

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass Phenoxydiphenylphosphin und Triphenylphosphin durchaus analoge Körper sind und sich in ihrem chemischen Verhalten zum Verwechseln gleichen, während sie sich in ihren physikalischen Eigenschaften wesentlich unterscheiden. Folgende Zusammenstellung wird dies noch deutlicher hervortreten lassen:

Derivate des			
Phenoxydiphenylphosphins		Triphenylphosphins	
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \\ \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix} \text{P}$	flüssig	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	Monokl. Krystalle Schmp. 79°
	Schmelzpunkt		Schmelzpunkt
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \\ \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix} \text{PO}$	136	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$	253.5
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \\ \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix} \text{PS}$	124	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS}$	157.5
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \\ \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix} \text{PSe}$	114	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PSe}$	183.5
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \\ \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix} \text{P} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{J} \end{matrix}$	134—136	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{J} \end{matrix}$	182.5
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \\ \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix} \text{P} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{matrix}$	232—236	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{matrix}$	287.5

419. A. Michaelis und W. La Coste: Ueber die Valenz des Phosphors.

[Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 3. August.)

Die Frage nach der Constitution des Phosphorpentachlorids, welches zwar nach der heute gebräuchlichen Auffassungsweise als Atomverbindung, PCl_5 , betrachtet wird, das aber wegen seines bei höherer Temperatur eintretenden Zerfalls in Phosphorchlorür und Chlor auch als Molekülverbindung $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$ aufgefasst worden ist, hat trotz ihrer Wichtigkeit bei Ableitung des chemischen Werthes des Phosphors und überhaupt der Elemente der Stickstoffgruppe eine endgültige Entscheidung auf experimentellem Wege noch nicht gefunden.

Würtz hat zwar nachgewiesen, dass sich Phosphorpentachlorid in einer Atmosphäre von Phosphorchlorür unzersetzt verdampfen lässt und annähernd die richtige Dampfdichte zeigt; da jedoch die Existenz von Molekülverbindungen im Gaszustand theoretisch nicht ausge-

schlossen und auch in einzelnen Fällen (z. B. bei der dampfförmigen Essigsäure) durch Versuche wahrscheinlich gemacht worden, so liess sich das Phosphorpentachlorid auch fernerhin noch als Molekülverbindung betrachten, und selbst nach Entdeckung des dem Pentachlorid analog zusammengesetzten, in Gaszustand beständigen Phosphorpentafluorids durch T. E. Thorpe, ist von den Anhängern der in zweiter Linie genannten Betrachtungsweise der Einwand erhoben worden, dass auch diese Verbindung sich als molekulare Addition, $\text{PFl}_3 \cdot \text{Fl}_3$, betrachten lasse und somit kein zwingender Grund vorliege¹⁾, dieselbe zu verlassen.

Je nachdem man die eine oder die andere der beiden Auffassungsweisen annimmt, hat man den Phosphor entweder als fünfwerthiges oder als dreiwerthiges Element zu betrachten und gelangt dann natürlich für eine Reihe von Phosphorverbindungen zu verschiedenen Constitutionsformeln; ist der Phosphor fünfwerthig, so kommt beispielsweise dem Phosphoroxychlorid die Constitution $\text{O}=\text{P} \equiv \text{Cl}_3$ zu; ist er dagegen dreiwerthig, so muss die Constitution des Körpers durch

die Formel $\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl}_2 \\ \diagdown \text{OCl} \end{array}$ ausgedrückt werden. Dieser letzteren Formel

entspricht nach T. E. Thorpe²⁾ das spezifische Volum des Phosphoroxychlorids, während sich die Bildung des Körpers aus Phosphorpentachlorid und Wasser, sowie die meisten seiner Reactionen unter Zugrundlegung der Constitutionsformel mit fünfwerthigem Phosphor leichter erklären lassen.

Eine Entscheidung zu Gunsten der Fünfwerthigkeit des Phosphors würde sich nun mit Sicherheit dann treffen lassen, wenn es möglich wäre, eine dem Phosphoroxychlorid isomere Verbindung darzustellen, bei der man ihrer Entstehung und ihrem Verhalten zufolge zu der Annahme genöthigt wäre, dass eines ihrer Chloratome durch Vermittlung von Sauerstoff an den Phosphor gebunden sei. Eine solche Verbindung ist nun allerdings nicht bekannt und wird sich auch kaum erhalten lassen, da sie voraussichtlich sehr unbeständiger Natur sein dürfte. Derivate dieser und der ihr isomeren Verbindung, in welchen die Chloratome durch eine gleiche Anzahl Phenylgruppen ersetzt sind, lassen sich dagegen ohne grosse Schwierigkeit gewinnen.

Ein Körper von der Zusammensetzung $\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, das Triphenylphosphinoxid, ist schon früher von dem einen von uns im Verein mit Gleichmann³⁾ und v. Soden⁴⁾ untersucht worden; dieses

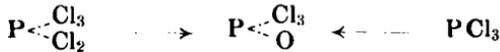
¹⁾ A. Naumann, Grundlehren der Chemie 1879, 51.

²⁾ Diese Berichte VIII, 326, 331.

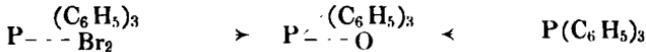
³⁾ Diese Berichte XV, 803.

⁴⁾ Ann. Chem. 229, 305.

Triphenylphosphinoxyd bildet sich beim Erwärmen seines Hydroxyds, $(C_6H_5)_3P(OH)_2$, welches seinerseits aus Triphenylphosphindibromid durch Kochen mit Wasser oder besser Natronlauge, sowie durch Oxydation von Triphenylphosphin mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure erhalten wird. Durch vollkommen analoge Prozesse wird auch das Phosphoroxychlorid aus Phosphorpentachlorid, beziehungsweise Phosphorchlorür erzeugt; wir haben somit die folgenden Beziehungen:



Phosphorpentachlorid. Phosphoroxychlorid. Phosphorchlorür.



Triphenylphosphindibromid. Triphenylphosphinoxyd. Triphenylphosphin.

Um die Molekulargröße des Triphenylphosphinoxyds im Gaszustand festzustellen, wurde seine Dampfdichte bestimmt und zwar, weil der Siedepunkt sehr hoch liegt, im luftverdünnten Raum nach dem weiter unten näher beschriebenen Verfahren. Die Bestimmungen konnten im Schwefeldampf ausgeführt werden.

1. 0.1073 g Substanz verdrängten 9.3 ccm Luft von 22.2° C. bei 745 mm Barometerstand.

2. 0.1003 g Substanz verdrängten 9.0 ccm Luft von 22.6° C. bei 745 mm Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Dichte	9.68	10.11	9.788 pCt.

Das spezifische Gewicht des festen, durch Destillation gereinigten Triphenylphosphinoxyds wurde bei 22.6° zu 1.2124 gefunden, bezogen auf Wasser von 4° C.

Nun ist in der vorhergehenden Mittheilung gezeigt worden, dass durch Einwirkung von Phenol auf Diphenylphosphorchlorür eine zweite Verbindung von der Formel $(C_6H_5)_3PO$ erhalten wird, der ihrer Bildung zufolge die Constitution $(C_6H_5)_2POC_6H_5$ zukommen muss.

Nimmt man den Phosphor dreiwertig an, resp. giebt man dem Phosphoroxychlorid die Formel $P \begin{array}{l} \swarrow Cl_2 \\ \searrow OCl \end{array}$, so müsste die genannte Verbindung identisch sein mit dem Triphenylphosphinoxyd. Diese beiden, nachgewiesenermaassen im Gaszustand beständigen Körper, welche somit die durch die Formel $C_{18}H_{15}PO$ ausgedrückte Molekulargröße besitzen, sind jedoch durchaus verschieden und zwar nicht nur hinsichtlich ihrer chemischen, sondern auch ihrer physikalischen Eigenschaften.

Das Triphenylphosphinoxyd ist ein fester, bei 153.5° schmelzender Körper, welcher gegen Brom, Sauerstoff, Schwefel, Selen, sowie gegen Benzylchlorid und Jodmethyl vollkommen indifferent ist, während das isomere Phenoxyldiphenylphosphin eine dicke, ölige Flüssigkeit bildet, die sich nicht nur mit all' den genannten Elementen leicht vereinigt, sondern auch, wie die substituirten Phosphorwasserstoffe, mit den Halogenalkylen krystallisirbare Additionsproducte liefert, mithin prägnant die Eigenschaften einer Verbindung des dreiverthigen Phosphors zeigt.

Der einzige Einwand, den man obiger Beweisführung entgegenhalten kann, dass nämlich der Sauerstoff in der zuletzt genannten Verbindung in Form von Hydroxyl vorhanden sei, dass also ein Körper von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_2PC_6H_4.OH$ vorliege, lässt sich leicht widerlegen.

Bei einem solchen Monohydroxyderivat des Triphenylphosphins liegt durchaus kein Grund vor zu der Annahme, dass der Oxyphenylrest $--C_6H_4.OH$ weniger fest mit dem Phosphoratom verbunden sei als die beiden anderen Phenylgruppen; jedenfalls würde ein solcher Rest nicht durch einfaches Kochen mit Wasser als Phenol abgespalten werden, während das in der That beim Phenoxyldiphenylphosphin ganz leicht zu bewirken ist.

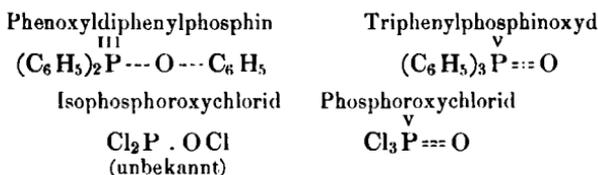
Ferner ist der durch Oxydation des Phenoxyldiphenylphosphins erhaltene Körper, $(C_6H_5)_3PO_2$, wie in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt worden ist, identisch mit dem aus Diphenylphosphinsäure erhaltenen Phenoläther, $(C_6H_5)_2PO.OC_6H_5$, während bei Annahme der Formel $(C_6H_5)_2PC_6H_4.OH$ ein hydroxylirtes Triphenylphosphinoxyd entstehen müsste.

Wir sind daher vollkommen berechtigt, in dieser Verbindung eine Phenylgruppe durch Vermittlung von Sauerstoff mit dem Phosphor verbunden anzunehmen.

Ein Oxytriphenylphosphin würde überdies die charakteristischen Eigenschaften der Phenole besitzen, sich namentlich in ätzenden Alkalien in der Kälte lösen und durch Säuren wieder ausgefällt werden, während das Phenoxyldiphenylphosphin in kalter, verdünnter Natronlauge unlöslich ist und sich beim Kochen unter Abspaltung von Phenol völlig zersetzt.

Somit kann man die Constitution dieses Körpers nur durch diejenige Formel ausdrücken, in welcher es als Derivat des bis jetzt unbekanntem isomeren Phosphoroxychlorids erscheint. Dann aber vermögen wir uns von der Constitution des isomeren Triphenylphosphinoxyds, das sich seiner Entstehung und seinem Verhalten nach ebenfalls nicht als Hydroxyderivat des Triphenylphosphins betrachten lässt, nur dann Rechenschaft zu geben, wenn wir es gerade wie das Phos-

phoroxchlorid als Verbindung des fünfwerthigen Phosphors betrachten. Wir haben somit die folgenden Beziehungen:



Betrachten wir nun den chemischen Werth als eine Eigenschaft der ihrer Natur nach unveränderlichen Atome, so müssen wir den Phosphor und entsprechend auch die übrigen Elemente der Stickstoffgruppe als constant fünfwerthig annehmen und alle dem Phosphorwasserstoff, Phosphorchlorür u. s. w. entsprechenden Phosphorverbindungen sowie die analog zusammengesetzten Verbindungen der dem Phosphor nahestehenden Elemente als ungesättigt betrachten. Diese letztere Auffassungsweise findet im Verhalten des Phenoxydiphenylphosphins und des Diphenylphosphorchlorürs, welche ja auch den ungesättigten Phosphorverbindungen zugerechnet werden müssen, eine weitere Stütze, da sich dieselben nicht nur mit Selen, Schwefel, Sauerstoff, Brom u. s. w., sondern auch mit den Halogenalkylen direct zu vereinigen vermögen.

Aachen. den 31. Juli 1885.

420. W. La Coste: Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte hoch siedender Substanzen im luftverdünnten Raum.

(Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)
(Eingegangen am 3. August.)

Bei der Bestimmung der Dampfdichte sehr hoch siedender Substanzen kommt ausser dem Verfahren von Dumas, welches jedoch bei höherer Temperatur viel weniger scharfe Zahlen giebt als bei niedriger, und dem nur in beschränktem Maasse anwendbaren Metallverdrängungsverfahren eigentlich nur das Luftverdrängungsverfahren von V. Meyer in Betracht, welches jedoch bei Substanzen, die nicht vollständig ohne Zersetzung siedend, oft ziemlich bedeutend von der Theorie abweichende Werthe liefert. Noch weniger genau sind in diesem Fall die nach den beiden anderen Methoden erhaltenen Resultate, wenn man nicht von der von Habermann angegebenen Modi-