

nicht gelungen war. Es wurde daher über Dreifachchlorjod, das sich in passend gestalteten Glasröhren befand, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz anhaltend Chlor geleitet, jedoch keine Aenderung im Aussehen der Verbindung dabei beobachtet. Da die Substanz fest blieb, so liess sich hier die Methode nicht anwenden, nach welcher A. Michaelis und O. Schifferdecker<sup>1)</sup> Proben zur Analyse von  $\text{SCl}_4$  unmittelbar dem mit überschüssigen Chlorgase gefüllten Apparate entnahmen; es musste vielmehr das Chlor erst durch ein indifferentes Gas, trockene Kohlensäure, verdrängt werden. Auch dabei liess sich an dem Chlorjod keinerlei Aenderung wahrnehmen. War das Chlor vollständig verdrängt worden, so gab die Analyse des gesammten Röhreninhaltes die Zusammensetzung des Trichlorides. Nur wenn die Kohlensäure nicht lange genug durchgeleitet worden, wurde ein kleiner Ueberschuss von Chlor gefunden. Diese Versuche bestätigen also die alte Erfahrung, dass trockenes Jod nicht mehr als drei Atome Chlor bindet.

Versuche zur Darstellung eines Jodacichlorids lieferten ebenfalls nur negative Ergebnisse.

Jodtrichlorid wirkt auf Jodsäure oder deren Anhydrid nicht ein, lässt sich vielmehr unverändert von denselben absublimiren. Phosphorpentachlorid wirkt dagegen heftig auf das Anhydrid der Jodsäure ein, entzieht ihm aber allen Sauerstoff, so dass  $\text{JCl}^3$  entsteht. Quecksilberoxyd wirkt in gelinder Wärme auf Jodtrichlorid langsam ein unter Bildung von Quecksilberchlorid und Jodid. Im zugeschmolzenen Rohre entsteht dabei Druck. Das aus dem geöffneten Rohre entweichende Gas wurde nicht näher untersucht. Es enthielt Chlor und ohne Zweifel wohl auch Sauerstoff, vielleicht auch etwas Unterchlorigsäureanhydrid. Von der Bildung eines Acichlorides war nichts zu bemerken.

Eine weitere Ausdehnung dieser Versuche wurde durch Hrn. Brenken's veränderte Lebensstellung verhindert.

Karlsruhe, 27. März 1875.

### 135. Peter Melikoff: Ueber die Dichte des aus Dreifachchlorjod entstehenden Dampfes.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums mitgetheilt von Lothar Meyer.)

(Eingegangen am 12. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die in vorstehender Abhandlung mitgetheilte Beobachtung, dass das Jodtrichlorid in einer Atmosphäre von Chlorgas eine ziemlich grosse Beständigkeit besitzt, liess es möglich erscheinen, dass sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, S. 994.

dasselbe auch unzersetzt verflüchtigen werde, etwa so wie nach Würtz<sup>1)</sup> das Phosphorpentachlorid sich im Dampfe des Trichlorides verflüchtigt. Die zur Lösung dieser Frage erforderliche Dampfdichtebestimmung wurde im vorigen Sommer von Hrn. Peter Melikoff aus Tiflis im hiesigen Laboratorium in folgender Weise ausgeführt.

Ein Glaskolben der gewöhnlichen zu Dampfdichtebestimmungen nach Dumas benutzten Form wurde in der Mitte des Halses etwas ausgezogen und mit einem passenden gläsernen Aufsätze versehen, aus welchem durch ein seitlich angeschmolzenes, ziemlich weites Rohr die abziehenden Dämpfe in eine geeignete Vorlage und erst aus dieser ins Freie gelangen konnten. Das obere Ende des Aufsatzes war zu gleicher Weite wie der Kolbenhals ausgezogen, so dass durch beide hindurch ein langes, enges, für die Zuleitung des Chlores bestimmtes Rohr sich bis auf den Grund des Kolbens führen liess. Diese verschiedenen Theile des Apparates wurden durch übergestreifte Gummiröhren mit einander verbunden, jedoch so, dass das Gummi nirgends der Einwirkung der durchziehenden Dämpfe ausgesetzt war.

Nachdem der Kolben mit trockener Luft gefüllt gewogen worden, wurde in denselben eine unbestimmte Menge reinen, trocknen Jodes gebracht, der Kolben mit dem Aufsätze versehen, in ein mit warmen Wasser gefülltes grosses Becherglas bis an die verengte Stelle des Halses eingesenkt und in demselben sicher befestigt. Alsdann wurde ein langsamer Strom trockenen Chlores eingeleitet und die Temperatur des Wassers allmählich auf etwas über 70° C. gesteigert, um die Bildung von festem Trichlorid zu verhindern. Nachdem der letzte Tropfen des anfangs gebildeten Monochlorides verschwunden war, wurde das Zuleitungsrohr langsam emporgezogen und der Kolben an der verengten Stelle zugeschmolzen. Während dieser Operationen blieb die Temperatur fortwährend in sehr langsamem Steigen.

Die Bestimmung ergab folgende Werthe:

Rauminhalt des Kolbens . . . . .	367 CC.
Gewicht desselben mit trockener Luft bei 24° C. und 0. <sup>m</sup> 756 Bar. . . . .	126.467 Grm.
Gewicht der in demselben enthaltenen Luft . . . . .	0.434
Gewicht des bei 77° C. und 0. <sup>m</sup> 756 Bar. zugeschmolzenen Kolbens . . . . .	129.176 Grm.
Uebergewicht desselben . . . . .	0.709
Rückständige Luft, feucht gemessen bei 18° C. und 0. <sup>m</sup> 755 Bar. . . . .	11 CC.
Gewicht derselben . . . . .	0.013 Grm.
Gewicht des im Kolben enthaltenen Chlor und Jod = 0.709 + 0.434 - 0.130 = . . . . .	1.130.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 1873, 76, 601.

Um nun das Verhältniss von Chlor und Jod im Inhalte des Kolbens zu erhalten, wurde derselbe unter destillirtem Wasser geöffnet, wobei die oben angegebenen 11 CC. Luft zurückblieben. Die entstandene Lösung wurde in einem Kolben mit Glasstöpsel zu einem Liter verdünnt. Diese Lösung färbte Schwefelkohlenstoff nicht, enthielt also mehr als 5 Atome Chlor auf 1 Atom Jod. Um letzteres Verhältniss herzustellen, was an der beginnenden Färbung des Schwefelkohlenstoffes erkannt wurde, mussten zu 100 CC. der Lösung 16 CC. einer Lösung von 1.256 Grm. Jodkalium im Liter oder 0.0201 Grm. Jodkalium zugefügt werden. Nachdem dies ermittelt worden, wurde der Gehalt an Chlor und Jod in bekannter Weise durch Titrirung mit einer Lösung von arseniger Säure ermittelt, welche  $\frac{1}{10}$  As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Liter enthielt, von welcher also 1CC. 0.1 Aequivalent Chlor in Milligrammen anzeigte. Es wurden 25.6CC. dieser Lösung bis zur Entfärbung verbraucht, entsprechend 2.56 Aequivalenten Chlor und Jod in Milligrammen. Hieraus folgt, für K = 39.04, Cl = 35.37 und J = 126.53, dass vor dem Zusatze des Jodkaliums in 100CC. der Lösung vorhanden waren in Grammen:

$$0.00256 \cdot \frac{J}{6} - 0.0201 \cdot \frac{J}{K + J} = 0.0003054 \cdot J = 0.0386 \text{ Grm. Jod,}$$

$$0.00256 \cdot \frac{5 \cdot Cl}{6} + 0.0201 \cdot \frac{Cl}{K + J} = 0.0022546 \cdot Cl = 0.0798 \text{ Grm. Chlor.}$$

Der Gesamtinhalt des Kolbens betrug darnach:

Jod . . .	0.386 Grm. oder	32.6 pCt.
Chlor . . .	0.798 „ „	67.4 „
zusammen	1.184 Grm. oder	100.0.

Das hier gefundene, absolute Gewicht von Chlor und Jod ist etwas grösser als das durch unmittelbare Wägung gefundene. Der Fehler wurde leider erst bemerkt, als es für eine Controlanalyse zu spät war. Offenbar verdient die durch einfache Wägung erhaltene Zahl den Vorzug. Berechnen wir für diese nach dem gefundenen Procentsatze die Quantität Chlor und Jod, so ergibt sich:

Jod . . .	0.369 Grm. oder	32.6 pCt.
Chlor . . .	0.761 „ „	67.4 „
zusammen	1.130 Grm. oder	100.0.

Die Lösung der Frage, ob der Dampf J Cl oder J Cl<sub>3</sub> oder beide enthalten habe, gestaltet sich sehr einfach, wenn man erwägt, dass 2J Cl denselben Raum im Dampfzustande erfüllen wie J<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub>, dass also ein Gemisch aus Einfach-Chlorjod und Chlor dasselbe Volumen einnimmt, als ob es aus Joddampf und Chlor bestände. Berechnen wir nun, welchen Raum die angegebenen Quantitäten Chlor, von der Dichte 2.45, und Joddampf, von der Dichte 8.72, bei 77° C. und 0<sup>m</sup>.756 erfüllen würden, und rechnen wir die zurückgebliebene Luft

hinzu, so haben wir, wenn  $\alpha$  den Ausdehnungscoëfficienten der Luft bezeichnet:

$$\frac{761 \cdot (1 + 77 \cdot \alpha) \cdot 0.760}{1.293 \cdot 2.45 \cdot 0.756} = 310 \text{ CC. Chlor,}$$

$$\frac{369 \cdot (1 + 77 \cdot \alpha) \cdot 0.760}{1.293 \cdot 8.72 \cdot 0.756} = 42 \text{ CC. Jod,}$$

$$\frac{11 \cdot (1 + 77 \cdot \alpha) \cdot 0.740}{(1 + 18 \cdot \alpha) \cdot 0.756} = 13 \text{ CC. Luft,}$$

	zusammen	365 CC.,
oder aber . . . . .		268 CC. Cl <sub>2</sub> ,
		84 CC. J Cl,
		13 CC. Luft,
	zusammen	365 CC.,
während der Kolben		367 CC. fasste.

Es folgt hieraus, dass der Dampf des Jodtrichlorides schon bei 77° C. und dem Drucke einer Atmosphäre auch bei Ueberschuss von Chlor vollständig zu Monochlorid und Chlor zerfällt. Es bleibt zu untersuchen, ob derselbe vielleicht bei einem Ueberschusse von Monochlorid beständiger ist.

Karlsruhe, im April 1875.

### 136. A. Michaelis: Ueber aromatische Phosphorverbindungen.

Sechste bis neunte Mittheilung.

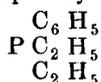
(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 12. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

#### 1) Ueber substituirte Phenylphosphine von J. Ananoff.

Nach der Darstellung des Phenylphosphins lag es nahe, Versuche anzustellen, um die Methyl- und Aethylderivate desselben zu erhalten, zumal sich diese ganz einfach und glatt aus Phosphenylchlorid und Zinkäthyl oder Zinkmethyl bilden konnten. Es ist uns in der That gelungen, auf diese Weise das Diäthyl- und Dimethylphenylphosphin darzustellen, Verbindungen, welche sich durch ihr von anderen Phosphinen theilweise sehr abweichendes Verhalten auszeichnen.

#### Diäthylphenylphosphin



Zu einem Molekül stark mit Benzol verdünnten und mit Eis abgekühlten Zinkäthyls liessen wir in einer Kohlensäureatmosphäre langsam ein Molekül ebenfalls mit Benzol verdünntes Phosphenylchlorid hinzutropfen. Die Einwirkung vollzieht sich so ganz ruhig und glatt;