Diese Zersetzungsproducte entstehen offenbar durch zwei verschiedene Einwirkungen, die des Wassers auf den Schwefelstickstoff und die des Kalis auf die bei der ersteren Zersetzung entstehende Trithionsäure. Man weiß, daß diese Säure durch die Einwirkung der Alkalien zu schwefliger Säure und unterschwefliger Säure zerfällt :

Ueber die Verbindungen des Jods und des Phosphors in bestimmten Verhältnissen ;

von *B. Corenwinder* *).

Man begegnet schon bei dem Anfangsstudium der Chemie einer Anzahl binärer Verbindungen, welche nicht bestimmte Zusammensetzungsverhältnisse zeigen und bisher nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Dahin gehören unter andern die Verbindungen des Chlors, des Schwefels und des Jods mit dem Phosphor. Diese Lücken sind meiner Ansicht nach bedauerlich, weil der Anfänger bei ihrer Betrachtung eine unrichtige Vorstellung von den Gesetzen erhalten kann, welche die chemischen Processe und die Verbindungserscheinungen regeln.

In dem Wunsche, diese Lücken auszufüllen, suchte ich ein Lösungsmittel zu benutzen, welches die Mehrzahl der Metalloide auflöst und dessen Anwendung verschiedene Verbindungen in bestimmten Zusammensetzungsverhältnissen hervorbringt. Ich glaube, daß die Chemiker bis jetzt zu wenig danach gestrebt

*) Ann. de chim. et de phys., 3. serie, XXX, 342.

haben, die Substanz, in welcher die Krystallisation vor sich geht, abwechseln zu lassen. Wenn man mehr beachtet, daß das Wasser nicht das einzige Mittel ist, die Cohäsion der Körper aufzuheben und ihre chemische Einwirkung auf einander zu erleichtern, wird gewiß die Wissenschaft um eine große Anzahl Verbindungen reicher werden, welche nach den Gesetzen der bestimmten Proportionen zusammengesetzt sind.

Das Lösungsmittel, welches ich anwendete, ist der Schwefelkohlenstoff. Ich habe wahrgenommen, daß, wenn man eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff mit einer eben-solchen von Phosphor zusammenbringt und die Mischung stark erkaltet, man kleine gelblich weiße Krystalle erhält, welche bei niedriger Temperatur schmelzen und alle Eigenschaften von Schwefelphosphor zeigen.

Wenn man trocknes Chlorgas durch eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff einleitet, so wird das Gas vollständig absorbirt. Nach der Sättigung der Lösung mit Chlor und bei Stehen der Flüssigkeit in der Kälte setzen sich deutlich weiße Krystalle ab, mit allen Eigenschaften des Phosphorchlorids.

Wenn man im Gegentheil Schwefelkohlenstoff mit Chlor sättigt und ein Stück Phosphor zuwirft, tritt eine heftige Einwirkung ein; der Phosphor entzündet sich plötzlich und die brennende Flüssigkeit wird mit Heftigkeit aus dem Gefäße herausgeschleudert. Dieser Versuch ist sehr dazu geeignet, bei Vorlesungen die energische Einwirkung des Chlors auf Phosphor zu zeigen. Um ihn anzustellen nehme ich eine an einem Ende verschlossene Glasröhre von 1 bis 2 Decimeter Länge, bringe etwas Schwefelkohlenstoff hinein, welchen ich mit trockenem Chlorgas sättige, und lasse vorsichtig ein Stück Phosphor hineinfallen; sogleich wird eine Flamme von mehreren Meter Höhe herausgeschleudert.

Ich wurde natürlich hierbei darauf geführt, Lösungen von

Phosphor und Jod auf einander einwirken zu lassen, und ich erhielt Producte von bemerkenswerther Schönheit. Ich will die hinsichtlich ihrer erhaltenen Resultate hier mittheilen, und behalte mir die Veröffentlichung der Resultate über die oben erwähnten andern Verbindungen vor.

Die einzigen Untersuchungen über die Verbindungen des Jods mit dem Phosphor sind diejenigen, welche Gay-Lussac *) in seiner Abhandlung über das Jod und seine Eigenschaften mitgetheilt hat. Dieser berühmte Chemiker stellte Jodphosphor dar, indem er beide Elemente unter schwacher Erwärmung in einer Glasröhre vereinigte. 1 Th. Phosphor und 8 Th. Jod gaben eine orangerothe, bei etwa 100° schmelzende, bei höherer Temperatur flüchtige Verbindung; 1 Th. Phosphor und 16 Th. Jod eine schwarzgraue, bei 29° schmelzende Substanz; 1 Th. Phosphor und 24 Th. Jod einen schwarzen, theilweise bei 46° schmelzenden Körper.

Meine Untersuchungen berechtigen mich zu der Angabe, dafs es nur zwei wirkliche Verbindungen von Jod und Phosphor giebt. Beide zeigen eine mehr oder weniger dunkle rothe Farbe. Die grauen oder schwarzen Substanzen sind nach meiner Ansicht Gemenge von überschüssigem Jod mit der an Jod reichsten Verbindung. Ich will zuerst die Eigenschaften der beiden Verbindungen von Jod und Phosphor in bestimmten Verhältnissen, die Art ihrer Darstellung und die Resultate meiner Analysen mittheilen.

Sobald ich wahrnahm, dafs sich in einer Auflösung von Jod und Phosphor in Schwefelkohlenstoff Krystalle bilden, suchte ich diese Jodverbindungen in bestimmten Proportionen zu erhalten. Ich nahm zuerst 1 Aequivalent Jod auf 1 Aequivalent Phosphor, löste sie in Schwefelkohlenstoff und erkaltete die Lösung in Schnee. Bald bildeten sich schön - orangerothe Nadeln.

*) Annal. de chim. XCI, 9.

Ich goß die Flüssigkeit von den Krystallen ab, liefs letztere abtropfen, und bemerkte, daß bei Berührung der Luft eine schwache Verbrennung an ihrer Oberfläche statt hatte, ohne daß dadurch ihre Gestalt oder Farbe geändert wurde. Diese Beobachtung liefs mich glauben, daß diese Krystalle mit Phosphor überzogen seyen. Um mich darüber zu vergewissern, concentrirte ich die in eine kleine Retorte gebrachte Mutterlauge im Wasserbad; es ging reiner Schwefelkohlenstoff über; als der Inhalt der Retorte zur Trockne kam, fand eine lebhafte Feuererscheinung in dem Apparate statt, und der Rückstand zeigte krystallinische Form und eine rothe Farbe, welche der der Krystalle vollkommen glich. Diese Thatsachen bestärkten mich in meiner ersten Ansicht, welche auch die Analyse vollkommen rechtfertigte. 1 Grm. der Krystalle wurde mit Wasser in ein Proberöhrchen gethan, mit welchem ein Chlorentwicklungsapparat verbunden wurde. Das Chlor verwandelte allen Phosphor in Phosphorsäure, welche als phosphorsaures Magnesia-Ammoniak oder vielmehr als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt wurde. Ich erhielt 0,380 Grm. pyrophosphorsaures Salz, entsprechend 0,107 Phosphor. Der in 1 Grm. der Verbindung $J_2 P$ enthaltene Phosphor berechnet sich zu 0,112 Grm.

Jodphosphor $J_2 P$. — Die Darstellung dieses Körpers bietet keine Schwierigkeit; es genügt, 1 Aequivalent getrockneten Phosphor abzuwägen, in Schwefelkohlenstoff zu lösen, und 2 Aeq. Jod zuzufügen. Die Flüssigkeit ist intensiv röthlichbraun, klärt sich nach einiger Zeit und zeigt dann eine schön orangerothe Färbung. In Schnee oder auch nur in kaltes Wasser gestellt trübt sie sich bald, und nach einigen Stunden füllt sich das Gefäß mit schönen Krystallen, namentlich wenn man mit etwas beträchtlicheren Mengen arbeitet. — Das Verhältniß von 2,60 Grm. Phosphor auf 20,34 Grm. Jod gab mir gute Resultate. Die aus der Auflösung in etwa 60 bis 75 Cubikcentimetern Schwefelkohlenstoff gebildeten Krystalle zeigen sich in

der Form sehr abgeplatteter, biegsamer Prismen, erreichen eine Länge von 3 bis 4 Centimetern, und haben eine schöne hell-orangerothe Farbe. Die Flüssigkeit selbst giebt, bei Abschlufs der Luft zur Trockne abdestillirt, einen Rückstand von derselben Farbe wie die Krystalle, ohne Absatz von Jod oder Phosphor. Der übergehende Schwefelkohlenstoff ist vollkommen rein.

Diese Resultate liefsen nicht den geringsten Zweifel über die chemische Constitution dieser Jodverbindung. Alle Eigenschaften der Krystalle sind dieselben wie die des Rückstands: die Zersetzung durch Wasser, der Schmelzpunkt, die Veränderung an der Luft. Doch stellte ich neue Analysen an, deren Resultate ich mittheilen will.

Um die Krystalle von dem anhängenden Schwefelkohlenstoff vollständig zu befreien, trocknete ich sie im Wasserbad in einer kleinen Röhre, durch welche mittelst eines Aspirators ein langsamer Luftstrom geleitet wurde. Bei diesem Verfahren veränderte sich weder die Form noch die Farbe der Krystalle. Ich brachte eine abgewogene Menge mit einer angemessenen Menge Wasser in ein Proberöhrchen, und verwandelte durch Zuleiten von Chlor den Phosphor in Phosphorsäure und das Jod in Jodsäure. Die Flüssigkeit wurde abgedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, mit Ammoniak gesättigt, und Chlorammonium und schwefelsaure Magnesia zugesetzt. 1 Grm. Krystalle gab 0,405 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,114 Phosphor; die Formel $J_2 P$ fordert 0,112. 0,537 Grm. des trockenen Rückstands wurden mit Chlor behandelt, die Flüssigkeit abgedampft, salpeters. Eisenoxyd, worin 0,500 Metall, zugesetzt, mit Ammoniak gefällt u. s. w.; das Gewicht des Eisenoxyds und der Phosphorsäure betrug 0,840 Grm., woraus sich nach Abzug von 0,714 Eisenoxyd (0,500 Eisen entsprechend) 0,126 Phosphorsäure = 0,056 Phosphor ergeben; nach der Formel $J_2 P$ berechnen sich 0,060.

Es erscheint mir passend, diesen Körper als *Phosphorprotojodür* zu bezeichnen. Man bemerkt, daß seine Constitution keine Analogie mit den andern Verbindungsreihen des Phosphors zeigt. Die Chemiker werden natürlich die Verbindungen Cl_2P und PO_2 aufsuchen, welche bis jetzt noch nicht erhalten worden sind.

Die Eigenschaften des Phosphorprotojodürs sind folgende. Es schmilzt bei etwa 110° , wenn es vollständig von Schwefelkohlenstoff befreit ist; die geschmolzene Masse ist schön hellroth. Mit Wasser zersetzt es sich, unter Bildung von einem gelben flockigen Niederschlag, von Jodwasserstoff und phosphoriger Säure. Um es aufzubewahren muß man es in zuge-schmolzene Glasröhren einschließen.

Wie schon Berzelius in seinem Lehrbuch der Chemie angiebt, scheidet sich aus dem Jodphosphor, welcher überschüssigen Phosphor — nämlich weniger als 2 Aequivalente Jod auf 1 Aequivalent Phosphor — enthält, bei seiner Zersetzung durch Wasser rother Phosphor ab. Um sich diesen schnell zu verschaffen, genügt es, etwas Jod zu einer Auflösung von gewöhnlichem Phosphor in Schwefelkohlenstoff zu setzen, die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung zu überlassen, und den Rückstand mit Wasser zu zersetzen; der so erhaltene rothe Phosphor ist stets mit überschüssigem weißem Phosphor gemengt, welchen letztern man mittelst Schwefelkohlenstoff abscheiden kann. Es giebt wahrscheinlich ein Verhältniß zwischen Jod und Phosphor, in welchem das erstere den letzteren vollständig umwandelt.

Die Unlöslichkeit des rothen Phosphors in Schwefelkohlenstoff ließ mich vermuthen, daß man den erstern leicht erhalten könne, wenn man eine Auflösung von gewöhnlichem Phosphor in Schwefelkohlenstoff der Einwirkung der Sonnenstrahlen aussetze. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung. Nach einigen Tagen sieht man an der Wandung des Gefäßes, welche den

Sonnenstrahlen ausgesetzt war, eine orangegelbe Schicht, welche nach und nach roth wird; um dieselbe abzulösen, braucht man nur einige Glasstücke in das Gefäß zu thun und umzuschütteln.

Es versteht sich, daß ich durch die Mittheilung dieser Beobachtungen nicht die Frage entscheiden will, ob die beiden Modificationen des Phosphors identisch sind, noch, ob sie isomere Zustände dieses Körpers darstellen. Diese Frage bleibt noch zu entscheiden.

Der krystallisirte Jodphosphor kann zweckmäfsig zur Darstellung der Jodwasserstoffsäure angewendet werden. Es genügt, einige Gramme desselben in einen Kolben zu bringen, welcher mit einer Sicherheitsröhre versehen ist, sie mit etwas Wasser zu benetzen und mäfsig zu erwärmen, um mit der grössten Leichtigkeit Jodwasserstoff zu erhalten. Der Jodphosphor zersetzt sich dabei hauptsächlich zu Jodwasserstoff und phosphoriger Säure; bei dem Erwärmen entweicht der erstere, gemengt mit etwas Phosphorwasserstoff, welcher von der Zersetzung der phosphorigen Säure herrührt.

Jodphosphor J, P. — Wenn man 1 Aequivalent Phosphor und 3 Aeq. Jod in Schwefelkohlenstoff löst, so erhält man eine Lösung, die man bis zu ziemlich dicker Consistenz unter Abschlufs der Luft concentriren mufs, damit sie bei dem Erkalten Krystalle gebe; die Krystallisation läfst sich nur mit Hülfe eines Gemenges von Eis und Kochsalz bewirken. Die Krystalle haben eine dunkelrothe Farbe und bilden verworrene sechsseitige Blätter. Sie sind sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff; auch mufs man sie von der umgebenden Flüssigkeit sogleich nach Beendigung der Erkaltung trennen. Wenn man sie in einer kleinen Retorte im Wasserbade erhitzt, um allen Schwefelkohlenstoff zu verjagen, schmelzen sie, und der Rückstand besteht dann zu einer granatrothen Masse. Die Flüssigkeit, in welcher sich diese Krystalle bildeten, giebt, unter denselben

Umständen zur Trockne gebracht, einen Rückstand von ganz denselben Eigenschaften.

Vollkommen frei von Schwefelkohlenstoff erhält man diesen Jodphosphor indess nur durch gleichzeitige Einwirkung eines Luftstroms und mässiger Wärme (etwa 50 bis 60°). Dann kann er durch Schmelzen und Abkühlen in grossen Prismen erhalten werden, selbst wenn man nur mit geringen Mengen arbeitet. Man erhält so das *Phosphordeutojodür*, $J_3 P$, vollkommen rein. Es ist sehr zerfließlich und zersetzt sich bei Berührung mit feuchter Luft augenblicklich. Sein Schmelzpunkt liegt etwas unter 55°. Bei Erhitzung siedet es unter Verlust von Jod, welches sich verflüchtigt. Mit Wasser zersetzt es sich zu Jodwasserstoff, phosphoriger Säure und sich abscheidenden orangegelben Flocken. Ich bestimmte den Phosphorgehalt in den aus Auflösung erhaltenen, gehörig getrockneten Krystallen; 1 Grm. derselben gab 0,240 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,069 Phosphor; die Formel $J_3 P$ verlangt 0,076. 1 Grm. des aus der Mutterlauge erhaltenen trocknen Rückstands gab 0,235 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,068 Phosphor. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist also $J_3 P$.

Ich habe Versuche angestellt, um noch andere Verbindungen von Jod und Phosphor zu erhalten; sie berechtigen mich zu der Annahme, dafs ausser den eben beschriebenen keine andere in bestimmten Zusammensetzungsverhältnissen existiren. — Bei Anwendung von 5 Aequivalenten Jod auf 2 Phosphor erhält man zuerst Krystalle von Protojodür, und bei fortgesetztem Krystallisiren findet man in der letzten Mutterlauge die sechsseitigen Blätter des Deutojodürs; was sich nach der Gleichung

erklärt. — Bei Anwendung von 4 Aequivalenten Jod auf 1 Phosphor erhält man eine schwarze dicke Flüssigkeit; bei dem Erkalten in einem Gemenge von Eis und Kochsalz setzt sie zuerst

Krystalle von reinem Jod ab; bei dem Concentriren der Flüssigkeit im Wasserbad geht Schwefelkohlenstoff mit etwas Jod über, und die zweite Krystallisation giebt nochmals Jod, mit anhängendem Jodphosphor. Bei der dritten Krystallisation erhält man das Deutojodür in hexagonalen Blättern, welche nach dem Abtropfen ihre eigenthümliche Form und charakteristische Farbe zeigen. — Bei Anwendung von 5 Aequivalenten Jod auf 1 Phosphor sind die Resultate ganz dieselben; die zuerst sich abscheidende Quantität Jod ist nothwendig beträchtlicher. — Diese Thatsachen lassen mich schliessen, daß die Verbindungen, denen man eine graue oder schwarze Farbe zugeschrieben hat, nicht Verbindungen in bestimmten Proportionen sind, sondern nur Gemische von Deutojodür ($J_2 P$) mit veränderlichen Mengen von Jod.

Ich werde später die Untersuchungen mittheilen, zu welchen ich bei der weitem Verfolgung des von mir eingeschlagenen Weges geführt wurde. Vorläufige Versuche lassen mich glauben, daß die Anwendung des Schwefelkohlenstoffs zur Darstellung bestimmter chemischer Verbindungen für die organische Chemie von Nutzen werden kann, besonders um verschiedene, bis jetzt noch nicht bekannte Verbindungen des Jods zu erhalten.

Als Resultate dieser Arbeit glaube ich den Beweis gegeben zu haben, daß von Verbindungen des Jods mit dem Phosphor nur das Protojodür $J_2 P$ und das Deutojodür $J_3 P$ existiren, und daß andere Verbindungen, deren Existenz fast in allen Lehrbüchern der Chemie angegeben ist, nur Gemische sind.