

lich ist, also nicht Abspaltung oder Addition erfolgt, als nur in einem Austausch von Atomen oder Atomgruppen gegen andere, d. h. als Substitution, auffassen, so dass die eintretenden Atome oder Atomgruppen die Beziehungen der ausgetretenen übernehmen, das entstandene Molecul also mit dem vorhandengewesenen noch eine Reihe solcher Beziehungen gemein hat. Ganz speciell aber beruht der Beweis auf unseren von Kekulé herrührenden Anschauungen über die Isomerie bei aromatischen Verbindungen. Giebt man diese zu, so scheint mir der Beweis kaum anfechtbar. Der schwächste Theil ist wohl die sub 4 aufgestellte Behauptung, namentlich weil der von mir herangezogene Satz über die Existenz zweier symmetrischer Wasserstoffpaare im Benzol aus einer Reihe von Thatsachen abgeleitet ist, die ich nicht selbst controlirt habe und die vielleicht nicht über jeden Zweifel erhaben sind.

Um diesem letzten Einwand zu begegnen, habe ich eine Untersuchung begonnen, die, wie ich denke, einen sicheren Beweis jenes Satzes liefern wird.

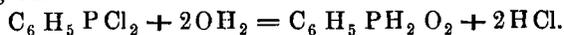
486. A. Michaelis und J. Ananoff: Ueber aromatische Phosphorverbindungen.

(Fünfte Mittheilung.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)
(Eingegangen am 8. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

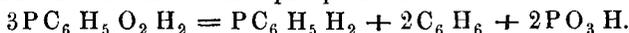
Ueber phosphenylige Säure und die Constitution der phosphorigen Säure.

Ebenso wie man aus Phosphorchlorür durch Zersetzen mit Wasser phosphorige Säure erhält, bildet sich aus dem Phosphenylchlorid das entsprechende Phenylderivat $C_6H_5PH_2O_2$. Man lässt aus einem Scheidetrichter das Phosphenylchlorid allmählig in Wasser eintropfen, erbitzt zuletzt bis zum Sieden und filtrirt von etwas ausgeschiedenem Phosphor ab. Im Filtrat scheidet sich die schwer lösliche Säure sofort ab und zwar zuerst als dünnflüssiges Oel, da sie unterhalb des Siedepunktes des Wassers schmilzt. Nach völligem Erkalten erstarrt das Oel krystallinisch, während sich gleichzeitig über demselben bei niederer Temperatur ausgeschiedene weisse Krystallblättchen ansetzen. Die Säure ist nach dem Appressen und Trocknen über Kalk sofort rein. Das Phosphenylchlorid setzt sich also mit Wasser nach der Gleichung um:

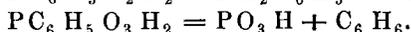
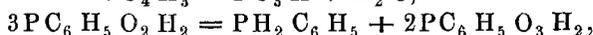


Die phosphenylige Säure, wie wir diese Verbindung entsprechend der Phosphenylsäure benannt haben, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser sehr leicht löslich. 100 Th. Wasser lösen bei

14° C. 7.23 Th. Säure, bei 100° dagegen 211.4 Th. In Alkohol ist die Säure leicht löslich. Sie schmilzt bei 70°¹⁾ und erstarrt wieder bei 66°. Stärker erhitzt, zersetzt sie sich, indem Benzol und Phenylphosphin entweichen und Metaphosphorsäure zurückbleibt:



Wahrscheinlich bildet sich hierbei zuerst Phenylphosphin und Phosphenylsäure, gerade so wie sich aus phosphoriger Säure PH_3 und Orthophosphorsäure bilden. Während letztere dann in Wasser und Metaphosphorsäure sich spaltet, zerfällt die Phosphenylsäure in Benzol und Metaphosphorsäure:



Die Zersetzung der phosphenyligen Säure beginnt bei 170°, ist aber dann nur sehr unbedeutend. Bei 250° wird sie lebhaft und es destilliren dann, wenn man die Zersetzung in einem Kölbchen im Wasserstoffströme ausführt, unter lebhaftem Schäumen Benzol und Phenylphosphin über.

Die Reactionen der phosphenyligen Säure sind der phosphorigen Säure entsprechend: mit Quecksilberchlorid erwärmt, wird sofort Calomel ausgeschieden, aus schwefliger Säure beim Kochen Schwefel reducirt und durch salpetersaures Silber ein schwarzer Niederschlag von metallischem Silber ausgeschieden. — Von grossem Interesse ist es ferner, dass die phosphenylige Säure nur einbasisch ist, während sie doch zwei Wasserstoffatome enthält. Wir haben folgende Salze dargestellt:

Phosphenyligsaures Kali $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_2\text{KH} + 2\text{H}_2\text{O}$ scheidet sich aus einer mit überschüssiger Kalilauge versetzten Lösung von phosphenyliger Säure beim Stehen über Schwefelsäure in Nadeln ab. Es ist an der Luft zerfliesslich.

Phosphenyligsaures Ammoniak $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_2\text{H}\text{NH}_4$ bildet, auf gleiche Weise dargestellt, gut ausgebildete, rhombische Tafeln. An der Luft zerfliesslich.

Phosphenyligsaures Calcium $(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_2\text{H})_2\text{Ca}$. Weisse, undeutlich in Blättern krystallisirende Masse, welche sich beim Eindampfen einer mit Kalkwasser neutralisirten Lösung von phosphenyliger Säure ausscheidet.

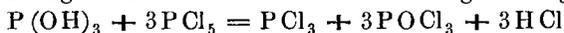
Phosphenyligsaures Baryum $(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_2\text{H})_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ wird wie das Kalksalz dargestellt. Weisse, glänzende, gut ausgebildete, rhombische Krystalle.

¹⁾ Ich mache hier darauf aufmerksam, dass der Schmelzpunkt der Phosphenylsäure nicht, wie diese Berichte VII, 1070 in Folge eines Druckfehlers angegeben, bei 18° sondern bei 158° liegt.

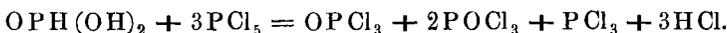
Phosphenyligsaures Blei ($C_6 H_5 P O_2 H$)₂ Pb scheidet sich in Nadeln, besonders leicht auf Zusatz von Essigsäure, beim Vermischen von essigsurem Blei mit phosphenyligsaurem Natron aus.

Phosphenyligsaures Eisen ($C_6 H_5 P O_2 H$)₃ Fe. Weisser, amorpher Niederschlag, der beim Fällen von phosphenyligsaurem Natron oder freier phosphenyliger Säure mit Eisenchlorid entsteht. Löst sich nicht in kalter, sondern nur in heisser concentrirter Salzsäure, wobei er zuerst klebrig und harzartig wird.

Bekanntlich ist man in Bezug auf die Constitution der phosphorigen Säure zweierlei Ansicht. Man betrachtet dieselbe entweder als Trihydroxylderivat des dreiwertigen Phosphors $[P(OH)_3]$, gestützt auf die Bildung der Säure aus Phosphorchlorür und Wasser, oder als Derivat der Phosphorsäure, in welcher ein Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt ist, als $PO(OH)_2 H$. Letztere Ansicht stützt sich darauf, dass die phosphorige Säure, weitaus in den meisten ihrer Salze zweibasisch ist, während erstere Formel eine Tribasicität erwarten liesse. Ebenso konnte nun die phosphenylige Säure als $P(OH)_2 C_6 H_5$ oder als $C_6 H_5 P O \cdot (OH) \cdot H$ aufgefasst werden, und es sprach wiederum die Bildung aus $PC_6 H_5 Cl_2$ und Wasser für die erstere, die Einbasicität für die letztere Formel. Durch einen einfachen Versuch liess sich aber diese Frage definitiv entscheiden, nämlich durch Einwirkung von PCl_5 auf die phosphenylige Säure. Geuther¹⁾ hatte früher auf phosphorige Säure Phosphorpentachlorid einwirken lassen und dadurch PCl_3 , $POCl_3$ und HCl erhalten. Dieser Versuch war aber nicht für die Constitution der phosphorigen Säure entscheidend. Die Einwirkung konnte nach den beiden Gleichungen erfolgen:



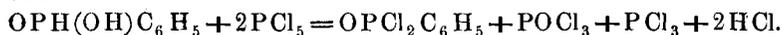
oder



War die Säure $P(OH)_3$ constituirt, so bildete sich daraus PCl_3 , war sie $OPH(OH)_2$ constituirt, so entstand dagegen $OPCl_3$, aber dann wurde aus dem Phosphorpentachlorid durch das Wasserstoffatom der phosphorigen Säure PCl_3 reducirt. Es liess sich aber nicht entscheiden, ob das gebildete Phosphorchlorür aus der phosphorigen Säure oder aus dem Superchlorid stammte. Anders verhält sich die Sache aber bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf phosphenylige Säure. Hier konnte dieselbe verlaufen nach der Gleichung:



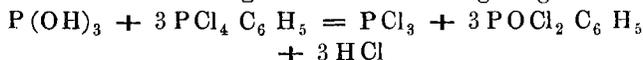
oder



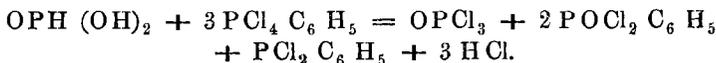
Es musste also, falls die Säure $P(OH)_2 C_6 H_5$ constituirt war, Phosphenylchlorid und Phosphoroxychlorid entstehen, während sich

¹⁾ J. pr. Chem. (2) 8, 359.

bei der Constitution $\text{OPH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ Phosphenyloxychlorid, Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür bilden mussten. 5 Gr. phosphenylyge Säure, welche in einem mit umgekehrten Liebig'schen Kühler verbundenen Kölbchen enthalten waren, wurden allmählig mit 15 Gr. PCl_5 versetzt. Die Einwirkung ist sehr heftig, so dass es gut ist, das Kölbchen mit Wassers zu kühlen. Die durch die Reaction erhaltene Flüssigkeit wurde einige Zeit am umgekehrten Kühler zum Austreiben der Salzsäure erhitzt und dann fractionirt destillirt. Schon nach wenigen Destillationen ergab sich bei 80 bis 85° siedendes Phosphorchlorür, bei 110° siedendes Phosphoroxychlorid — und zwar von jedem etwa gleich viel — und bei 240 bis 260° siedendes Phosphenyloxychlorid. Der bei 80 bis 85° siedende Antheil erwies sich durch seinen Siedepunkt, sein Verhalten gegen Wasser und die Reactionen der erhaltenen Flüssigkeit mit schwefeliger Säure und mit Quecksilberchlorid unzweideutig als Phosphorchlorür. Aus dem Phosphenyloxychlorid wurde durch Zersetzen mit Wasser die entsprechende Säure dargestellt und durch Bestimmung des Schmelzpunktes bestimmt nachgewiesen, dass sich Phosphenylsäure (Schmelzp. 158°) und nicht phosphenylyge Säure (Schmelzp. 70°) gebildet hatte. Dies Resultat ist sowohl für die phosphenylyge als für die phosphorige Säure entscheidend¹⁾. Beide Säuren enthalten nicht allen Wasserstoff an Sauerstoff gebunden, sondern ein Wasserstoffatom am Phosphor. Es liess sich dies aber für die phosphorige Säure noch bestimmter nachweisen, nicht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid sondern von Phosphenyltetrachlorid²⁾ auf diese Verbindung. Hier war je nach der Constitution die Einwirkung durch die Gleichung ausgedrückt:



oder

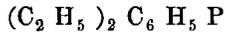


Es war also hier die Bildung von Phosphorchlorür oder von Phosphoroxychlorid entscheidend. 10 Gr. Phosphorchlorür wurden

¹⁾ Man könnte noch einwenden, dass sich Phosphoroxychlorid und Phosphenylchlorid vielleicht zu Phosphorchlorür und Phosphenyloxychlorid umsetzten. Dies ist aber directen Versuchen nach nicht der Fall.

²⁾ Ich kann hier nicht umhin zu bemerken, dass Hr. R. Biedermann mir schon vor einiger Zeit geschrieben hatte, er beabsichtige die Einwirkung von $\text{PCl}_4\text{C}_6\text{H}_5$ auf phosphorige Säure zu studiren, um möglicherweise eine Verbindung PHCl_2O (die sich von PCl_3 und PCl_3O wahrscheinlich nicht, wohl aber von $\text{PCl}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ durch Destillation hätte trennen lassen) daraus darzustellen. Da ich jetzt von der Constitution der phosphenylygen Säure aus aber nothwendig zu der der phosphorigen Säure geführt wurde, glaubte ich selbst obige Einwirkung ausführen zu dürfen. Ich bemerke jedoch ausdrücklich, dass Hr. Biedermann zuerst auf die Einwirkung von $\text{PCl}_4\text{C}_6\text{H}_5$ auf PO_2H_3 , wenn auch nicht in dem obigen Sinne, aufmerksam gemacht hat.

A. Michaelis.



erhalten haben. Die Reaction ist sehr glatt und man erhält beinahe die theoretische Menge. Das Phosphin ist eine farblose bei 216 bis 220° siedende, stark riechende Flüssigkeit von basischen Eigenschaften.

Karlsruhe, December 1874.

487. Em. Schöne: Ueber das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

G. Meissner¹⁾, Schönbein²⁾, H. Struve³⁾, Werner Schmid⁴⁾ und Fr. Goppelsroeder⁵⁾ haben die Gegenwart des Wasserstoffhyperoxyds im Regen sicher festgestellt. Struve hat es auch im Schnee nachgewiesen.

A. Houzeau⁶⁾ war dagegen nicht im Stande es aufzufinden, weder im Regen, noch im Thau, noch im Schnee.

Seit Anfang Juli dieses Jahres bis zum heutigen Tage habe ich allen bei Moskau⁷⁾ gefallenen Regen und Schnee auf Wasserstoffhyperoxyd untersucht. Unter einhundertunddreissig Proben Regenwasser fanden sich nur vier, in denen es nicht gelang Reactionen zu erhalten, jedoch ohne Zweifel nur deshalb, weil die Prüfung erst nach mehr als 12 Stunden mit ihnen angestellt werden konnte. Unter 29 Schneeproben waren jedoch 12, in denen die Gegenwart des Hyperoxyds nicht mit vollständiger Sicherheit constatirt werden konnte.

Nachdem das Vorkommen des Wasserstoffhyperoxyds in der Atmosphäre ausser Zweifel gestellt ist, ist es Aufgabe der Wissenschaft geworden, an die Untersuchung weiterer, mit dieser Thatsache in Beziehung stehender Fragen zu treten, z. B.;

1) In welchem Zustande ist das Wasserstoffhyperoxyd in der Atmosphäre vorhanden: ausschliesslich in den flüssigen und festen Niederschlägen, oder auch in Dampfform?

1) G. Meissner, Göttinger Nachrichten v. J. 1863, 264.

2) Schönbein, J. f. prakt. Chem. 106, 272; 1868.

3) H. Struve, Ztschr. f. analyt. Chem. 8, 315; 1869 und 11, 28; 1872.

4) W. Schmid, J. f. prakt. Chem. 107, 60; 1869.

5) Fr. Goppelsroeder, J. f. prakt. Chem. N. F. 4, 139 oder Ztschr. f. analyt. Chem. 10, 259; 1871.

6) A. Houzeau, Compt. rend. 66, 315; 1868 und 70, 519; 1870.

7) Der Ort, an welchem die im Text mitgetheilten Untersuchungen ausgeführt werden, ist die Peters-Akademie für Land- und Forstwirtschaft in Petrowskoje Rasumowskoje. Dieselbe liegt etwa eine Meile in nordnordwestlicher Richtung von Moskau, genauer unter 55° 49' 55" nördlicher Breite, 37° 33' 7" östlicher Länge von Greenwich und annähernd 180 Meter über dem Meeresspiegel.