

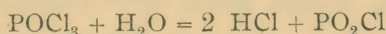
ρεϊ, ὅτι οἱ Βυζαντινοὶ ἀντελαμβάνοντο περιορισμένον ἐν μέρει τὸ αὐτοκέφαλον τοῦ Ἀρχιεπισκόπου Κύπρου κατὰ τὸν 1. αἰῶνα. Εὐλόγως δὲ θὰ ἠδύνατο νὰ στηριχθῆ ἐπὶ τῆς οὕτω περιγραφείσης ἐξελίξεως ἢ ἀποψις, ὅτι ἂν ἡ Κύπρος ἐπανήρχετο εἰς τοὺς κόλπους τῆς μητρὸς Ἑλλάδος, θὰ ἦτο δυνατόν νὰ γίνῃ Ἑκκλησιαστικὴ ἀφομοίωσις (ἧς δέον νὰ προηγηθῆ ἢ τῆς Κρήτης) καὶ νὰ ἐξευρεθῆ τρόπος τυπικῆς διατηρήσεως τοῦ αὐτοκεφάλου καὶ τῶν μετ' αὐτοῦ συνδεομένων ἐθίμων, ἄνευ βλάβης τῆς ἐπιβαλλομένης Ἑκκλησιαστικῆς ἐνότητος τῆς Ἑλλάδος.

ΧΗΜΕΙΑ.— Περὶ τοῦ διχλωροφωσφορικοῦ ὀξέος, $\text{H}[\text{PO}_2\text{Cl}_2]$ — ὑπὸ *Κωνσταντίνου Ι. Ἀσκήτοπούλου*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.

Ἡ ὑδρόλυσις τοῦ φωσφοροξυγλωριδίου, POCl_3 , πρὸς ὀρθοφωσφορικὸν καὶ ὑδρογλωρικὸν ὄξύ, παρατηρήθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Wurtz τῷ 1857 καὶ ἀπεδόθη ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:



Τὸ πρόβλημα τῆς ἀναζητήσεως ἐνδιαμέσων προϊόντων κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν ταύτην ἀψησόλησε βραδύτερον τὸν A. Besson¹, ὁ ὁποῖος διὰ τῆς ἐπὶ πολλὰς ἡμέρας διοχετεύσεως ρεύματος ὑγροῦ ἀέρος διὰ μέσου ποσότητος φωσφοροξυγλωριδίου ἢ, εἰς καλύτεραν ἀπόδοσιν, διὰ θερμάνσεως τοῦ γλωριδίου μεθ' ὕδατος ἐπὶ τοῦ ἀτμολούτρου κατ' ἀρχάς, εἶτα δὲ ἐν κλειστῷ σωλῆνι εἰς τοὺς 100°, ἀπεμόνωσεν εἰς μικρὰ ποσὰ ἐκ τοῦ προϊόντος τῆς ἀντιδράσεως τὰ γλωρίδια τοῦ πυροφωσφορικοῦ καὶ μεταφωσφορικοῦ ὀξέος, $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ καὶ PO_2Cl . Τὸν σχηματισμὸν τῶν ἐνώσεων αὐτῶν παρέστησε διὰ τῶν ἐξισώσεων:

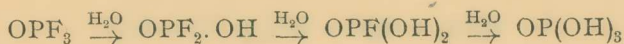


Εἶναι προφανές ὅτι τὰ γλωρίδια τῶν ὀξέων αὐτῶν τοῦ φωσφόρου παράγονται οὐχὶ κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν, ἀλλὰ διὰ τῆς ἐπιδράσεως τῆς περισεείας τοῦ φωσφοροξυγλωριδίου ἐπὶ τοῦ ἐκ τῆς ὑδρολύσεως προερχομένου φωσφορικοῦ ὀξέος. Πράγματι δὲ αἱ ἐνώσεις αὗται παρασκευάζονται εἰς καθαρὰν κατάστασιν διὰ τῆς ὑπὸ καταλλήλους συνθήκας ἀντιδράσεως μεταξὺ φωσφοροξυγλωριδίου καὶ τοῦ ἀνυδρίτου τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος.

Ἡ ὑδρόλυσις τῆς ἀντιστοίχου ἐνώσεως μετὰ φθορίου, τοῦ φωσφοροξυφθο-

¹) A. Besson, C. R. de l'Acad. d. sc. **124** (1897), 1029.

ριδίου, POF_3 , έμελετήθη εις σειρὰν έργασιών υπό τοῦ W. Lange¹. Κατὰ τὴν διοχέτευσιν τῆς ἀερίου ταύτης ένώσεως εις ψυχρὸν ὕδωρ λαμβάνει χώραν βαθμιαία ἀντικατάστασις τῶν ἀτόμων τοῦ φθορίου υπό ὕδροξυλίων, σχηματιζομένων ένδιαμέσως τῶν ὀξέων διφθοριοφωσφορικοῦ, $\text{H}[\text{PO}_2\text{F}_2]$, καὶ μονοφθοριοφωσφορικοῦ, $\text{H}_2[\text{PO}_3\text{F}]$, κατὰ τὸ σχῆμα :



Τὰ ὀξέα ταῦτα, ὡς καὶ τὰ ἄλατα αὐτῶν, ἀποδεικνύονται ὡς ἀρκούντως σταθεραὶ ένώσεις. Ἐξ αὐτῶν τὸ διφθοριοφωσφορικὸν ὀξὺ λαμβάνεται σχεδὸν ποσοτικῶς κατὰ τὴν διοχέτευσιν τοῦ ἀερίου φθοριδίου εις ἀραιὸν διάλυμα καυστικοῦ ἀλκαλίου, καθ' ὅσον διὰ τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ ἄλατος ἀναστέλλεται ἡ περαιτέρω ὕδρόλυσις. Τὰ μετὰ καλίου, καισίου καὶ ἄμμωνίου ἄλατα αὐτοῦ δὲν ἄλλοιοῦνται ἐν τῷ ἀτμοσφαιρικῷ ἀερί, μόνον δὲ διὰ ζέσεως τῶν διαλυμάτων αὐτῶν μετ' ἀραιοῦ καυστικοῦ ἀλκαλίου ἐπὶ μίαν τοῦλάχιστον ὥραν προωθεῖται ἡ ὕδρόλυσις πρὸς τὴν δευτέραν βαθμίδα, πρὸς τὰ ἄλατα τοῦ μονοφθοριοφωσφορικοῦ ὀξέος. Πρὸς πλήρη ἀντικατάστασιν τῶν ἀτόμων τοῦ φθορίου υπό ὕδροξυλίων ἀπαιτεῖται πολὺ ὡρος ζέσις τῶν διαλυμάτων τῶν ἁλάτων τοῦ τελευταίου αὐτοῦ ὀξέος. Ἀναλόγως ἐκ τοῦ φωσφοροσουλφοτριφθοριδίου, PSF_3 , παράγεται κατὰ τὴν ὕδρόλυσιν, ὡς ένδιάμεσον προϊόν, τὸ θειοδιφθοριοφωσφορικὸν ὀξὺ, $\text{H}[\text{PSF}_2\text{O}]$ ².

Ἐκ τῶν ένώσεων αὐτῶν τὸ μὲν διφθοριοφωσφορικὸν ὀξὺ προσομοιάζει ὡς πρὸς τὰς χημικὰς καὶ κρυσταλλογραφικὰς ιδιότητες πρὸς τὰ ἀντιστοίχου δομῆς ὀξέα ὑπερχλωρικόν, $\text{H}[\text{ClO}_4]$, τετραφθοριοβορικό, $\text{H}[\text{BF}_4]$, καὶ φθοριοσουλφονικό, $\text{H}[\text{SO}_3\text{F}]$, δίδον μετὰ νιτρονίου, βρυνκίνης, στρυχνίνης, κοκαΐνης, μορφίνης κτλ. δυσδιάλυτα ἄλατα, κρυσταλλούμενα ἐν πολλοῖς εις τὸ αὐτὸ σύστημα, ἐνῶ τὸ διβασικὸν μονοφθοριοφωσφορικὸν ὀξὺ δεικνύει ἀναλογίας πρὸς τὸ θεικὸν ὀξὺ, παρέχον μετὰ τῶν ἁλάτων τοῦ ἀργύρου καὶ τῆς βενζιδίνης δυσδιάλυτα ἄλατα. Αἱ κοιναὶ αὐταὶ ιδιότητες ὀφείλονται εις τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν μοριακῆς συντάξεως τῶν κεντρικῶν ἀτόμων τῶν συμπλόκων καὶ εις τὴν αὐτὴν περίπου διάμετρον τῶν ὑποκαταστατῶν.

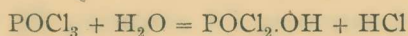
Ἐρειδόμενοι ἐπὶ τῶν έργασιῶν τοῦ Lange, οἱ Meerwein καὶ Bodendorf³ κατέστησαν πιθανὸν τὸν ένδιάμεσον σχηματισμὸν τοῦ διχλωροφωσφορικοῦ ὀξέος, $\text{H}[\text{PO}_2\text{Cl}_2]$, κατὰ τὴν ὕδρόλυσιν τοῦ φωσφοροξυχλωριδίου. Συμφώνως πρὸς τὴν

¹) W. Lange, B. 60 (1927), 962, B. 62 (1929), 786, B. 62 (1929), 793.

²) K. Askitopoulos, Inaugural - Dissertation, Berlin 1936.

³) Meerwein und Bodendorf, B. 62 (1929), 1952.

γενομένην ἀνακοίνωσιν, ἐὰν ἐξυγισμένη ποσότης τοῦ χλωριδίου προστεθῆ εἰς ὕδωρ O° , ἀνακινήθῃ τὸ μῖγμα μέχρι διαλύσεως καὶ ὀγκομετρηθῆ τὸ ὑγρὸν διὰ $\frac{1}{2}$ κανονικοῦ διαλύματος ὑδροξειδίου τοῦ βαρίου ἢ καυστικοῦ νατρίου μὲ θυμολοφθαλεΐνην ὡς δείκτην, ἀπαιτοῦνται πρὸς ἐξουδετέρωσιν τῶν κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν παραγομένων ὀξέων σχεδὸν ἀκριβῶς 2 ἰσοδύναμα, κατὰ τὴν ἐξίσωσιν :



Ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ ὀλίγον κατ' ὀλίγον περαιτέρω, μέχρις οὗ ἐν θερμῷ καταναλωθῆ ἐκ τοῦ ἀλκαλίου ποσότης ἀντιστοιχοῦσα πρὸς 5 ἰσοδύναμα, προδίδουσα τὴν πλήρη ὑδρόλυσιν τῆς ἀρχικῆς οὐσίας πρὸς ὀρθοφωσφορικὸν καὶ ὑδροχλωρικὸν ὄξύ. Ἐκ τοῦ πειράματος τούτου καὶ ἐκ τῆς παρατηρήσεως ὅτι ἡ κατακρήμνισις τῶν τριῶν ἀτόμων τοῦ χλωρίου ὑπὸ διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου μόνον ἐν θερμῷ διενεργεῖται ποσοτικῶς, συνεπέραναν οἱ ἐν λόγῳ ἐρευνῆται ὅτι ἡ ὑδρόλυσις τοῦ διχλωροφωσφορικοῦ ὀξέος βραδύτατα μόνον χωρεῖ. Παρὰ τὰς καταβληθείσας προσπαθείας δὲν καταρθώθη νὰ παρασκευασθοῦν ἄλατα τοῦ ὀξέος τούτου.

Βραδύτερον οἱ K. Glen, Nitsche καὶ Schubert¹⁾, ἐρευνῶντες τὸν τρόπον τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ δακτυλίου τῆς ἀκριδόνης παρουσίᾳ φωσφοροξυχλωριδίου, ἀπεμόνωσαν ἐνώσεις διὰ προσθήκης τοῦ χλωριδίου εἰς τὸ μόριον τῆς ἀκριδόνης καὶ τῶν N-ἀλκυλιωμένων παραγῶγων αὐτῆς, ἀπέδωκαν δὲ εἰς ταύτας τὴν σύνταξιν ἀλάτων τοῦ διχλωροφωσφορικοῦ ὀξέος. Κατὰ τὴν διατυπωθεῖσαν ὑπόθεσιν, ἐπέρχεται κατὰ τὴν χωροῦσαν ἀντίδρασιν ἐναλλαγὴ τῶν θέσεων τοῦ ὀξυγόνου τῆς ἀκριδόνης καὶ ἐνὸς ἀτόμου χλωρίου τοῦ φωσφοροξυχλωριδίου, οὕτω δὲ ἡ ἐνωσις $C_{13}H_9ON \cdot POCl_3$ ἀπεδόθη ὡς διχλωροφωσφορικὸν 9-χλωρακριδίνιον, $[C_{13}H_9NCl][PO_2Cl_2]$.

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἀνωτέρω δεδομένων, καὶ συγκεκριμένως α) τῆς χημικῆς συμπεριφορᾶς τῶν ὀξέων τοῦ γενικοῦ τύπου $H[XA_n]$ ἢ $H[XA_nB_{4-n}]$ —ἐνθα X τὸ κεντρικὸν ἄτομον τοῦ συμπλόκου καὶ $n = 0, 1, 2, 3$ ἢ 4—καὶ β) τῶν συμπερασμάτων ἐκ τοῦ πειράματος τῶν Meerwein καὶ Bodendorf, δύνανται θεωρητικῶς κατὰ μεγάλην προσέγγισιν νὰ προβλεφθοῦν αἱ ιδιότητες τοῦ διχλωροφωσφορικοῦ ὀξέος, ἰδίᾳ ὡς πρὸς τὸν σχηματισμὸν ἀλάτων καὶ τὴν σταθερότητα αὐτῶν. Αἱ θεωρητικαὶ προβλέψεις δύνανται νὰ συνοψισθοῦν εἰς τὰ ἑξῆς σημεῖα:

1) Ἐφ' ὅσον τίθεται ὅτι ἡ ὑδρόλυσις τοῦ φωσφοροξυχλωριδίου ἐν ψυχρῷ βραδύτατα μόνον χωρεῖ, θὰ εἶναι ἐφικτὴ ἢ ὑπὸ καταλλήλους πειραματικᾶς συν-

¹⁾ K. Glen, Nitsche und Schubert, B. 72 (1939), 1093.

θήκας ἀναστολή τῆς ὑδρολύσεως κατὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν ἐνδιαμέσως παραγομένων ὀξέων — ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ POF_3 καὶ PSF_3 — καὶ ἡ ἀπομόνωσις τῶν ἀλάτων αὐτῶν μετὰ τῶν ἀλκαλίων ἢ ἔστω μετὰ τῶν ὀργανικῶν βάσεων, κατ' ἐξοχὴν δὲ μετὰ τοῦ νιτρονίου, τὸ ὁποῖον εἰς ἀπάσας τὰς περιπτώσεις ἀπεδείχθη ὡς τὸ μᾶλλον σταθερὸν καὶ δυσδιάλυτον ἄλας. Κατὰ τὴν μελέτην τῆς καμπύλης τῆς ὑδρολύσεως συναρτήσῃ τοῦ χρόνου θὰ πρέπη νὰ ἐμφανίζονται χαρακτηριστικαὶ παρεκκλίσεις τῆς πορείας αὐτῆς εἰς τὰ σημεῖα τὰ ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὸν σχηματισμὸν τῶν δύο βαθμίδων τῆς ὑδρολύσεως.

2) Εἰς ἣν περίπτωσιν ἡ ταχύτης τῆς ὑδρολύσεως εἶναι μεγαλύτερα, ὅποτε καὶ τὰ ἐνδιαμέσως παραγομένα ὀξέα θὰ εἶναι ἀσταθέστερα τῶν ἀντιστοίχων φθοριοφωσφορικῶν ὀξέων, θὰ καθίσταται ἐξ ἴσου δυνατὴ ἡ ὑπὸ καταλλήλους πειραματικὰς συνθήκας εἰς μικρὰν ἢ μεγαλύτεραν ἀπόδοσιν παρασκευῆ ἀλάτων αὐτῶν μετὰ τῶν μεγάλου μοριακοῦ βάρους ὀργανικῶν βάσεων. Καὶ ὡς πρὸς μὲν τὸ διχλωροφωσφορικὸν ὀξὺ ὡς τὸ προσφορύτερον ἀντιδραστήριον ἐνδείκνυται διαλυτὸν τι ἄλας τοῦ νιτρονίου, ἐνῶ διὰ τὸ μονοχλωροφωσφορικὸν ὀξὺ ἄλας τι τῆς βενζιδίνης, δεδομένου ὅτι ἡ χρησιμοποίησις τοῦ νιτρικοῦ ἀργύρου προσκόπτει εἰς τὴν ὑπαρξιν τόσον ἐντὸς τοῦ διαλύματος, καὶ δὴ εἰς σημαντικὴν ποσότητα, ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, ὅσον καὶ ἀτόμων χλωρίου ἐν τῷ μορίῳ τοῦ ἐξεταζομένου ὀξέος, μετὰ τῶν ὁποίων θὰ ἀντιδρῶν τὰ ἰόντα τοῦ ἀργύρου ὑπὸ διάσπασιν τοῦ συμπλόκου.

3) Τὸ διχλωροφωσφορικὸν ὀξὺ καὶ τὰ ἄλατα αὐτοῦ θὰ ὑστεροῦν κατὰ πολὺ εἰς σταθερότητα τῶν ἀντιστοίχων μετὰ φθορίου ἐνώσεων, λόγῳ τῆς μεγαλύτερας διαμέτρου τοῦ ἰόντος τοῦ χλωρίου ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν διάμετρον τῶν ἰόντων τοῦ φθορίου καὶ τοῦ ὀξυγόνου. Αἱ τιμαὶ τῶν ἀκτίνων τῶν ἰόντων εἶναι αἱ ἀκόλουθοι:

$$\begin{array}{ll} \text{P}^{5+} : r = 0.34 \text{ \AA}^1 & \text{O}^{2-} : r = 1.32 \text{ \AA}^2 \\ \text{F}^- : r = 1.33 \text{ \AA}^2 & \text{Cl}^- : r = 1.81 \text{ \AA}^1 \end{array}$$

Ὡς γνωστὸν, οἱ κύριοι παράγοντες οἱ καθορίζοντες τὴν σταθερότητα τῶν συμπλόκων εἶναι ἡ διάμετρος καὶ τὸ φορτίον τοῦ κεντρικοῦ ἀτόμου καὶ τῶν ὑποκαταστατῶν. Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν, τιθεμένων πρὸς σύγκρισιν τῶν ἰόντων $[\text{PO}_2\text{F}_2]'$ καὶ $[\text{PO}_2\text{Cl}_2]'$, προκύπτει ὅτι, ἐνῶ ἡ διάμετρος τοῦ κεντρικοῦ ἰόντος τοῦ φωσφόρου παραμένει ἡ αὐτή, αὐξάνεται εἰς τὸ ἰὸν τοῦ διχλωροφωσφορικοῦ ὀξέος ὁ ὄγκος δύο ἐκ τῶν ὑποκαταστατῶν, μὲ ἀποτέλεσμα τὴν αὔξησιν τοῦ ὅλου ὄγκου τοῦ συμπλόκου καὶ τὴν ἐκ τούτου ἐλάττωσιν τῆς πολωτικῆς ἐνεργείας

1) V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, VII, Oslo 1926.

2) J. A. Wasastjerna, *Comm. phys. math.* 1, 38, 22 (1923).

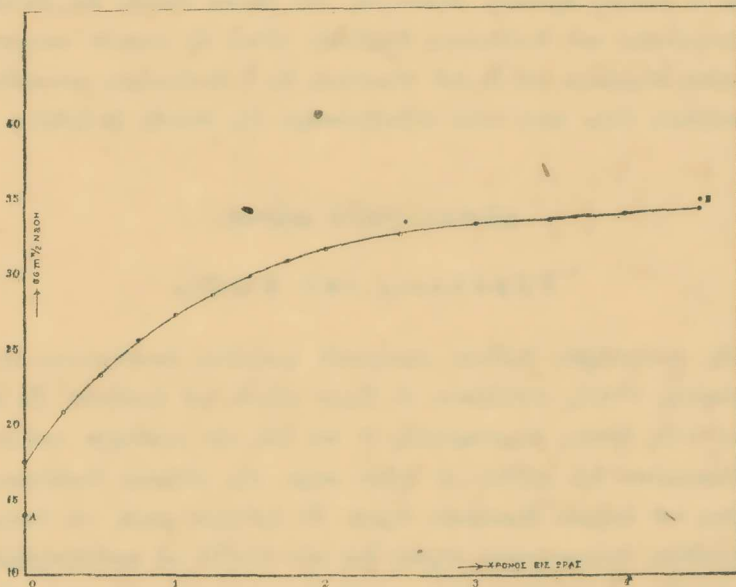
τοῦ κεντρικοῦ ἰόντος ἐπὶ τῶν ὑποκαταστατῶν. Ἡ ἐλάττωσις ὅμως τῆς πολωτικῆς ταύτης ἐνεργείας προκαλεῖ χαλάρωσιν τοῦ συνδέσμου τῶν ἰόντων ἐν τῷ συμπλόκῳ, ἐκδηλουμένην εἰς τὴν μείωσιν τῆς σταθερότητος αὐτοῦ καὶ τὴν τάσιν αὐτοῦ πρὸς διάσπασιν δι' ὑδρολύσεως. Ἐὰν παρίδῃ τις τὴν σημαντικὴν ἄλλως τε ἐκ τῆς πολώσεως παραμόρφωσιν τῶν ἰόντων καὶ δεχθῆ ταῦτα κατὰ προσέγγισιν ὡς σταθεροῦ ὄγκου σφαίρας, ὑπολογίζεται ὁ μεταξὺ τεσσάρων σφαιρῶν ἐφαπτομένων ἀλλήλων, ἀκτίνων 1,32 καὶ 1,33 Å, παραμένον ἐλεύθερος χῶρος ὡς ἐξαρκῶν διὰ τὴν περιλάβη πέμπτην σφαῖραν, ἀκτίνος 0,3 Å, τῶν διαστάσεων τουτέστι τοῦ ἰόντος τοῦ φωσφόρου. Ἡ περίπτωσις αὕτη, ἀπαντῶσα εἰς τὸ σύμπλοκον $[\text{PO}_2\text{F}_2]'$, ἀντιπροσωπεύει σταθερωτάτην διάταξιν κεντρικοῦ ἀτόμου - ὑποκαταστατῶν ἐν τῷ συμπλόκῳ. Κατὰ τὴν ἀντικατάστασιν ὅμως δύο σφαιρῶν ἀκτίνος 1,33 δι' ἑτέρων ἀκτίνος 1,81 Å, ὁ μεταξὺ αὐτῶν ἐλεύθερος χῶρος αὐξάνεται ἄνω τῶν 15 %, χαλαρουμένου οὕτω τοῦ δεσμοῦ ἐν τῷ συμπλόκῳ καὶ συνεπῶς ἐλαττουμένης τῆς σταθερότητος τοῦ νέου ἰόντος $[\text{PO}_2\text{Cl}_2]$.

Ἐν τῇ πράξει ἡ ἐπίδρασις τοῦ ὕδατος ἐπὶ τοῦ φωσφοροξυγλωριδίου εἰς συνήθη θερμοκρασίαν βαίνει κατ' ἀρχὰς βραδέως, ὀλίγον ὅμως κατ' ὀλίγον ἐπιταχύνεται κατὰ πολὺν λόγῳ τῆς κατ' αὐτὴν αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας, λαμβάνουσα ζωηρότατον χαρακτήρα. Κατὰ τὴν προσθήκην μικρᾶς ποσότητος τοῦ γλωριδίου εἰς περίσσειαν ὕδατος 0°, συγκεντροῦται τοῦτο εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου ὡς ἐλαιώδης στιβάς, διαλύεται δὲ ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν βραδύτατα, ἀπαιτουμένων συνήθως 15 ἕως 20' πρὸς διάλυσιν ἡμίσεος γραμμαρίου εἰς τὸ 70πλάσιον περίπου ποσὸν ὕδατος.

Ἐκ τῆς πορείας τῆς καμπύλης τῆς ὑδρολύσεως συναρτήσῃ τοῦ χρόνου εἰς τὴν θερμοκρασίαν 0° (Σχ. 1) καταφαίνεται α) ὅτι ἡ ὑδρολύσις δὲν ἀνακόπτεται εἰς τὰ σημεῖα τῆς παραγωγῆς τῶν ἐνδιαμέσων βαθμίδων, ἀλλὰ χωρεῖ κανονικῶς καὶ β) ὅτι αὕτη λαμβάνει χώραν ταχύτερον παρ' ὅσον ἐκ τοῦ πειράματος τῶν Meerwein καὶ Bodendorf συμπεραίνεται. Ἦδη μετὰ τὴν πλήρη διάλυσιν τοῦ φωσφοροξυγλωριδίου, ποσότης 11 - 12,5 % τοῦ ἀναμενομένου διγλωροφωσφορικοῦ ὀξέος ἔχει ὑδρολυθῆ, μετὰ τὴν α' ὥραν 78 % καὶ τὴν β' ὥραν 90,5 % τῆς ἀρχικῆς οὐσίας εὐρίσκονται ὑπὸ τὴν μορφήν τῶν τελικῶν προϊόντων, τοῦ φωσφορικοῦ καὶ ὑδρογλωρικοῦ ὀξέος.

Τὰ μετ' ἀλκαλίων καὶ γαιαλκαλίων ἄλατα τοῦ διγλωροφωσφορικοῦ ὀξέος, σημαντικῶς διαλυτὰ εἰς τὸ ὕδωρ, δὲν καθυστεροῦν τὴν ἀπομονωθῆναι, καθ' ὅσον ἐν τῷ διαλύματι αὐτῶν ἡ ὑδρολύσις τοῦ συμπλόκου ἀνιόντος βαίνει περαιτέρω οὕτως, ὥστε ἀντ' αὐτῶν λαμβάνονται τὰ ἀντίστοιχα φωσφορικά ἄλατα. Οὐχ ἦττον

παρεσκευάσθησαν δι' ἀναμίξεως τοῦ προϊόντος τῆς ὑδρολύσεως τοῦ POCl_3 μετὰ τῶν διαλυμάτων ἁλάτων ὀργανικῶν βάσεων τὰ μετὰ νιτρονίου, βρυνκίνης, στρυχνίνης ἅλατα, περαιτέρω δὲ τὸ μετὰ τοῦ συμπλόκου κατιόντος $[\text{Cuen}_2]$ καὶ τὸ μετὰ τοῦ κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου. Ἐξ αὐτῶν δυσδιαλυτότερον καὶ σταθερώτερον ἀπεδείχθη τὸ μετὰ νιτρονίου ἅλας, δυνάμενον ἐπὶ μακρότερον σχετικῶς χρονικὸν διάστημα νὰ διατηρηθῆ ἀναλλοίωτον, ἐνῶ τὰ λοιπὰ ἅλατα ἀπορροφοῦν ὑγρασίαν ἐκ τοῦ περιβάλλοντος, μετατρέπομενα ὀλίγον κατ' ὀλίγον εἰς πτωχότερα εἰς γλώ-



Σχῆμα 1.

ριον προϊόντα, μίγματα, προδήλως, διχλωροφωσφορικῶν καὶ ὀρθοφωσφορικῶν ἁλάτων. Κατὰ τὴν διάλυσιν τῶν ἁλάτων τοῦ διχλωροφωσφορικοῦ ὀξέος εἰς τὸ ὕδωρ ἐμφανίζεται ἀμέσως ὀξινὸς ἀντίδρασις, ὀφειλομένη εἰς τὴν προϊούσαν ὑδρόλυσιν τοῦ ἀνιόντος, ὡς ἐκ τούτου δὲ οὐδὲν τῶν ἁλάτων τοῦ ὀξέος τούτου εἶναι δεκτικὸν καθαρισμοῦ δι' ἀνακρυσταλλώσεως. Ἡ διάλυσις ἐπιταχύνεται κατὰ πολὺ τῇ βαθμιαίᾳ προσθήκῃ ἀλκαλίου, καταναλισκομένης ἐξ αὐτοῦ πρὸς ἐξουδετέρωσιν τῶν παραγομένων ὀξέων ποσότητος ἀντιστοιχούσης πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν θεωρητικῶς ὑπολογιζομένων ἰόντων ὑδρογόνου.

Ἡ χημικὴ συμπεριφορὰ κατὰ ταῦτα τοῦ διχλωροφωσφορικοῦ ὀξέος καταδεικνύεται ἀνάλογος τῶν παρομοίας συντάξεως ὀξέων ὑπερχλωρικοῦ, τετραφθοροβορικοῦ, διφθοριοφωσφορικοῦ κτλ., ἡ δὲ ἀστάθεια τῶν ἁλάτων αὐτοῦ ἐπιβεβαιοῖ τὰς γενομένας θεωρητικὰς προβλέψεις, βασισθείσας ἐπὶ τῶν ἐνεργητικῶν καὶ χω-

ρητικῶν σχέσεων μεταξύ κεντρικοῦ ατόμου καὶ ὑποκαταστατῶν ἐντὸς τοῦ συμπλόκου $[\text{PO}_2\text{Cl}_2]'$.

Ἡ πιστοποίησις τῆς κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν τοῦ φωσφοροξυχλωριδίου παραγωγῆς καὶ τοῦ μονοχλωροφωσφορικοῦ ὀξέος διὰ τῆς ἀπομονώσεως τοῦ μετὰ βενζιδίνης ἄλατος αὐτοῦ δὲν κατέστη δυνατή, παρ' ὅλας τὰς πρὸς τὴν κατεύθυνσιν ταύτην καὶ ὑπὸ διαφόρους πειραματικὰς συνθήκας καταβληθείσας προσπάθειας. Προφανῶς ἡ μεγάλη σχετικῶς διαλυτότης τοῦ ἄλατος τούτου δὲν ἐπιτρέπει τὴν ἄνευ συμπυκνώσεως τοῦ διαλύματος ἀποβολὴν αὐτοῦ εἰς στερεὰν κατάστασιν. Ἡ ὑπόθεσις αὕτη ἐνισχύεται καὶ ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ ἀντίστοιχος μονοφθοριοφωσφορικὴ βενζιδίνη εἶναι κατὰ πολὺ εὐδιαλυτοτέρα τῆς θεικῆς βενζιδίνης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Ἑδρόλυσις τοῦ POCl_3

Ἐντὸς λεπτοτοίχου ὑαλίνου σφαιρικοῦ φιαλιδίου ἀπολήγοντος εἰς σωλῆνα φέρεται ποσότης POCl_3 , συντήκεται τὸ ἄκρον αὐτοῦ καὶ ζυγίζεται. Τὸ φιαλίδιον συντρίβεται ἐντὸς ὕδατος θερμοκρασίας 0° καὶ ὑπὸ τὴν σταθερὰν ταύτην θερμοκρασίαν ἀνακινεῖται διὰ ράβδου τὸ ὑγρὸν μέχρι τῆς πλήρους διαλύσεως τοῦ εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου ἐλαιώδους ὑγροῦ. Τὸ διάλυμα, χωρὶς νὰ ἀπομακρυνθῇ τοῦ θερμοστάτου, ὀγκομερεῖται ταχέως διὰ $n/2\text{-NaOH}$ μὲ φαινολοφθαλεῖνη ὡς δείκτην καὶ μέχρις ἀσθενοῦς ροδίνης χροιάς διατηρουμένης ἐπὶ $15''$ τοῦλάχιστον, καθ' ὠρισμέναι δὲ χρονικὰ διαστήματα ὀγκομερεῖται ἢ ἐκ τῆς ὑδρολύσεως εἰς τοὺς 0° παραγομένη ἐκάστοτε νέα ποσότης ὀξέων. Λαμβανομένου ὑπ' ὄψιν ὅτι τὸ ὀρθοφωσφορικὸν ὄξυ συμπεριφέρεται ἔναντι τῆς φαινολοφθαλεῖνης ὡς διβασικὸν ὄξυ, προέρχονται ἐκ τῆς ἀρχικῆς οὐσίας μετὰ τὴν πλήρη ὑδρόλυσιν 5 ἰσοδύναμα ὀξέων.

Πρὸς ἐξουδετέρωσιν 0.5330 γρμ. POCl_3 κατηναλώθησαν μετὰ τὴν πλήρη διάλυσιν, συντελεσθεῖσαν ἐντὸς $20'$, 17.33 κ. ἔ. $n/2\text{-NaOH}$ (θεωρητικῶς 13.89), τῆς ὀγκομετρήσεως περατουμένης μετὰ τὴν προσθήκην 34.25 κ. ἔ. ἀλκαλίου (θεωρητικῶς 34.74).

Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων σειρᾶς μετρήσεων ὑπολογίζεται ὅτι μετὰ τὴν πλήρη διάλυσιν τοῦ POCl_3 ποσότης ἐξ αὐτοῦ 11–12.5% ἔχει ἤδη ὑδρολυθῆ μέχρι τῶν τελικῶν προϊόντων, φωσφορικοῦ καὶ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος.

Διχλωροφωσφορικόν νιτρόνιον, $C_{20}H_{16}N_4.HPO_2Cl_2$

Ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως εὐρισκομένου ἐντὸς θερμοστάτου 0° , περιέχοντος περὶ τὰ 30–35 κ. ἑ. ὕδατος, φέρονται διὰ σιφωνίου 1.5–2 κ. ἑ. $POCl_3$ καὶ ἀνακινεῖται τὸ μίγμα μέχρι διαλύσεως τοῦ μεγαλυτέρου μέρους τοῦ χλωριδίου. Ἀποχύνεται εἶτα τὸ διάλυμα εἰς ἕτερον ποτήριον καὶ προστίθεται διάλυμα ὀξεικοῦ νιτρονίου, παρασκευαζόμενον διὰ διαλύσεως 1 γραμ. περίπου νιτρονίου εἰς ἀραιὸν ὀξικὸν ὀξύ, ὅποτε ἀποβάλλεται ἀμέσως τὸ δυσδιάλυτον ἄλας ὑπὸ μορφὴν ὀγκώδους ἰζήματος ἀνοικτοῦ τεφροῦ χρώματος. Δηθεῖται τὸ ἄλας δι' ὑαλίνου χωνευτηρίου μετὰ πορώδους πυθμένος, ἐκπλύνεται δι' ὀλίγου ψυχροῦ ὕδατος, ξηραίνεται κατ' ἀρχὰς ἐπὶ πορώδους πλακός, εἶτα δὲ ἐν ξηραντήρι. Ὑπὸ τὸ μικροσκοπιὸν ἐξεταζόμενον τὸ ἄλας εὐρίσκεται κρυσταλλικόν, ἀποτελούμενον ἐκ κρυσταλλικῶν πρισμμάτων ἀνοικτοῦ τεφροῦ χρώματος, σ. τ. 201° .

Τὸ οὕτω παρασκευαζόμενον διχλωροφωσφορικόν νιτρόνιον, καίτοι μὴ δυνατόν νὰ καθαρισθῇ δι' ἀνακρυσταλλώσεως, ἀποδεικνύεται χημικῶς καθαρὸν. Ἡ χημικὴ ἀνάλυσις τοῦ ἄλατος ἐπιτελεῖται διὰ προσθήκης ἐξυγισμένης ποσότητος αὐτοῦ εἰς θερμὸν ὕδωρ, ὑποβοηθήσεως τῆς διαλύσεως διὰ βαθμιαίας προσθήκης διαλύματος καυστικοῦ ἀλκαλίου μέχρις ἀρχομένης ἀποβολῆς τοῦ νιτρονίου, ὀξενίσεως μετὰ τὴν πλήρη διάλυσιν δι' ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ προσθήκης ἀραιοῦ νιτρικοῦ ὀξέος πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ νιτρονίου διὰ τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ δυσδιαλύτου νιτρικοῦ αὐτοῦ ἄλατος. Μετὰ δίδωρον ἄφρασιν τοῦ ὑγροῦ ἐντὸς πάγου, διηθεῖται τὸ ἴζημα τοῦ νιτρικοῦ νιτρονίου δι' ὑαλίνου χωνευτηρίου, ἐκπλύνεται δι' ὀλίγου ψυχροῦ ὕδατος, ξηραίνεται καὶ ζυγίζεται. Εἰς τὸ διήθημα προσδιορίζεται τὸ χλώριον κατὰ τὰ γνωστὰ ὡς $AgCl$ καὶ εἰς τὸ ἐκ τούτου διήθημα ὁ φωσφόρος δι' ἀποχωρισμοῦ αὐτοῦ ὡς φωσφορομολυβδαινικοῦ ἀμμωνίου καὶ μετατροπῆς αὐτοῦ διὰ πυρώσεως εἰς $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$.

$C_{20}H_{16}N_4.HPO_2Cl_2$, μορ. βάρος 447.1 : 0.2962 γραμ. παρέχουν 0.2457 γραμ. νιτρικοῦ νιτρονίου, 0.1861 γραμ. $AgCl$, 1.1687 γραμ. $P_2O_5 \cdot 24 MoO_3$.

Θεωρητικῶς : 69.82% νιτρόνιον, 15.86% Cl , 6.94% P .

Εὐρέθησαν : 69.03% καὶ 68.53% νιτρόνιον, 15.54% καὶ 15.60, 15.41% Cl , 6.80% καὶ 6.79, 6.82% P .

Διχλωροφωσφορικὴ βρυκίνη, $C_{23}H_{26}N_2O_4.HPO_2Cl_2$

Εἰς τὸ προϊόν τῆς διαλύσεως $POCl_3$ εἰς ψυχρὸν ὕδωρ προστίθεται διάλυμα ὀξεικῆς βρυκίνης, περιέχον 1 γραμ. περίπου τοῦ ἀλκαλοειδοῦς ἐντὸς ἀραιοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος. Ἡ παραγομένη διχλωροφωσφορικὴ βρυκίνη ὡς μᾶλλον εὐδιάλυτος τοῦ μετὰ

νιτρονίου άλατος δέν αποβάλλεται άμέσως ώς ίζημα, άλλ' όλίγον κατ' όλίγον και μετά την διά ράβδου τριβήν τών τοιχωμάτων του ύαλίνου δοχείου. Μετά την καθ-ίξησιν διηθεΐται τó ίζημα δι' ύαλίνου χωνευτηρίου, εκπλύνεται δι' όλίγου ψυχροϋ ύδατος, ξηραίνεται επί πορώδους πλακός και τίθεται τó λευκόν ξως ύποκίτρινον άλας επ' όλίγον έν ξηραντήρι.

Ή διχλωροφωσφορική βρουκίνη δέν είναι διατηρήσιμος. Τόσον κατά την έκ-θεσιν αϋτης εις τόν άέρα, όσον και κατά την ξήρασιν αϋτης επέρχεται κατά τó μάλλον ή ήττον ταχέως ύδρόλυσις του συμπλόκου άνιόντος, όποτε τó άλας λαμβάνει ύαλώδη όψιν και καθίσταται επί μάλλον και μάλλον εϋδιάλυτον εις τó ύδωρ. Ή προϊούσα ύδρόλυσις του άλατος κατά την παραμονήν αποδεικνύεται εκ της μειώσεως του κατά την ανάλυσιν προσδιοριζομένου επί τοΐς % ποσοϋ του χλωρίου, ένϋ ελάχιστα μόνον επηρεάζεται ή περιεκτικότης της οϋσίας εις φωσφόρον.

Ή χημική ανάλυσις επιτελείται διά διαλύσεως έξυγισμένης ποσότητος του άλατος εις θερμόν ύδωρ τή προσθήκη άλκαλίου μέχρις έξουδετερώσεως τών όξέων και προσθήκης περισσεΐας διαλύματος ύπερχλωρικού όξέος, μετά του όποιου τó άλκαλοειδές δίδει δυσδιάλυτον άλας. Μετά μακράν άφεσιν έντός πάγου, διηθεΐται ή ύπερχλωρική βρουκίνη δι' ύαλίνου χωνευτηρίου, εκπλύνεται δι' όλίγου ψυχροϋ ύδατος περιέχοντος ύπερχλωρικόν όξύ, ξηραίνεται και ζυγίζεται. Λαμβανομένης ύπ' όψιν της σημαντικής διά ποσοτικούς σταθμικούς προσδιορισμούς διαλυτότητος της ύπερχλωρικής βρουκίνης, ένδεικνυται ή διάλυσις της πρός έξέτασιν οϋσίας εις όσον ένεστιν όλίγον ύδωρ και ή προσεκτική έκπλυσις του ίζήματος διά μικράς ποσότητος ύδατος. Εις τó διήθημα προσδιορίζεται σταθμικώς τó χλώριον και ó φωσφόρος ώς προκειμένου περι τού διχλωροφωσφορικού νιτρονίου έξετέθη.

$C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HPO_2Cl_2$, μορ. βάρος 529.16. 0.920 γρμ. παρέχουν 0.8002 γρμ. ύπερχλωρικής βρουκίνης, 3.0355 γρμ. P_2O_5 , 24 MoO_3 , 0.7760 γρμ. παρέχουν 0.4064 γρμ. $AgCl$.

Θεωρητικώς: 74.50% βρουκίνη, 13.40% Cl , 5.86% P .

Εϋρέθησαν: 69.24% και 69.05% βρουκίνη, 12.95% και 12.32% Cl , 5.68% και 5.68, 5.57% P .

Διχλωροφωσφορική στρυχνίνη, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HPO_2Cl_2$

Τó άλας τούτο αποδεικνύεται κατά πολύ εϋδιάλυτότερον τών προηγουμένων. Κατά την ανάμειξιν του προϊόντος της διαλύσεως $POCl_3$ εις ψυχρόν ύδωρ μετά πυκνοϋ διαλύματος όξινης ή θειικής στρυχνίνης μόνον κατόπιν μακράς και ισχυράς τριβής τών τοιχωμάτων του ποτηρίου διά ράβδου έμφανίζεται τó εκ διχλω-

ροφωσφορικής στρυχνίνης ἴζημα καὶ δὴ εἰς ποσότητα ἐλάχιστην ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν θεωρητικῶς ὑπολογιζομένην. Τὸ ἄλλας διηθεῖται δι' ὑαλίνου χωνευτηρίου, ἐκπλύνεται δι' ὀλίγου ψυχροῦ ὕδατος καὶ ξηραίνεται ἐπὶ πορώδους πλακός. Ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον ἐμφανίζεται κρυσταλλικόν, ἀποτελούμενον ἐξ ἀχρόων μακρῶν πρισμαίων.

Ὡς τὸ ἀντίστοιχον μετὰ βρυκίνης ἄλλας, οὕτω καὶ ἡ διχλωροφωσφορικὴ στρυχνίνη δὲν εἶναι διατηρήσιμος. Μετὰ τὴν κατὰ τὸ δυνατὸν ἐπιμελῆ ξήρανσιν ἐπὶ τῆς πορώδους πλακός, ὑποβάλλεται ἀμέσως εἰς χημικὴν ἀνάλυσιν, ἐφαρμοζομένης τῆς αὐτῆς μεθόδου, τῆς ὑποδειχθείσης διὰ τὸ μετὰ βρυκίνης ἄλλας. Λαμβανομένου ὑπ' ὄψιν τοῦ γεγονότος ὅτι μικραὶ μόνον ποσότητες τοῦ ἄλλατος τούτου δύνανται ἐκάστοτε νὰ ἀπομονωθοῦν, τὰ ἀναπόφευκτα σφάλματα τῆς ἀναλύσεως ἐπηρεάζουν τὴν ἀκρίβειαν τῶν προσδιορισμῶν.

$C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HPO_2Cl_2$, μορ. βάρος 469.13. 0.1156 γρμ. παρέχουν 0.0637 γρμ. $AgCl$, 0.3949 γρμ. P_2O_5 . 24 MoO_3 .

Θεωρητικῶς: 15.11% Cl , 6.62% P .

Εὐρέθησαν: 13.63% Cl , 5.89% P .

Τὸ κατὰ τὴν διάλυσιν τοῦ $POCl_3$ εἰς ψυχρὸν ὕδωρ παραγόμενον διχλωροφωσφορικὸν ὄξυ δίδει μετὰ τοῦ συμπλόκου κατιόντος $[Cuen_2]$, σχηματιζομένου κατὰ τὴν ἀνάμιξιν νιτρικοῦ χαλκοῦ μετ' αἰθυλενοδιαμίνης εἰς ἀναλογίαν 1:2, ὀγκῶδες ἀνοικτοῦ κυανοῦ χρώματος ἴζημα. Πρὸ τῆς προσθήκης τοῦ ἀντιδραστηρίου συνιστᾶται ἡ ἐξουδετέρωσις τοῦ διαλύματος τῶν ὀξέων δι' ἀλκαλίου ἢ, κάλλιον, αἰθυλενοδιαμίνης πρὸς ἀποφυγὴν τῆς διασπάσεως τοῦ συμπλόκου τοῦ χαλκοῦ. Τὸ παραγόμενον σύμπλοκον ἄλλας συγκρατεῖ σημαντικὴν ποσότητα ὕδατος, τὴν ὁποίαν βραδέως μόνον ἀποβάλλει ὑπὸ ταυτόχρονον ὑδρόλυσιν τοῦ ἀνιόντος τοῦ διχλωροφωσφορικοῦ ὀξέος. Μετὰ τὴν πλήρη ξήρανσιν τὸ ἄλλας προσλαμβάνει ζωηρὸν κυανοῦν χρῶμα.

Μετὰ τοῦ κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου καὶ τοῦ πρασίνου τοῦ μαλαχίτου, ἐνώσεων αἱ ὁποῖαι δίδουν μετὰ τοῦ ὑπερχλωρικοῦ ὀξέος ἐξόχως δυσδιάλυτα ἄλατα¹, παρατηρεῖται ἐκλεκτικὴ ἀντίδρασις τῶν ὀξέων τῆς αὐτῆς δομῆς, ἔνια μόνον τῶν ὁποίων παρέχουν ἐπίσης δυσδιάλυτα ἄλατα. Χαρακτηριστικῶς εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν τὸ διχλωροφωσφορικὸν ὄξυ δίδει μόνον μετὰ τοῦ κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου δυσδιάλυτον ἄλλας κυανοῦ χρώματος, κρυσταλλούμενον εἰς μακροὺς βελονοειδεῖς κρυστάλλους, οὐχὶ δὲ καὶ μετὰ τοῦ πρασίνου τοῦ μαλαχίτου.

¹) *K. A. Hofmann* καὶ Συνεργάται, *B.* 43 (1910), 2624

Ἦς παράγωγα τοῦ διχλωροφωσφορικοῦ ὀξέος δύνανται νὰ θεωρηθοῦν καὶ αἱ ἐνώσεις, αἱ προερχόμεναι δι' ἐπιδράσεως εἰς ἰσομοριακὰς ποσότητας POCl_3 ἐπὶ ἀλκοόλης, φαινόλης καὶ ἀνιλίνης. Οὕτως ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ περιγράφεται ὁ διχλωροφωσφορικός αἰθυλεστέρ $\text{POCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)^1$, ὁ διχλωροφωσφορικός φαινυλεστέρ, $\text{POCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)^2$ καὶ τὸ διχλωροφωσφορικὸν ἀνιλίδιον, $\text{POCl}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5^3$.

Πρὸς τὸν σεβαστὸν μου καθηγητὴν κ. Σπ. Γαλανόν, αἰσθάνομαι τὴν εὐχάριστον ὑποχρέωσιν, ὅπως καὶ ἀπὸ τῆς θέσεως ταύτης ἐκφράσω τὰς θερμότητας μου εὐχαριστίας διὰ τὴν ἐν τῷ Ἐργαστηρίῳ του φιλόφρονον φιλοξενίαν.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Bildung der Dichlorphosphorsäure, $\text{H}[\text{PO}_2\text{Cl}_2]$, als Zwischenprodukt bei der Hydrolyse des Phosphoroxychlorids haben *Meerwein* und *Bodendorf* wahrscheinlich gemacht, indem sie fanden, dass bei der vollständigen Lösung im kalten Wasser einer gewogenen Menge des Chlorids fast genau 2 Äquivalente Lauge für die Neutralisation der entstehenden Säuren verbraucht werden. Sie konnten aber kein Salz dieser Säure isolieren, um ihre Existenz sicherzustellen. Nach den Angaben dieser Autoren soll die Hydrolyse des POCl_3 recht langsam verlaufen. Später haben K. Gleu und Mitt. das Additionsprodukt von POCl_3 an Acridon, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ON}\cdot\text{POCl}_3$, als 9 — Chlor — acridinium — dichlorphosphat formuliert und es als komplexes Salz der Dichlorphosphorsäure betrachtet.

Über das chemische Verhalten der bei der Hydrolyse zu erwartenden Dichlorphosphorsäure ist man heute nach den grundlegenden Arbeiten von *W. Lange* über analog konstituierte Säuren ziemlich genau orientiert. Sie wird in der Salzbildung Perchlorat — ähnliche Eigenschaften aufweisen, d. h. den schwer löslichen Salzen der Perchlorsäure werden ebenfalls schwer lösliche Salze der Dichlorphosphorsäure entsprechen. Ausserdem kann man über die Stabilität des $[\text{PO}_2\text{Cl}_2]'$ — Ions bestimmte theoretische Voraussagen machen, besonders wenn man es mit dem recht beständigen $[\text{PO}_2\text{F}_2]'$ — Ion vergleicht; denn durch den Ersatz von zwei Fluorionen durch zwei Chlorionen, die bekanntlich einen grösseren Radius besitzen, wird das Volumen des ganzen Komplexes erhöht, wodurch seine Stabilität herabgedrückt und es so empfindli-

¹⁾ *Vichelhaus*, *A. Spl.* **6** (1868), 263, *Walczyńska*, *C.* 1927, I, 56.

²⁾ *Jacobsen*, *B.* **8** (1875), 1521.

³⁾ *Michaelis* und *Schulze*, *B.* **26** (1893), 2937.

cher gegen chemische Einflüsse gemacht wird. Die geringe Beständigkeit des Dichlorphosphat — Ions wird sich in seiner grossen Hydrolysierbarkeit äussern.

In der Tat, die Hydrolysegeschwindigkeit des POCl_3 erweist sich recht beträchtlich. Schon beim Auflösen einer kleinen Menge des Chlorids in der 70 — fachen Menge Wasser von 0° — ein Prozess, der 15 — 20 Min. in Anspruch nimmt — werden 11 — 12,5% der zu erwartenden Dichlorphosphorsäure vollständig hydrolysiert und bei der konstanten Temperatur von 0° befinden sich nach der 1. Stunde 78%, nach der 2. Stunde bereits 90,5% der verwandten Substanz als Orthophosphorsäure und Salzsäure in der Lösung.

Die Alkali — und Erdalkaliphosphate können aus ihren Lösungen infolge der schnell eintretenden Hydrolyse nicht isoliert werden. Leicht dagegen werden die Salze mit stickstoffhaltigen organischen Basen dargestellt, besonders die mit Nitron, Brucin, Strychnin und mit $[\text{Cuen}_2]$ und Methylenblau. Sie entstehen durch Umsetzung des Auflösungsproduktes von POCl_3 in kaltem Wasser mit der Lösung eines leicht löslichen Salzes der betreffenden Base. Von allen dargestellten Salzen am beständigsten ist das Nitron — dichlorphosphat, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit nur sehr langsam die sonst leicht eintretende Hydrolyse erleidet. Alle anderen Salze, so das mit Brucin und Strychnin, sind wenig haltbar, sie tauschen an der Luft oder beim längeren Aufbewahren die Chloratome gegen Sauerstoffatome aus, so dass chlorärmere Produkte entstehen, die leichter im Wasser löslich sind. Alle Dichlorphosphate erscheinen kristallin, sind aber infolge der Zersetzlichkeit des komplexen Anions nicht aus Wasser umkristallisierbar.

Zur Identifizierung der Dichlorphosphate durch chemische Analyse wird eine abgewogene Menge des Salzes in warmem Wasser durch tropfenweisen Zusatz von Alkali aufgelöst, die organische Base durch verd. Salpetersäure bzw. Überchlorsäure als schwerlösliches Nitronnitrat bzw. Brucin — oder Strychninperchlorat entfernt, im Filtrat das Chlor als AgCl gefällt und gewogen und die Phosphorsäure in Form von Ammonphosphormolybdat gefällt und als $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$ zur Wägung gebracht.

Στ. Δ. Δημητριάδου : Περί τῆς ἐπιδράσεως τῆς σουλφανιλαμίδης ἐπὶ τῶν μυκήτων.*
Γ. Ί. Σπηλιοπούλου : Ἰδιότητες παράγοντες δρῶντες ἀνασταλτικῶς ἐπὶ τῆς σωματικῆς ἀναπτύξεως τῶν Ἑλληνοπαίδων.*

* Ἐκ δημοσιευθῶσι προσεχῶς.