Fügt man zu Phosphenyltetrachlorid nicht zuviel Wasser, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Brei von Krystallen dieser Säure. Sie ist einigemal aus Wasser umkrystallisirt völlig rein und bildet dann perlmutter- bis glasglänzende schneeweisse Blättchen, welche mit dem Gypsspaltungstückchen viel Aehnlichkeit haben. Sie schmilzt bei  $158^{\circ}$  zu einer farblosen Flüssigkeit; höher erhitzt zersetzt sie sich unter Schwärzung. In Wasser und in Alkohol löst sie sich leicht, ist aber an der Luft vollkommen beständig.

Das Silbersalz  $C_6H_5PO(OAg)_2$  bildet sich, wenn man die Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber versetzt und vorsichtig Ammoniak hinzufügt, als weisser, sehr voluminöser Niederschlag, welcher auch nach dem Trocknen noch äusserst leicht ist. Eine Silberbestimmung ergab aus 0.4106 Grm. Substanz 0.3161 Grm.  $AgCl$  entsprechend 57.92 pCt. Silber:

Gefunden.	Berechnet.
Ag 57.92	57.95.

Dieses Salz ist in Wasser etwas, aber sehr schwer löslich, leicht löslich dagegen in Salpetersäure und in Ammoniak.

Die Phosphenylsäure oder Benzolphosphorsäure wird sich ähnlich, wie die Benzolsulfonsäure nitriren, amidiren etc. lassen und so für sich der Ausgangspunkt einer neuen Reihe von Verbindungen sein.

Karlsruhe, d. 14. Juni 1873.

### 234. Arnold Heintz: Ueber Dampfpressfilter.

(Eingegangen am 17. Juni).

Nachstehend skizzirter Apparat bietet im Princip nichts Neues; er combinirt nur die Wirkung des Filtrirens mittelst der Luftpumpe, des Pressens und des Auslaugens durch Dämpfe, leistet in Schnelligkeit und Intensität der Auswaschung, verbunden mit grosser Concentration des Filtrates gute Dienste und eignet sich zum Ausziehen breiiger, fleischiger und ähnlicher Substanzen. Das Wesentliche ist die in leichtem Messingguss ausgeführte Extractionskapsel *A*. Ein starkes, fein gelochtes Sieb („Centrifugenblech“) liegt hohl über dem zur Mitte sich senkenden Boden und trägt die auszudämpfende Masse, welche mit dem beweglichen Stempel *s* ausgepresst wird, indem man auf den Holzknopf *k* kräftig drückt. Die Führung der Stempelstange durch *b* vertritt die Stopfbüchse. Ist der Apparat gefüllt, so wird der Deckel fest aufgeschraubt; derselbe ist mit zwei Röhren versehen. Durch das eine tritt der Dampf ein, mit welchem man auszulaugen beabsichtigt (Wasser, Alkohol, Benzol etc.); durch das andere wird