seine Entstehung verdankt. Reines Chlorgas durch Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat darzustellen, ist mir auf keine Weise gelungen.

Graz, im Mai 1876.

Ueber Phosphorpentafluorid;

von T. E. Thorpe.

(Eingelaufen den 17. Mai 1876.)

Wenn man Arsentrifluorid, welches man durch Erhitzen von Arsentrioxyd mit Flussspath und rauchender Schwefelsäure erhält, allmählig mit Phosphorpentachlorid zusammenbringt, so entweicht unter heftiger Reaction ein an der Luft rauchendes Gas und eine bei 127 bis 129° siedende Flüssigkeit bleibt zurück, welche, wie die folgende Analyse zeigt, Arsentrichlorid ist.

1,5075 Grm. gaben 1,0145 As_2S_3 .

0,6325 Grm. gaben 1,4985 $AgCl$.

	Gefunden	Berechnet
As	41,10	41,88
Cl	58,47	58,62
	99,57	100,00.

Das entweichende Gas wird von Wasser rasch verschluckt und die Lösung, welche Glas stark ätzt, giebt die Reactionen der Flusssäure und Phosphorsäure. Um das Verhältniß zwischen beiden zu bestimmen, wurde das Gas in eine Sodalösung geleitet und die Lösung nach Zusatz von Calciumnitrat zur Trockne verdampft, um den Niederschlag zum schnellen Waschen geeigneter zu machen. Er wurde zunächst zur Entfernung des Calciumcarbonats mit verdünnter Essigsäure

behandelt, wieder zur Trockne verdampft und der Rückstand auf dem Filter gut ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde er mit reinem Quarzsand und starker Schwefelsäure erwärmt, um aus dem Gewichtsverlust die Menge des Fluors zu bestimmen. Um mit dieser von Wöhler angegebenen Methode gute Resultate zu erhalten, muß man einige Punkte besonders berücksichtigen. Die Schwefelsäure muß vollständig rein und concentrirt sein, und das Gemisch der Calciumsalze, Sand und Schwefelsäure, muß, um die letzten Spuren von Siliciumfluorid zu entfernen, mehrere Stunden auf 150 bis 160° erhitzt werden; zuletzt leitet man trockene Luft durch den Apparat, und läßt sie, um ihr Spuren von Schwefelsäure zu entziehen, durch eine Röhre gehen, welche halb mit geschmolzenem Calciumchlorid und halb mit Bimsstein gefüllt ist, welcher mit einer Lösung von Kupfervitriol befeuchtet und dann auf 250° erhitzt wurde.

Der Rückstand in dem Kölbchen wurde mit Wasser verdünnt, filtrirt, aus dem Filtrat die Phosphorsäure mit Molybdänlösung gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

In einem jeden Falle wurde aber das Magnesiumsalz wieder aufgelöst und nochmals gefällt, da das der ersten Fällung stets Molybdän enthielt.

Die Resultate der Analyse sind im Folgenden zusammengestellt :

1. Siliciumfluorid 0,4605 Grm. = Fluor 0,336.
Magnesiumpyrophosphat 0,3845 Grm. = Phosphor 0,108.
 $P : Fl = 1 : 5,05.$
2. Siliciumfluorid 0,3167 Grm. = Fluor 0,2315.
Magnesiumpyrophosphat 0,2268 Grm. = Phosphor 0,0745.
 $P : Fl = 1 : 5,06.$
3. Siliciumfluorid 0,2473 Grm. = Fluor 0,1807.
Magnesiumpyrophosphat 0,2302 Grm. = Phosphor 0,0642.
 $P : Fl = 1 : 4,75.$

Die einfachste Formel für die Verbindung ist daher PFl_5 und ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung :

Die Menge des gebildeten Arsentrichlorids steht damit vollständig im Einklang. Läßt man das Arsenfluorid nur Tropfen bei Tropfen mit dem Pentachlorid in Berührung kommen und arbeitet man in einer Kältemischung, so entweichen nur unmerkbare Spuren des Trichlorids, wie folgende Versuche zeigen :

1. 25 Grm. PCl_5 und 32 AsFl_3 gaben 43 AsCl_3 oder die theoretische Menge.
2. 10 Grm. PCl_5 und 10 AsFl_3 gaben 12,5 AsCl_3 anstatt 14.
3. 24,8 Grm. PCl_5 und 25,2 AsFl_3 gaben 34,5 AsCl_3 anstatt 34,8.
4. 34 Grm. PCl_5 und 34 AsFl_3 gaben 46,0 AsCl_3 anstatt 46,7.

Wie die Bestimmung der Dampfdichte gezeigt hat, ist die Formel PFl_5 die Molecularformel. Um ein von den Dämpfen des Arsenchlorids und Fluorids möglichst reines Gas zu erhalten, wurde es in einem von einer Kältemischung umgebenen Kölbchen entwickelt und durch eine Röhre geleitet, welche Stückchen von Phosphorpentachlorid enthielt und ebenfalls in eine Kältemischung eintauchte. Im ersten Versuch wurde es über Quecksilber in einem mit einem Glashahn versehenen calibrierten Rohr aufgefangen; nachdem sein Volum bestimmt war, wurde das Gas durch Quecksilber verdrängt und in gewogenen Röhren absorbirt, die mit Kalilauge befeuchtete Glasscherben enthielten. Im zweiten und dritten Versuche wurden Gefäße von bekanntem Rauminhalt, die mit Glashahn versehen waren, durch Verdrängung der Luft mit dem Gase gefüllt. Das Gefäß war in Wasser eingetaucht; sobald man sicher sein konnte, daß alle Luft aus dem Apparat ausgetrieben war, schloß man den Hahn und beobachtete die Temperatur des Wassers und den Barometerstand. Nachdem das Gefäß wieder gewogen war, wurde der Hahn unter Natron-

lauge geöffnet, welche in beiden Fällen das Gefäß vollständig bis auf ein kleines Luftbläschen füllte.

1. Volum des Gases bei 16° und 745,5 MM. = 50,90 CC.
Gewicht des Gases = 0,2655 Grm.
2. Gewicht der Röhre und Luft bei 16° und
760,8 MM. = 101,9530 "
Gewicht der Röhre und Gas bei 17° und
766,5 MM. = 102,1783 "
Rauminhalt des Gefäßes = 54,01 CC.
3. Gewicht der Röhre und Luft bei 19,4° und
758 MM. = 116,1481 Grm.
Gewicht der Röhre und Gas bei 17° und
756 MM. = 116,9495 "
Rauminhalt des Gefäßes = 195,87 CC.

Berechnet für PF_5	Gefunden		
	1.	2.	3.
63,0	62,98	63,83	63,39.

Phosphorpentafluorid ist ein farbloses Gas, welches sehr stechend riecht und die Luftröhre und die Schleimhäute stark angreift. Es raucht an der Luft, da es durch Wasser in Phosphorsäure und Flußsäure zerlegt wird. Da es $4\frac{1}{2}$ mal schwerer als Luft ist, so kann man es wie Kohlendioxyd auffangen und aus einem Gefäß in ein anderes gießen. Es kann in Glasgefäßen über trockenem Quecksilber einige Zeit ohne besondere Veränderung aufbewahrt werden; das Volum nimmt jedoch nach und nach ab und das Glas wird angegriffen.

Unter einem Drucke von 12 Atmosphären und bei 7° wurde es in einem Oersted'schen Apparat nicht verdichtet und zeigte, mit Luft unter denselben Umständen verglichen, keine merkbare Abweichung vom Boyle'schen Gesetz; folglich war es von seinem Verdichtungspunkte noch weit entfernt.

Phosphorpentafluorid ist nicht entzündlich, noch ein Erhalter der Verbrennung. Sehr merkwürdig ist, daß es beim Durchschlagen elektrischer Funken keine Veränderung erleidet,

noch findet eine solche statt, wenn es mit Sauerstoff oder Wasserstoff gemischt ist.

Mit trockenem Ammoniak verbindet es sich zu einem gelblichweißen festen Körper, 2PFl_5 , 5NH_3 , dessen Zusammensetzung derart ermittelt wurde, daß man ein bestimmtes Volum des Fluorids mit überschüssigem Ammoniak mischte. In Wasser löst sich die Verbindung fast vollständig auf und die Lösung ätzt Glas. Wird eine Lösung des Gases in wässrigem Ammoniak concentrirt, so scheiden sich Krystalle aus, welche ein Gemenge von $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ und HFl , NH_4Fl sind.

Phosphorpentafluorid wird ein bequemer Ausgangspunkt für die Darstellung kohlenstoffhaltiger Fluoride sein. Amylalkohol absorbirt das Gas und nimmt eine saure Reaction an; die Flüssigkeit scheint eine Amylphosphorsäure zu enthalten und eine flüchtige Fluorverbindung, welche Glas stark ätzt, und bis jetzt nicht rein erhalten werden konnte.

Die Existenz des Phosphorpentafluorids bietet von verschiedenen Seiten Interesse. Ich habe bei einer anderen Gelegenheit gezeigt, daß die specifischen Volume des Phosphoroxychlorids, POCl_3 , und Phosphorsulfochlorids, PSCl_3 , dahin deuten, daß der Phosphor in diesen Verbindungen nicht fünfwerthig, sondern, wie in seinen anderen flüchtigen Verbindungen, dreiwerthig ist *). In Phosphorpentafluorid ist er dagegen entschieden fünfwerthig; es ist die erste flüchtige Phosphorverbindung, welche fünf einwerthige Atome mit einem Atom Phosphor verbunden enthält und ein, wie es scheint, bei jeder Temperatur beständiges Gas ist, während, wie Wurtz gezeigt hat, daß Phosphorpentachlorid zwar als Dampf bestehen kann, aber nur unterhalb einer gewissen Temperatur; das entsprechende Bromid dagegen zerfällt beim Erhitzen sofort in Brom und das Tribromid, und ein Phos-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 326.

phorpentajodid scheint überhaupt nicht existenzfähig zu sein. Hiernach scheint es, daß der chemische Werth eines Elements bedingt wird durch die Gewichte der Atome, welche sich damit verbinden.

Ueber das Oxydationsproduct des Glycogens mit Brom, Silberoxyd und Wasser;

von *R. H. Chittenden*,

Assistent der physiologischen Chemie.

(Eingelaufen den 29. Mai 1876.)

Beim Erwärmen einer wässerigen Glycogenlösung mit Brom in einem offenen Gefäße verschwand die Undurchsichtigkeit der Flüssigkeit allmählig und es blieb, nachdem durch theilweise Verdampfung das freie Brom entfernt war, ein vollkommen klares Liquidum zurück, welches eine beträchtliche Menge gebundenes Brom enthielt. Es schien hiernach möglich, durch Oxydation in ähnlicher Weise, wie *Habermann* *), *Barth* und *Hlasiwetz* **) aus dem Dextrin die Dextronsäure und aus dem Milchzucker die Lactonsäure darstellten, aus dem Glycogen eine analoge Säure zu gewinnen. Das zu meinen Versuchen dienende Glycogen war aus dem Muskelgewebe von *Pecten irradians* ***) so rein wie möglich dargestellt worden. Die Oxydation wurde in folgender Weise vorgenommen :

*) Diese Annalen 163, 297.

**) Daselbst 122, 96.

***) Daselbst 178, 266.