

Ueber die Constitution der Phosphorverbindungen;

von *A. Michaelis*.

(Eingelaufen den 25. Juni 1872.)

E r s t e A b h a n d l u n g.

I. Einleitung.

Seitdem in der Chemie der Begriff vom chemischen Werth der Elemente zur Geltung gekommen, hängen die Constitutionsformeln der Verbindungen wesentlich von dem chemischen Werth der sie zusammensetzenden Atome ab. Es lag daher bei einer Untersuchung über die Constitution der Phosphorverbindungen als erste Frage vor, welchen chemischen Werth man dem Phosphor zuschreiben müsse.

Bekanntlich sind darüber die Chemiker verschiedener Meinung. Kekulé, der Begründer der Werthigkeitslehre, nahm den Phosphor als dreiwertig an, während andere Chemiker, wie Wurtz, Williamson, Butlerow, Erlenmeyer, Geuther u. A., denselben als drei- und fünfwertig bezeichneten. In der neuesten Zeit hat Wichelhaus *) die Dreiwertigkeit des Phosphors durch experimentelle Gründe erweisen wollen; allein Geuther **) und ich zeigten bald darauf, dafs sich die Argumente dieses Chemikers auf nicht ganz richtige Thatsachen stützten.

Da nun eine Auseinandersetzung darüber, welche von diesen Ansichten vorzuziehen, sich auf den allgemeinen Begriff der Werthigkeit beziehen mußte, so erschien es nöthig, einige

*) Diese Annalen Suppl. **6**, 257.

) Jenaische Zeitschrift med.-nat. 1871, **6, 242.

allgemeine Untersuchungen voranzuschicken, welche zugleich die theoretischen Gesichtspunkte kennzeichnen sollten, welche den Verfasser bei seinen experimentellen Arbeiten geleitet haben.

Wenn man die geschichtliche Entstehung der Lehre vom chemischen Werth der Elemente verfolgt, so bemerkt man, daß aus den ihr vorhergehenden Theorien nothwendig zwei Auffassungen des Werthigkeitsbegriffes hervorgehen mußten.

Seitdem durch Williamson die Theorie der mehratomigen Radicale begründet war, lag die Frage nahe, woher denn diese Atomigkeit rühre. Der Versuch, diese Frage zu beantworten, führte dazu, den Elementen des Radicals selbst einen chemischen Werth beizulegen, aus welchem dann der Werth der Radicale folgte. Zur Bestimmung der Werthe für die Elemente lagen aber die Gerhardt'schen Typen schon fertig vor, und so entstand durch Kekulé, nachdem dieser noch den Typus CH^4 den Gerhardt'schen hinzugefügt, die Lehre vom chemischen Werth der Elemente.

Indem aber die Typen als solche unveränderlich waren, mußte auch der aus diesen abstrahirte Werth der Elemente ein unveränderlicher sein, eine Annahme, welche auch durch ihre Einfachheit viel Anziehendes hatte. Kekulé *) stellte deshalb seine Theorie auch geradezu als Ergänzung zu Dalton's Atomtheorie auf. Diese hatte das Gesetz der multiplen Proportionen erklärt, Kekulé's Theorie sollte erklären, warum die Atome sich in gewissen Verhältnissen lieber verbinden, als in anderen.

Allein noch eine zweite Auffassung der Werthigkeit mußte entstehen. Nach der schärferen Präcisirung unserer

*) Zeitschrift für Chemie 1864, 690.

Begriffe von Atom, Molecul, Aequivalent mußte die Frage aufgeworfen werden, wie viele Aequivalente denn einem Atom entsprächen. Untersuchte man nun die Verbindungen nach dieser Richtung, so stellte sich bald heraus, daß ein Atom in verschiedenen Verbindungen verschiedene Aequivalente besitzen könne. So verband sich der Phosphor mit fünf und mit drei Aequivalenten Chlor, der Stickstoff mit drei Aequivalenten Wasserstoff und mit vier Aequivalenten Wasserstoff und einem Aequivalent Chlor. Es war also nur folgerecht, wenn nach dieser Theorie Phosphor und Stickstoff als drei- und fünfwerthig bezeichnet wurde. Indem man eben diesen jeweiligen Substitutionswerth der Elemente als Valenz oder als Werthigkeit bezeichnete, ergab sich völlig logisch und consequent die Lehre von der veränderlichen Werthigkeit. Passender würde man diese Lehre als die der Aequivalenz der Atome bezeichnen.

Diese Auffassung des chemischen Werthes, welche von Wurtz zuerst ausgesprochen wurde, ist demnach der von Kekulé durchaus nicht widersprechend. Denn da beide unter Werthigkeit etwas völlig Anderes verstehen, würde bei einem Schluß auf Widerspruch nur ein quaternio terminorum vorliegen.

Es ist klar, daß bei einer Erklärung der Verbindungsformen die Auffassung von Kekulé entschieden vorzuziehen ist. Die Theorie von Wurtz drückt nur die Thatsachen aus, die von Kekulé sucht sie zu erklären.

Trotz dieses Vorzuges der Kekulé'schen Auffassung boten sich derselben jedoch vielfache Schwierigkeiten dar.

Um die Mannigfaltigkeit der Verbindungen den vier typischen Werthen dieser Theorie einpassen zu können, war gleich bei Aufstellung dieser Lehre zwischen atomistischen und molecularen Verbindungen unterschieden, von denen nur erstere in Dampfzustand beständig sein sollten. Dadurch

sollten alle anscheinend höheren Werthigkeiten auf die typischen zurückgeführt werden.

Viele Chemiker indefs suchten gerade den umgekehrten Weg einzuschlagen. Ebenfalls von der Vorstellung einer constanten Werthigkeit ausgehend bemühten sie sich, alle anscheinend niedrigeren Werthigkeiten auf die höchste, die einem Element zuzukommen schien, zurückzuführen. Danach konnten einem Element ebenfalls zwei Werthigkeiten zukommen, aber der dabei statthabende Wechsel der Valenz war nur scheinbar, er sollte durch die Hypothese von den schwächeren Affinitäten und den ungesättigten Verbindungen*) erklärt werden.

Diese Hypothesen jedoch wurden von vielen Chemikern verworfen, indem dieselben darin eine Inconsequenz und eine Entstellung der ursprünglichen Lehre **) erblickten.

*) Butlerow, Zeitschrift für Chemie 1861, 549; 1862, 299; Erlenmeyer, daselbst 1864, 628.

) Mendelejeff, diese Annalen Suppl. **8, 216 : „Eigentlich haben die Chemiker bei Annahme wechselnder Werthigkeit eines Elementes die besagte Lehre schon fast aufgegeben.“ S. 127 : „Der Anfang zum Verfall dieser Lehre ist durch die Annahme von dem veränderlichen Werth, von den freien Affinitäten, von der latenten Werthigkeit gemacht, denn die Grundprincipien dieser Lehre haben dadurch ihren Halt verloren.“

Kekulé hält zwar die Existenz ungesättigter Verbindungen für unmöglich, meint aber : „Die Idee nicht befriedigter Verwandtschaften involviret, wie wir meinen, etwas wie nicht vorhandenes Gleichgewicht“ (Kekulé und Zincke, diese Annalen **162**, 126). Ladenburg meint : „Nur wenn die Valenz eine unveränderliche Eigenschaft der kleinsten Theilchen ist, gewinnen unsere Formeln die Berechtigung, die man ihnen zuschreibt. Ist dagegen die Werthigkeit eine variable Größe, eine unbekannt Function unbekannter Bedingungen, so liegt in unserer Schreibweise und noch mehr in dem Sinne, den wir derselben beilegen, eine kaum zu rechtfertigende Willkür.“ Entwicklungsgeschichte der Chemie 1869, 308.

Dadurch wurde aber die Bedeutung dieser Theorie selbst in Frage gestellt, denn dieselbe vermochte dann, abgesehen von den Kohlenstoffverbindungen, die Zusammensetzung einer großen Zahl von Körpern nicht zu erklären.

Wie mir scheint liegt die Unvollkommenheit der Lehre von der Werthigkeit hauptsächlich darin, daß sie auf der Stufe stehen geblieben, auf der sie historisch geworden, und sich in der Entwicklung der weiteren Kenntniß der chemischen Verbindungen nicht mit entwickelt hat.

Der chemische Werth eines Elementes soll constant sein. Es fragt sich, was man dann nur unter chemischem Werth verstehen kann. Die Kraft, mit der die Atome sich gegenseitig anziehen, kann es offenbar nicht sein, denn diese ist allemal von *allen* in einer Verbindung enthaltenen Atomen abhängig. Es bleibt also nur übrig, daß ein Atom nur in gewissen Richtungen eine Anziehung auszuüben vermag und daß die Anzahl dieser Richtungen seine Werthigkeit bedeutet.

Dann aber ist von der Zahl dieser Richtungen die Intensität, mit der jede derselben wirkt, wohl zu unterscheiden. Die *Zahl* der Richtungen ist der chemische Werth, die *Intensität* aller Richtungen die Affinität eines Elementes *).

Es fragt sich nun, ob jede dieser Richtungen eine gleiche, oder ob einzelne eine verschiedene Intensität besitzen können.

A priori erscheint es nicht als wahrscheinlich, daß bei den 63 oder 64 bekannten Elementen, von denen doch durchschnittlich ein jedes drei Anziehungsrichtungen besitzt, die Intensität dieser Richtungen bei allen gegen alle unter sich gleich sein sollte. Wir sind zwar geneigt, allemal anzunehmen, daß das Einfachste in der Natur auch das Wahrscheinlichste sei. Es ist jedoch zu bemerken, daß man bei

*) Inwiefern man eine solche Anziehung mathematisch ausdrücken kann, vgl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 48.

Anwendung dieses Grundsatzes höchst behutsam sein muß. Wir wissen z. B., daß vermöge des Newton'schen Anziehungsgesetzes alle Planeten nur Kegelschnittbahnen um die Sonne beschreiben können. Nun ist der einfachste Kegelschnitt der Kreis; aber die Planeten bewegen sich nicht in diesen, sondern in Ellipsen. Und es ist auch leicht einzusehen weshalb. Damit kreisförmige Bahnen entstanden, mußte die Anfangsgeschwindigkeit der Planeten eine ganz bestimmte sein, bei elliptischen konnte sie innerhalb gewisser Grenzen jede beliebige Größe haben. Die Ellipse ist ein allgemeiner Kegelschnitt, der Kreis nur ein bestimmter Fall.

Aehnlich verhält es sich mit den Intensitäten der Anziehungsrichtungen der Atome. Es ist der allgemeine Fall, daß dieselben von einander verschieden und ein specieller, wenn sie alle einander gleich.

Deshalb, weil die Anziehungsrichtungen des Kohlenstoffs den meisten Elementen gegenüber eine gleiche Intensität haben, liefs sich eben die constante Werthigkeitslehre so gut an derselben entwickeln, und weil dies bei den übrigen Elementen nicht der Fall, deshalb traten hier unwillkommene Complicationen ein.

Um diese Verschiedenheit der Intensitäten evidenter darzuthun, als dies a priori möglich, kann man den deductiven Weg einschlagen, d. h. eine bestimmte Annahme machen, deren Consequenzen entwickeln und diese an den Thatsachen prüfen.

Nehmen wir daher an, ein Element X habe $n + m$ Anziehungsrichtungen und von diesen seien einem anderen Element Y gegenüber n unter sich gleich, aber größer als die übrigen m , die sich auch unter einander gleich sein mögen.

Läfst man diese Elemente auf einander wirken, so muß offenbar die Anziehung der Atome im Molecul Y durch die

Intensitäten der Anziehungsrichtungen des Elementes X überwunden werden, wenn überhaupt Einwirkung erfolgen soll.

Dabei muſs man zwei Fälle unterscheiden.

Erstens können alle Anziehungsrichtungen $n + m$ stark genug sein, um den Widerstand im Molecul Y zu überwinden. Es wird dann eine Verbindung XY^{n+m} entstehen, die Neigung zeigen wird, einige Atome, diejenigen, die in den Richtungen m festgehalten werden, leichter abzugeben als die übrigen n . Die Verbindung wird also leicht Austausch zeigen, wenn ein Element hinzutreten kann, welches in den Richtungen m stärker angezogen wird, als das Element Y, und in anderen Fällen direct wie das freie Element Y wirken. Durch die Wärme wird dasselbe, da hierdurch die Affinitäten gelockert werden (und zwar nicht für alle Verbindungen in gleicher Weise), leicht in eine Verbindung XY^n und $\frac{m}{2}Y^2$ zerfallen müssen, wenn Y im Molecul zwei Atome besitzt.

Zweitens können zwar die n Anziehungsrichtungen die Atome des Moleculs Y mit sich zu verbinden vermögen, die übrigen m aber nicht diese Stärke besitzen. Dann wird man offenbar eine Verbindung XY^n erhalten, worin zwar das Element X den Werth $n + m$ besitzt, in welcher aber dieser volle Werth nicht zur Erscheinung kommen kann. Eine solche Verbindung wird man am Besten als eine ungesättigte bezeichnen.

Bringt man diese Verbindung zu einer anderen Z, deren Atome eine gröſsere Anziehung in den Richtungen m erfahren, so muſs sie sich offenbar sättigen, im entgegengesetzten Fall aber beständig sein. Es hängt also wesentlich von der Affinität des Elementes X zu Sauerstoff und von der Gröſse der Anziehung der Sauerstoffatome im Molecul ab, ob eine solche Verbindung an der Luft beständig bleibt.

Bei der Einwirkung derselben auf eine andere Verbindung in höherer Temperatur können zwei Fälle eintreten. Da näm-

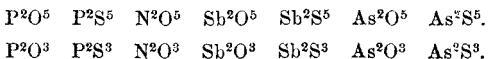
lich die Wärme allemal das Bestreben besitzt, den Zusammenhalt der Atome zu lockern, so werden auch beide Verbindungen jetzt leichter Neigung zeigen, auf einander einzuwirken. Dabei können nun erstens beide Verbindungen in derselben Weise gelockert werden — dann wird überhaupt keine Einwirkung oder doppelter Austausch eintreten —, oder die Intensitäten der Atome von Y werden stärker geschwächt als die von X. Im letzteren Fall werden nun die Anziehungsrichtungen m befriedigt werden können, indem jetzt eine Verbindung XY^{n+m} erhalten werden muß.

Es ist auch klar, daß je größer die Affinität der Anziehungsrichtungen m in Bezug auf ein Element ist, desto unbeständiger die Verbindung XY^n in der Umgebung dieses Elementes sein, und daß sie desto größere Neigung zeigen muß, in eine Verbindung XY^{n+m} überzugehen.

Vergleichen wir die so entwickelten Consequenzen der Annahme schwächerer Affinitäten mit dem Verhalten der chemischen Verbindungen, so müssen uns sofort zwei Gruppen auffallen, die diesen Consequenzen durchaus entsprechen. Es sind dies die Verbindungen des Phosphors, des Stickstoffs, Antimons, Arsens und die von Schwefel, Selen, Tellur.

Bei der ersten Gruppe ist offenbar allen Elementen gegenüber $n = 3$, $m = 2$. Bei Arsen ist m zu schwach, um das Chlormolecul zu trennen, so daß nur $AsCl^3$ bekannt ist. Eben so ist m dem Wasserstoff gegenüber bei allen Elementen der ersten Gruppe zu schwach, um das verhältnißmäßig sehr beständige Wasserstoffmolecul zu trennen.

Bei den Verbindungen mit Sauerstoff und Schwefel treten dagegen die zwei verschieden starken Anziehungen deutlich hervor :



Auch bewährt sich hier die Folgerung, dafs die ungesättigte Verbindung P^2O^3 , deren Atome die grösste Affinität zum Sauerstoff haben, die unbeständigste ist.

Die Chloride PCl^5 , PCl^3 , $SbCl^5$, $SbCl^3$ zeigen genau das oben entwickelte Verhalten. PCl^5 und $SbCl^5$ zerfallen in der Wärme in PCl^3 resp. $SbCl^3$ und freies Chlor und PCl^5 zeigt, da das Phosphoratom grosse Affinität zum Sauerstoff besitzt, Neigung Cl^2 gegen O auszutauschen. PCl^3 ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, nimmt aber bei höherer Temperatur Sauerstoff auf unter Bildung von PCl^3O , während $SbCl^3$ nicht dazu befähigt ist. Dadurch ist wieder eine der oben entwickelten Consequenzen realisirt. Die schwächeren Affinitäten des Phosphorchlorürs treten auch dann hervor, wenn man Körper, die sehr lose gebundenen Sauerstoff enthalten, wie SeO^2 , SO^3 , N^2O^4 dazu bringt *). Es dringt dann Reduction dieser Körper unter Bildung von PCl^3O ein.

Eben so zeigen die Verbindungen des Schwefels, Selens, Tellurs Uebereinstimmung mit den aus schwächeren Affinitäten entwickelten Folgerungen. Es fällt hier auf, dafs diese Elemente gegen electropositive Körper meist nur zwei starke Affinitäten besitzen, während gegen electronegative vier starke und zwei schwächere Affinitäten sich geltend machen.

Ich glaube im Vorstehenden gezeigt zu haben :

1) dafs die Annahme schwächerer Affinitäten und ungesättigter Verbindungen niemals einer constanten Werthigkeit widersprechen kann, da die Werthigkeit sich gar nicht auf die Intensität der Anziehung bezieht ;

2) dafs bei einer Annahme schwächerer Affinitäten ungesättigte Verbindungen nicht allein möglich, sondern auch sehr wahrscheinlich sind, und dafs überhaupt alle aus dieser An-

*) Vgl. A. Michaelis, Jenaische Zeitschrift med. - nat. **6**, 240; **7**, 110.

nahme entwickelten Consequenzen mit der Erfahrung nicht im Widerspruch stehen.

Wir haben oben gesehen, daß gleich bei der Aufstellung der Lehre vom chemischen Werth zwischen molecularen Additionen und Atomverbindungen unterschieden wurde. Man hat im Wesentlichen zwei Kriterien aufgestellt, welche zur Unterscheidung dieser beiden Classen von Verbindungen dienen sollen: die Unfähigkeit der molecularen Additionen, unzersetzt in den Dampfzustand übergehen zu können, und ihre Unfähigkeit, doppelten Austausch erleiden zu können. Beide Kriterien haben sich nicht als sichere Unterscheidungszeichen bewährt.

Das erste wäre nur dann von entscheidendem Werth, wenn es auch umgekehrt richtig, d. h. wenn nicht allein die molecularen Verbindungen durch die Wärme zersetzt, sondern wenn auch alle Verbindungen, die durch die Wärme zersetzt werden, moleculare Verbindungen wären. Diefs ist aber nachweislich nicht der Fall. So zersetzt sich SO^4H^2 bei hoher Temperatur in SO^3 und H^2O , eben so wie PCl^5 in PCl^3 und Cl^2 zerfällt, und dennoch wird es keinem Chemiker einfallen, die Schwefelsäure als moleculare Addition zu betrachten.

Das zweite Kriterium der Unterscheidung, die Unfähigkeit molecularer Verbindungen, doppelten Austausch zu erleiden, ist ebenfalls durch die Thatsachen widerlegt, wie Naumann *) gezeigt hat.

In etwas beschränkterer Fassung glaube ich aber dieses Kriterium halten zu können **). Es scheint mir nämlich nicht möglich, daß durch doppelten Austausch aus einer molecularen Addition eine atomistische Verbindung hervor-

*) Ueber Moleculverbindungen nach festen Verhältnissen, S. 27.

***) Vgl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 417.

gehen könne, so dafs wenn aus einer in dieser Beziehung zweifelhaften Verbindung durch doppelten Umsatz eine atomistische Verbindung hervorgeht, auch die ursprüngliche Verbindung als eine atomistische anzusehen ist.

Doch man sieht ein durchgreifendes Unterscheidungszeichen zwischen molecularen und atomistischen Verbindungen existirt nicht. Es ist daher nicht zu verwundern, dafs einige Chemiker überhaupt an dieser Unterscheidung verzweifelten und damit die Theorie der Werthigkeit völlig verwarfen.

Mir scheint diese Unsicherheit in der Bestimmung der Werthigkeit nur daher zu rühren, dafs meistens nur einzelne Verbindungen, nicht aber die Gesamtheit aller betrachtet wurde.

Da aus dem chemischen Werth eines Elementes seine Verbindungen als (formal) nothwendige abgeleitet werden sollen, so mufs man auch umgekehrt den chemischen Werth für ein Element annehmen, aus welchen die Gesamtheit der Verbindungen sich als nothwendige ergeben.

Untersuchen wir hiernach z. B. die Verbindungen des Phosphors. Gesetzt derselbe sei dreiwertig. Dann können wir aus dieser Werthigkeit folgende Verbindungen als (formal) nothwendige ableiten :

$\text{PH}^3, \text{PCl}^3, \text{PBr}^3$ u. s. w.

$\text{O}=\text{P}^{\text{---}}\text{O}^{\text{---}}\text{P}=\text{O}, \text{O}=\text{P}^{\text{---}}(\text{OH}), \text{P}(\text{OH})^3, (\text{OH})^2=\text{P}^{\text{---}}\text{O}^{\text{---}}\text{P}=(\text{OH})^2$

$\text{Cl}^2\text{P}^{\text{---}}\text{O}^{\text{---}}\text{PCl}^2, \text{O}=\text{P}(\text{OCl}), \text{Cl}^2\text{P}(\text{OCl})$

$\text{PN}, \text{Cl}-\text{N}=\text{P}-\text{Cl}$ u. s. w.

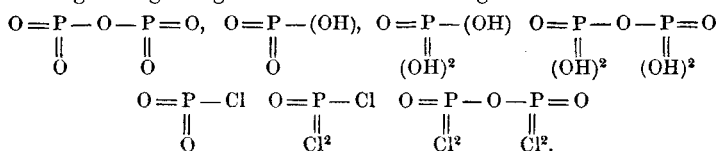
Die Verbindungen $\text{P}^2\text{O}^5, \text{PO}^3\text{H}, \text{PO}^4\text{H}^3, \text{P}^2\text{O}^7\text{H}^4, \text{P}^2\text{O}^3\text{Cl}^4$ müfsten dann die Formeln erhalten :

$\text{O}=\text{P}-\text{O}^{\text{---}}\text{O}^{\text{---}}\text{O}-\text{P}=\text{O}, \text{O}=\text{P}^{\text{---}}\text{O}^{\text{---}}(\text{OH}), (\text{OH})^2=\text{P}^{\text{---}}\text{O}^{\text{---}}(\text{OH}),$
 $(\text{OH})^2=\text{P}-\text{O}^{\text{---}}\text{O}^{\text{---}}\text{O}-\text{P}=(\text{OH})^2.$

Diese letzteren Verbindungen folgen nicht mehr aus der Dreiwertigkeit des Phosphors, sondern sie entstehen dadurch,

dafs zwei Sauerstoffatome unter Bindung von je einer Affinitätseinheit zu einander treten. Alle diese Verbindungen entstehen also durch Verkettung gleicher Atome. Da sich nun kein Atom von einem anderen seinesgleichen unterscheidet, so ist nicht abzusehen, wo diese Kette aufhören wird. Wirklich verbinden sich auch die Atome, bei denen solche Verkettung evident nachgewiesen, wie die des Kohlenstoffs, nicht ein, zwei- oder dreimal mit einander, sondern diese Verbindungsfähigkeit geht bis zu sehr hohen Zahlen hinauf und scheint nur aus physikalischen Gründen begrenzt zu sein. Bei dem Phosphor sehen wir aber Verbindungen entstehen, die nur durch Verkettung von einem Atom Sauerstoff hervorgehen; wir kennen nur P^2O^5 , nicht aber P^2O^6 , P^2O^7 u. s. w. Diese *einmalige* Verkettung erscheint aber völlig *zufällig* und durch nichts begründet.

Ganz anders liegt aber der Fall, wenn wir den Phosphor fünfwerthig annehmen. Dann erscheinen obige Verbindungen als in der Natur des Phosphors begründet, als formal nothwendige Folgerungen aus dessen Werthigkeiten :

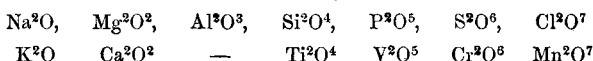


Als sehr zu beachten erscheint es auch, dafs, nachdem wir durch Lothar Meyer *) und D. Mendelejeff **)

*) Lothar Meyer, moderne Theorien, S. 137; diese Annalen Suppl. 7, 354.

**) Zeitschrift für Chemie 1869, 405; diese Annalen Suppl. 8, 133. Es muß auffallen, dafs Mendelejeff in letzterer Abhandlung alle Autoren, die sich mit Speculationen über die Abhängigkeit der Eigenschaften eines Elementes von seinem Atomgewicht beschäftigt, citirt und nur L. Meyer dabei übergeht, obgleich doch letzterer vor Mendelejeff Ansichten publicirte, die denen Mendelejeff's sehr ähnlich sind.

nähere Einsicht in die Abhängigkeit der Eigenschaften eines Elementes von seinem Atomgewicht erlangt haben, es sich herausgestellt hat, daß gerade die höchsten Verbindungsstufen der Elemente mit Sauerstoff periodische Functionen des Atomgewichts des betreffenden Elementes sind, also in allen natürlichen Familien wiederkehren, z. B. :



u. s. w.

Es erscheint daher sehr wahrscheinlich, daß diese Verbindungen in der Natur dieser Glieder der Reihe, nicht aber in der des Sauerstoffs begründet sind.

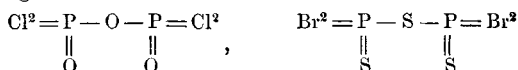
Daß auch die übrigen Verbindungen des Phosphors als formal nothwendige aus der Werthigkeit desselben hervorgehen, wenn man zwischen zwei schwächeren und drei starken Anziehungsrichtungen unterscheidet, habe ich schon oben gezeigt.

Nach obigen Entwicklungen ist also der Phosphor in allen seinen Verbindungen fünfwerthig, seine Werthigkeiten können sich aber nicht in allen Fällen äußern.

Nach dieser Annahme erschienen also die Verbindungen



mit vier ungesättigten Affinitäten behaftet. Es lag daher der Gedanke nahe, daß sich durch directe Addition aus diesen Verbindungen die Chloride oder Bromide



erhalten lassen müßten. Und umgekehrt würde, wenn dies gelang, die Fünfwerthigkeit des Phosphors dadurch eine weitere Stütze erhalten.

Da P^2O^3 ein ziemlich unbeständiger und schlecht zu handhabender Körper ist, außerdem die Verbindung $P^2O^3Cl^4$ bereits von Geuther *) und mir aus PCl^3 dargestellt war, so zog ich es vor, den leicht darzustellenden Dreifach-Schwefelphosphor zur Untersuchung zu verwenden. Auch schien mir die Einwirkung von Brom den Vorzug vor der von Chlor und Jod zu haben, da ersteres auf Phosphorverbindungen meist heftig einwirkt und daher tiefgreifende Zersetzungen eintreten konnten, Verbindungen mit Jod aber aller Wahrscheinlichkeit nach sehr unbeständig und daher schlecht rein darzustellen sein mußten.

Ich will gleich hier bemerken, daß der Erfolg meinen Erwartungen durchaus entsprochen hat. Bei Anwendung von mit Schwefelkohlenstoff verdünntem Brom erhielt ich sehr leicht durch directe Addition die Verbindung $P^2S^3Br^4$ und aus dieser die Derivate $P^2S^3(OC^2H^5)^3Br$, $P^2S^3(OC^2H^5)^4$, $P^2S^3(OC^2H^5)^2(SC^2H^5)^2$, von denen besonders der letzte Aether durch seine schöne Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist.

Im Verlauf meiner Untersuchungen habe ich ferner das Sulfobromid $PSBr^3$ näher studirt und aus demselben zwei neue Verbindungen $PSBr^3 + PBr^3$ und $PSBr^3 + H^2O$ erhalten.

Ich lasse jetzt die Einzelheiten der Untersuchungen folgen.

II. Die Sulfobromide des Phosphors.

I. Pyrophosphorsulfobromid **), $P^2S^3Br^4$.

Der zu der Untersuchung nöthige Dreifach-Schwefelphosphor war nach der Methode von Kekulé ***) aus rothem

*) Jenaische Zeitschrift med.-nat. 7, 103.

**) Vorläufige Mittheilung, siehe Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 8.

***) Diese Annalen 90, 309.

Phosphor und Schwefel dargestellt. Man verfährt dabei am Besten so, daß man in einen langhalsigen mit Kohlensäure gefüllten Kolben einen kleinen Theil des innigen Gemenges von 3 Th. Schwefel und 2 Th. rothem Phosphor hineinbringt, dann erhitzt, bis Vereinigung stattgefunden, und nun, ohne weiter zu erwärmen, das Gemenge in kleinen Portionen in den Kolben einträgt. Bei der Vereinigung einer jeden Portion entsteht nämlich immer so viel Wärme, daß diese hinreicht bei der folgenden Vereinigung zu veranlassen, so daß auf diese Weise bei einmal eingeleitetem Proceß aller Schwefel und Phosphor ohne weitere Wärmezufuhr in Schwefelphosphor übergeführt wird *).

*) Es ist sehr schwer, auf diese Weise einen Dreifach-Schwefelphosphor zu erhalten, der nicht entweder Spuren von P^4S^3 (daran kenntlich, daß beim Lösen des destillirten Schwefelphosphors in Ammoniak ein gelbrother unlöslicher Rückstand bleibt) oder solche von P^2S^5 enthält. Ich versuchte daher, die Verbindung aus gewöhnlichem Phosphor und Schwefel darzustellen, indem hierbei P^4S^3 nicht entstehen soll, überschüssiger Phosphor aber leicht durch Schwefelkohlenstoff weggenommen werden konnte. Da diese Art der Darstellung mit großer Gefahr verknüpft ist, so versuchte ich zunächst, ob man nicht durch allmähliges Zusammengießen der Lösungen von Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff die Einwirkung mäßigen könnte. Es erfolgte jedoch in diesem Falle gar keine Einwirkung, selbst nicht, als die gemischten Lösungen bis zum Sieden des Schwefelkohlenstoffs erhitzt wurden. Nachdem jedoch von einer Partie dieser Lösung, die ungefähr 10 Grm. Phosphor enthalten mochte, der Schwefelkohlenstoff abdestillirt und dann im Sandbade im offenen Kolben stärker erhitzt wurde, erfolgte eine so furchtbare Einwirkung, daß die sehr geräumige Capelle, unter der die Operation vorgenommen, völlig zertrümmert, die eiserne Schale des Sandbades wie Papier zusammengedrückt und sammt den Trümmern eines eisernen Dreifußes weithin ins Laboratorium geschleudert wurde. Nur einem Zufall hat es Verfasser zu verdanken, daß er hierbei mit einer verhältnißmäßig leichten Augenverletzung davon kam. Es kann daher nicht genug Vorsicht bei der Darstellung von Schwefelphosphor aus gewöhnlichem Phosphor und Schwefel angewandt werden.

Aus der so erhaltenen grau-krystallinischen Masse wurde dann die reine Verbindung durch Destillation als blafsgelber spröder Körper erhalten. Um auf denselben Brom einwirken zu lassen, wurden 100 Grm. des möglichst fein gepulverten Schwefelphosphors mit Schwefelkohlenstoff übergossen und aus einem Scheidetrichter 200 Grm. gleichfalls mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Brom (gleiche Volumina) tropfenweise hinzugefügt, während das Gefäß wegen der eintretenden Temperaturerhöhung durch kaltes Wasser gekühlt wurde. Wenn man durch Schütteln des Kolbens dafür sorgt, daß das zufließende Brom immer in möglichst vielfache Berührung mit dem in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefelphosphor kommt, so verschwindet die Farbe des Broms sofort und man erhält nach Beendigung der Einwirkung eine nur schwach roth gefärbte Flüssigkeit, während gleichzeitig der Schwefelphosphor fast völlig verschwunden ist.

Das erhaltene Product wurde nun, um den Schwefelkohlenstoff davon zu trennen, im Wasserbade mit der Vorsicht destillirt, daß die Temperatur desselben nicht über 80° stieg und zuletzt die letzten Reste Schwefelkohlenstoff durch einen Strom trockener Kohlensäure entfernt.

Die so erhaltene ölige, trüb aussehende Flüssigkeit bot noch wenig Garantien der Reinheit. Sie wurde deshalb mit dem sechsfachen Volum wasserfreien Aethers behandelt, worin sich der größte Theil unter Zurücklassung einer zähen gelben Substanz löste, die durch Absetzenlassen und Decantiren klar erhaltene Lösung abgegossen und nun der Aether im Wasserbade verdunstet, indem wiederum durch einen schnellen Strom Kohlensäure die letzten Reste Aether entfernt wurden. Man muß hierbei für ein möglichst vollständiges Trocknen der Kohlensäure Sorge tragen, indem sich das Product der Einwirkung durch Feuchtigkeit unter Abscheidung von Schwefel zersetzt, so daß auch durch sehr geringe Mengen von Was-

ser eine Trübung eintritt. Deshalb ist auch meistens die erhaltene Flüssigkeit opalisirend, da, wie in neuerer Zeit mehrfach gezeigt, die Gase nicht gänzlich von aller Feuchtigkeit befreit werden können. In diesem Fall erhält man jedoch die Flüssigkeit leicht dadurch klar, dafs man dieselbe in einem sehr gut schließenden Gefäße sich selbst überläßt. Die ausgeschiedene Trübung setzt sich dann in Form eines Hauches fest an die Wände des Gefäßes und man kann die Flüssigkeit klar abgießen. Durch Destillation läßt sich die Trübung nicht entfernen, denn die Verbindung ist nicht unzersetzt flüchtig.

Die Analyse derselben wurde nach der Methode von Carius so ausgeführt, dafs eine im zugeschmolzenen Röhrchen abgewogene Menge Substanz mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber in ein Glasrohr eingeschmolzen, das Röhrchen durch Schütteln zerschmettert und nun das Rohr einige Stunden im Wasserbade erhitzt wurde.

Das abgeschiedene Bromsilber konnte dann direct gewogen und Schwefel und Phosphor im Filtrat auf gewöhnliche Weise bestimmt werden.

Ich erhielt so folgende Zahlen :

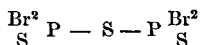
1. 0,4124 Grm. Substanz lieferten 0,6458 AgBr, entsprechend 0,2748
 Br = 66,63 pC., 0,6035 BaSO⁴, entsprechend 0,08288
 S = 20,01 pC. und 0,1875 P²O⁷Mg², entsprechend 0,05236
 P = 12,69 pC.
2. 0,5329 Grm. Substanz lieferten 0,8340 AgBr, entsprechend 0,3549
 Br = 66,60 pC., 0,7841 BaSO⁴, entsprechend 0,1077
 S = 20,21 pC. und 0,2448 P²O⁷Mg², entsprechend 0,06835
 P = 12,83 pC.
3. 0,6023 Grm. Substanz lieferten 0,9444 AgBr, entsprechend 0,4018
 Br = 66,72 pC., 0,8836 BaSO⁴, entsprechend 0,1213
 S = 20,15 pC. und 0,2773 P²O⁷Mg², entsprechend 0,07744
 P = 12,86 pC.

Demnach hatte die Verbindung die Zusammensetzung
 P²S³Br⁴ :

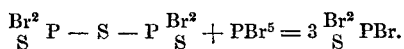
	Berechnet	Gefunden		
		1.	2.	3.
P	12,97	12,69	12,83	12,86
S	20,08	20,01	20,21	20,15
Br	66,95	66,63	66,60	66,72
	100,00	99,33	99,64	99,73.

Der Dreifach-Schwefelphosphor hatte sich also direct mit vier Atomen Brom verbunden. Es war dieß auch von vornherein deshalb wahrscheinlich, weil gerade ein Molecul $P^2S^3 = 158$ genügt hatte, um die Eigenschaften von zwei Moleculen Brom = 320 verschwinden zu machen.

Um diese Formel weiter zu bestätigen und die Verbindung als Pyrosulfobromid zu charakterisiren, liefs ich zunächst Phosphorsuperbromid darauf einwirken. Dabei konnte, wenn der Verbindung die Formel

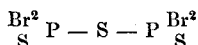


zukum, folgende Reaction eintreten :



Es wurden deshalb 20 Grm. $P^2S^3Br^4$ mit 18 Grm. PBr^5 in ein Glasrohr eingeschmolzen und dieß einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Es war dadurch das feste Phosphorsuperbromid völlig verschwunden und eine durch Brom etwas gefärbte leicht bewegliche Flüssigkeit entstanden. Beim Oeffnen des Rohrs erstarrte dieselbe aber sofort, und zeigte nun, nachdem sie durch Schütteln mit Wasser, Lösen in Schwefelkohlenstoff und Verdampfen der filtrirten und mit Chlorcalcium entwässerten Lösung gereinigt war, die charakteristischen Eigenschaften des Orthophosphorsulfobromids PBr^3S (siehe unten). Die erhaltene Menge betrug 33 Grm., während sich 38 Grm. berechnen, bei der Mannigfaltigkeit der Operationen jedenfalls eine sehr nahe Uebereinstimmung.

Die betreffende Verbindung war also zweifellos Pyrophosphorsulfobromid, dem nach Darstellung und Eigenschaften die rationelle Formel

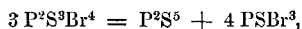


zukommt.

Dieses Pyrobromid bildet eine ölige hellgelbe Flüssigkeit, welche an der Luft stark raucht, indem sie sich unter Schwefelabscheidung dabei trübt. Ihr Geruch ist zugleich aromatisch und stechend. Er erinnert an den des Orthosulfobromids, ist jedoch noch unangenehmer als dieser. Das specifische Gewicht ist bei 17° = 2,2621.

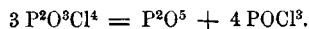
Das Sulfobromid ist nicht unzersetzt destillirbar; es zerfällt in höherer Temperatur in Schwefel, Fünffach-Schwefelphosphor und eine überdestillirende, etwa bei 205° siedende Flüssigkeit P²Br⁶S, eine moleculare Addition von PSBr³ + PBr³, welche weiter unten beschrieben werden soll. Letzterer Flüssigkeit ist, wenn man schnell destillirt, noch unzersetztes Pyrobromid beigemischt.

Da nun Orthophosphorsulfobromid beim Destilliren ebenfalls in Schwefel und P²Br⁶S zerfällt, so ist anzunehmen, dass sich das Pyrophosphorsulfobromid zuerst in P²S⁵ und PSBr³ zersetzt, indem



und dass aus PSBr³ dann erst P²SBr⁶ und freier Schwefel entstehen.

In dieser Beziehung verhielte sich also das Pyrophosphorsulfobromid wie das von Geuther *) und mir dargestellte Pyrophosphoroxychlorid, welches durch längeres Erhitzen in Orthophosphoroxychlorid und Phosphorsäureanhydrid zerfällt :



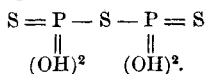
*) Jenaische Zeitschrift med.-nat. 7, 103.

Durch Wasser erleidet das Pyrobromid eine sehr complicirte Zersetzung. Es tritt Abscheidung von Schwefel und etwas Orthophosphorsulfobromid unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein, während sich gleichzeitig phosphorige Säure und eine neue schwefelhaltige Phosphorsäure bildet. Diese zeigte folgende Reactionen :

Die vom Schwefel und Sulfobromid abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Ammoniak und Magnesiumgemisch in der Kälte keinen, beim Kochen aber sofort einen krystallinischen Niederschlag. Dieser, abfiltrirt und ausgewaschen, löst sich in Säuren klar auf, doch ist die Lösung nur kurze Zeit beständig, indem bald Schwefelwasserstoffentwicklung und Abscheidung von Schwefel eintritt.

Mit Silbernitrat tritt in der salpetersauren Lösung sofort ein schwarzer Niederschlag ein, mit Bleiacetat ein weißer Niederschlag, der in der Kälte unverändert bleibt, beim Kochen sich jedoch schwärzt.

Die Eigenschaft dieser Säure, durch Ammoniak und Magnesiumgemisch beim Kochen gefällt zu werden, zeigt nur die Pyrophosphorsäure. Wahrscheinlich ist deshalb die erhaltene Säure ein schwefelhaftiges Derivat derselben, etwa



Weitere Untersuchungen, deren Resultate ich später mittheilen werde, müssen dieß lehren.

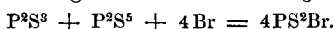
Die Einwirkung von Alkalien ist analog der des Wassers, nur daß dieselbe stürmischer verläuft und weder Schwefel noch Orthophosphorsulfobromid (welches im isolirten Zustande gegen Alkalien beständiger ist) ausgeschieden werden.

Ich habe oben angegeben, daß beim Lösen des aus Schwefelphosphor und Brom erhaltenen Rohproducts in Aether

eine sehr dickflüssige gelbe Substanz ungelöst bleibe. Um diese zu reinigen löste ich sie wiederum in Schwefelkohlenstoff, da alle anderen versuchten Lösungsmittel entweder auf dieselbe einwirkten, oder sie ungelöst ließen, filtrirte die Lösung unter einer Glasglocke und verjagte den Schwefelkohlenstoff durch Destillation im Kohlensäurestrom. Die Substanz sah nun reiner aus, war aber immer noch nicht völlig klar. Die Analyse ergab Zahlen, die sich der Formel des Metasulfobromids näherten, doch lag dasselbe jedenfalls noch nicht in reinem Zustande vor.

Die Bildung des Metabromids erklärte sich dadurch, daß der von mir angewandte Dreifach-Schwefelphosphor noch etwas Fünffach-Schwefelphosphor enthielt, da, wie ich oben schon bemerkt, ein völlig reiner Dreifach-Schwefelphosphor aus rothem Phosphor kaum zu erhalten ist.

Es hätte dann folgende Reaction stattgefunden :



Mit Wasser und Alkalien zersetzt sich die fragliche Substanz sehr complicirt, analog dem Pyrobromid. Mit Alkohol bildet dieselbe einen sehr schön krystallisirenden Aether von der Zusammensetzung $P^2S^5O^2(C^2H^5)^4$, der weiter unten beschrieben werden wird.

Zahlreiche Versuche, das Metabromid in reinem Zustande zu erhalten, sind bis jetzt fruchtlos geblieben. Vielleicht gelingt es mir jedoch, später ein directes Derivat desselben, z. B. $PS^2(OC^2H^5)$ darzustellen.

Durch Einwirkung von absolutem Alkohol lassen sich leicht aus dem Pyrophosphorsulfobromid Aethylderivate erhalten, welche jetzt beschrieben werden sollen. Das erste, welches sich in reinem Zustande darstellen läßt, ist das

Triäthoxylyphosphorsulfobromid, P²S³(OC²H⁵)³Br.

In frisch über Natrium destillirten Alkohol (70,0 Grm.) wurde das Pyrophosphorsulfobromid (100 Grm.) langsam und unter Abkühlen eingegossen. Zuerst mußte dabei die Einwirkung durch Schütteln unterstützt werden, da das Sulfobromid nicht in Alkohol löslich ist. Sobald sich aber das erstere einigermaßen zersetzt hat, geht die Einwirkung sehr energisch vor sich, indem das Sulfobromid in dem entstandenen Aethylderivat sich löst.

Aus der nach Beendigung der Reaction erhaltenen klaren Flüssigkeit konnte dann durch Eingießen in Wasser ein gelbes Oel ausgefällt werden, welches, nachdem es durch Schütteln mit neuen Mengen Wasser völlig vom anhaftenden Bromwasserstoff befreit war, durch Stehen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe leicht klar und trocken erhalten werden konnte.

Dasselbe bildete ein schwach gelbgefärbtes, an der Luft stark rauchendes Liquidum, dessen Menge 65,0 Grm. betrug. Eine Analyse desselben, nach der Methode von Carius durch Erhitzen einer gewogenen Menge mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber ausgeführt, ergab einen Bromgehalt von 30,7 pC. Diefs bewies, dafs das erhaltene Product kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge zweier Aetherbromide, P²S³(OC²H⁵)²Br² und P²S³(OC²H⁵)³Br war, indem ersteres 39,21, letzteres 21,08 pC. Brom verlangt. Die ganze Menge der erhaltenen Flüssigkeit wurde deshalb in dem gleichen Volum Alkohol gelöst, einige Zeit stehen gelassen und dann mit Wasser ausgefällt.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe ergab das erhaltene Product bei der Analyse folgende Zahlen :

- 0,9287 Grm. Substanz lieferten 0,4627 AgBr, entsprechend 0,1969 Br = 21,20 pC., 1,7534 BaSO⁴, entsprechend 0,2408 S = 25,93 pC., und 0,5443 P²O⁷Mg², entsprechend 0,1520 P = 16,37 pC.

2. Beim Verbrennen mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei gaben 0,4866 Grm. Substanz 0,3426 CO², entsprechend 0,09343 C = 19,24 pC., und 0,1795 H²O, entsprechend 0,01995 H = 4,10 pC.

Daraus folgt, dafs der Verbindung die Formel P²S³(OC²H⁵)³Br zukommt :

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
P	16,62	16,37	—
S	25,74	25,93	—
Br	21,45	21,20	—
C	19,30	—	19,24
H	4,02	—	4,10
O	12,87	—	—
	<hr/> 100,00.		

Das *Triäthoxyipyrophosphorsulfobromid* bildet eine gelbe klare Flüssigkeit, welche erst nach längerem Stehen an der Luft schwach raucht. Sie besitzt einen ätherischen, jedoch noch an das Sulfobromid erinnernden Geruch, hat ein spec. Gewicht = 1,3567 bei 19° C. und ist nicht unzersetzt destillirbar.

Mit Wasser und wässerigen Alkalien zusammengebracht tritt unter Schwefelabscheidung langsam Zersetzung ein. Alkoholische Lösungen zersetzen das Aetherbromid schneller, weil dieses in Alkohol löslich ist. Es entstehen in diesem Fall mercaptanartige Producte, Phosphorsäure und Brommetall.

Zur Darstellung dieser Verbindung habe ich es am Vortheilhaftesten gefunden, zuerst, wie oben angegeben, ein Gemisch der beiden Aetherbromide darzustellen und dieses dann mit Alkohol völlig in das Triäthoxybromid überzuführen. Sobald nämlich der Alkohol irgend erhebliche Mengen Bromwasserstoffsäure gelöst enthält, tauscht er nur schwierig das Aethoxyl gegen Brom aus. Man erhält so 60 bis 65 pC. der berechneten Menge.

Pyrosulfophosphorsäureäthyläther, $P^2S^3(OC^2H^5)^4$.

Diese Verbindung läßt sich leicht aus der vorhergehenden durch längeres Digeriren mit Alkohol erhalten. Man löst dazu das Aetherbromid etwa in dem dreifachen Volum Alkohol und erhitzt am umgekehrten Liebig'schen Kühler einige Stunden im Wasserbade auf 40° C. Die erkaltete Flüssigkeit wird dann mit Wasser gefällt, der ausgeschiedene Aether gewaschen und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse ergab :

1. 0,7339 Grm. Substanz lieferten 1,5341 $BaSO^4$, entsprechend 0,2106 S = 28,71 pC., und 0,4753 $P^2O^7Mg^2$, entsprechend 0,01327 P = 18,09 pC.
2. 0,4263 Grm. Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei 0,4409 CO^2 , entsprechend 0,1202 C = 28,21 pC., und 0,2340 H^2O , entsprechend 0,0260 H = 6,10 pC.

Die Verbindung war also der gesuchte Aether $P^2S^3(OC^2H^5)^4$:

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
P	18,34	18,09	—
S	28,40	28,71	—
C	28,40	—	28,21
H	5,92	—	6,10
O	18,94	—	—
	<hr/> 100,00.		

Das *pyrosulfophosphorsaure Aethyl* bildet eine gelbe, schwach aromatische, an Terpentinöl erinnernde Flüssigkeit, welche sich mit Wasserdämpfen theilweis unzersetzt destilliren läßt. Ihr spec. Gewicht ist bei 17° C. = 1,1892.

Ich will hier auf eine Relation der spec. Gewichte des Pyrophosphorsulfobromids und seiner Aethylderivate aufmerksam machen, welche jedoch möglicherweise nur auf einem Zufall beruht.

Die Differenz der spec. Gewichte vom Pyrobromid und Triäthoxybromid verhält sich nämlich zu der von Pyrobromid

und neutralem pyrosulfophosphorsaurem Aethyl, wie die Differenz der Bromgehalte dieser Verbindungen.

Spec. Gewicht $P^2S^3Br^4$ — spec. Gewicht $P^2S^3(OC^2H^5)^3Br = 0,9054$.

Spec. Gewicht $P^2S^3Br^4$ — spec. Gewicht $P^2S^3(OC^2H^5)^4 = 1,0729$.

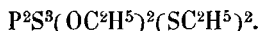
$$0,9054 : 1,0729 = 3 : 4.$$

$$4 \cdot 0,9054 = 3,62.$$

$$3 \cdot 1,0729 = 3,21.$$

Mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr bis 60° erhitzt wurde das pyrosulfophosphorsaure Aethyl unter Bildung einer weissen amorphen Substanz zersetzt. Doch war die Menge derselben nicht genügend, um eine Analyse vornehmen zu können, ebenso wie die unkrystallinische Beschaffenheit derselben auch zur weiteren Untersuchung nicht einlud. Aller Analogie nach müfste die Substanz das Amid $P^2S^3(NH^2)^4$ sein.

Diäthoxyldiäthylsulfylpyrosulfophosphorsäureäther,



Bei der Darstellung der vorigen Verbindung bemerkt man immer beim Trocknen über Schwefelsäure am Boden des Gefäßes eine Menge kleiner weifser Krystalle, von denen man leicht den flüssigen Aether vermittelt Filtriren durch Asbest trennen kann.

In bedeutend gröfserer Menge erhält man diese Substanz, wenn man statt absoluten, wässerigen Alkohol auf Pyrophosphorsulfobromid bei einer Temperatur von 40° einwirken läfst. Beim Verdunsten des Alkohols bilden sich dann grofse schöne tafelförmige Krystalle, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden müssen.

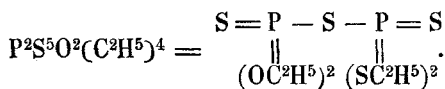
Die allerergiebigste Quelle zur Bildung dieser Verbindung ist aber die als unreines Metasulfobromid oben besprochene Verbindung. Behandelt man diese mit Alkohol, so scheint zuerst gar keine Einwirkung einzutreten, nach einiger

Zeit jedoch erwärmt sich die Flüssigkeit, mitunter bis zum Sieden des Alkohols und der zähe Körper verschwindet zum größten Theil. Beim Erkalten scheidet sich eine große Menge der betreffenden Verbindung aus.

Eine Verbrennung mit chromsaurem Blei führte zu folgenden Zahlen :

0,4107 Grm. Substanz lieferten 0,3891 CO², entsprechend 0,10616 = 25,84 pC., und 0,2018 H²O, entsprechend 0,02242 H = 5,46 pC.

Danach hatte also die Verbindung die Zusammensetzung



	Berechnet	Gefunden
P	16,76	—
S	43,25	—
O	8,63	—
C	25,95	25,84
H	5,41	5,46
	100,00.	

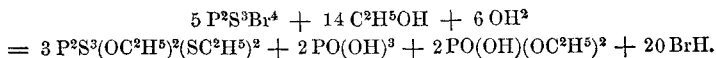
Dieser Aether ist schon früher von Carius*) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf disulfophosphorsaures Aethyl dargestellt und als pentasulfoxyphosphorsaures Aethyl $\text{O}^2\{(\text{PS})^2$
 $\text{S}^3\{(\text{C}^2\text{H}^5)^4$ bezeichnet worden.

Derselbe bildet farblose, monokline, in der Kälte geruchlose Krystalle, die leicht gut ausgebildet erhalten werden können. Das spec. Gewicht derselben ist nach Carius 1,3175 bei 25° C., ihr Schmelzpunkt 71,2° C.

Bei der Bildung dieser Verbindung aus P²S³Br⁴ entstehen gleichzeitig, aufser Bromwasserstoff, Phosphorsäure und Diäthylphosphorsäure, die sich leicht durch ihr lösliches Bleisalz von der gewöhnlichen und der Monäthylphosphorsäure unterscheiden läßt.

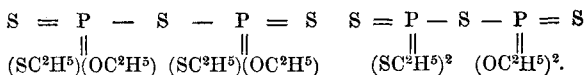
*) Beitrag zur Theorie der mehrbasischen Säuren von L. Carius, S. 68.

Die Einwirkung geht also nach folgendem Schema vor sich:



Eine ähnliche Gleichung läßt sich auch für die Einwirkung des Metabromids aufstellen.

Der Theorie nach sollte es zwei Isomere dieses Aethers geben:

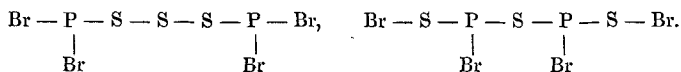


Spätere Untersuchungen müssen zeigen, welche von diesen beiden Formeln dem oben beschriebenen Aether zukommt und unter welchen Bedingungen die zweite isomere Verbindung erhalten werden kann.

Ich habe oben dem Pyrobromid $\text{P}^2\text{S}^3\text{Br}^4$ die Structurformel $\text{Br}^2_{\text{S}}\text{P} - \text{S} - \text{P}^{\text{Br}^2}_{\text{S}}$ gegeben. Dasselbe ließe sich aber auch noch anders constituirt auffassen. Erstens könnte man aus seiner Entstehung schliessen, daß dasselbe eine moleculare Addition von zwei Molecul Brom und 1 Molecul Dreifach-Schwefelphosphor sei, ähnlich wie viele Chemiker das Phosphorsuperchlorid als $\text{PCl}^3(\text{Cl}^2)$ auffassen.

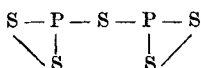
Daß diese Ansicht nicht richtig ist, haben die eben beschriebenen Aethoxylderivate bewiesen; denn wenn das Brom durch eine Gruppe mit freien Verwandtschaften ersetzt wird, so muß selbstverständlich auch der damit verbundene Rest P^2S^3 freie Affinitäten besitzen.

Ferner könnte man die Verbindung zwar als atomistische gelten lassen, aber vom dreiwertigen Phosphor ableiten wollen. Dann wären folgende zwei Formeln möglich:

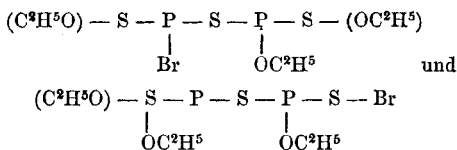


Was die erste Formel betrifft, so habe ich die Unwahrscheinlichkeit dieser und analoger Formeln schon oben ausführlich besprochen.

Die zweite Formel würde voraussetzen, daß sich bei der Einwirkung von Brom auf P^2S^3 je eine Verwandtschaftseinheit von zwei Atomen Schwefel vom Phosphor lösten und je ein Bromatom mit sich verbänden, ebenso wie eine ähnliche Lösung der Affinitätseinheiten bei der Einwirkung von Chlor auf Benzol eintritt. Diese Annahme halte ich aber erstens deshalb für unwahrscheinlich, weil die Affinität des Broms gegen Schwefel eine so geringe, die des Schwefels zum Phosphor aber eine bedeutende ist, und zweitens weil dann aller Analogie nach der Fünffach-Schwefelphosphor die Zusammensetzung:



haben müßte, eine Annahme, deren Unwahrscheinlichkeit sofort ersichtlich. Auch müßte es dann zwei isomere Triäthoxybromide geben, nämlich:



eine Folgerung, welche durch die experimentelle Untersuchung nicht bestätigt wird.

II. Orthophosphorsulfobromid *), PSBr^3 .

Dieses Bromid läßt sich, wie schon oben angegeben, aus den Zersetzungsproducten des Pyrobromids durch die Wärme erhalten. Doch will ich, ehe ich diese Bildungsweise bespreche,

*) Vorläufige Mittheilung siehe Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 777 u. **5**, 4.

zuvor eine leichtere Methode zur Darstellung dieser Verbindung angeben, nach welcher man es in jeder beliebigen Menge bequem erhalten kann.

Man löst dazu gleiche Theile Phosphor und Schwefel für sich in Schwefelkohlenstoff auf und vereinigt dann die klaren Lösungen. Es ist dieß ganz ohne Gefahr, da, wie ich schon oben bemerkt, Phosphor und Schwefel in Lösung nicht auf einander einwirken.

Zu der so erhaltenen Flüssigkeit läßt man dann, unter stetem Abkühlen, aus einem Scheidetrichter tropfenweise 8 Th. Brom fließen und destillirt nach beendigter Einwirkung den Schwefelkohlenstoff, zuletzt im Kohlensäurestrom, ab. Man erhält so eine meist trüb aussehende Flüssigkeit, die man nun mit großer Flamme möglichst schnell destillirt. Das zuerst Uebergehende fängt man zweckmäßig als noch etwas schwefelkohlenstoffhaltig für sich auf. Es geht so viel Sulfobromid unzersetzt über, welches sich theils im Hals der Retorte, theils in der Vorlage, aus der darin übergehenden Flüssigkeit, in Krystallen absetzt. Das übrige Sulfobromid wird erhalten, wenn man den flüssigen Inhalt der Vorlage so lange mit immer frischen Mengen Wasser behandelt, bis das anfänglich gelbe, am Boden liegende Oel zu einer festen Masse erstarrt ist. Diese, welche ein Vereinigungsproduct von Sulfobromid und Wasser ist (siehe unten), wird, nachdem sie durch Appressen mit Fließpapier möglichst getrocknet, in Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung mit Chlorcalcium völlig vom Wasser befreit und dann der Schwefelkohlenstoff im Kohlensäurestrom abdestillirt. Das Sulfobromid bleibt dann als gelbe Flüssigkeit zurück, welche meistens erst bei Berührung mit einem festen Körper zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt.

Die Analyse derselben ergab folgende Resultate :

0,5631 Grm. Substanz lieferten 1,1047 AgBr, entsprechend 0,4454
 Br = 79,10 pC., 0,4379 BaSO⁴, entsprechend 0,06013 S =
 10,60 pC. und 0,2018 P²O⁷Mg², entsprechend 0,05636 P =
 10,01 pC.

Diese Zahlen ergeben die Formel PSBr³ :

	Berechnet	Gefunden
P	10,23	10,01
S	10,56	10,60
Br	79,21	79,10
	<hr/>	<hr/>
	100,00	99,71.

Das *Orthophosphorsulfobromid* wurde von Baudrimont*) zuerst erhalten und zwar durch Einwirkung von Phosphorsuperbromid auf Schwefelwasserstoff oder Schwefelantimon und durch directe Vereinigung von Phosphorbromür und Schwefel.

Dasselbe bildet nach diesem Chemiker eine gelbe, sehr dichte Masse von ekelregendem Geruch. Nach meinen Beobachtungen bildet dasselbe gelbe Octaëder des regulären Systems, welche aus einer Lösung in Phosphorbromür gut ausgebildet erhalten werden können, oder in geschmolzenem Zustande eine gelbe strahlig krystallinische Masse. Es besitzt einen aromatisch stechenden, die Augen heftig reizenden Geruch und schmilzt bei 38° C. **). Ist es einmal geschmolzen, so bleibt es lange Zeit flüssig — in kleineren Mengen tage-, ja wochenlang —, erstarrt aber sofort bei Berührung mit einem festen Körper. Da das Sulfobromid leicht darstellbar ist, so läßt sich dieses Verhalten sehr gut als Vorlesungsversuch benutzen, um den Proceß des Ueberschmelzens daran zu veranschaulichen. Man schließt dazu in ein Glasrohr etwas von der Verbindung ein und schmilzt dieselbe mit der Vorsicht, dafs noch ein kleines Stück des festen Körpers zurück-

*) Compt. rend. **53**, 517; Zeitschrift für Chemie 1862, 120.

) Die Angabe (Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. **4, 777), dafs der Schmelzpunkt bei 35° C. liege, beruht auf einer Verwechslung des reinen Sulfobromids mit dem Hydrat PSBr³ + H²O, welche Verbindung bei 35° C. schmilzt; siehe unten.

bleibt. Läßt man dann den geschmolzenen Theil in das andere Ende des Rohrs laufen, so bleibt er auch beim Abkühlen flüssig, erstarrt aber sofort, wenn man ihn wieder zurückfließen läßt.

Das spec. Gewicht des Sulfobromides ist = 2,85 bei 17° C.

Mit Phosphorsuperchlorid setzt es sich einfach um, indem Phosphorsuperbromid und Phosphorsulfochlorid entstehen :



In Aether, Schwefelkohlenstoff, Phosphorchlorür und -bromür ist es leicht löslich. Mit Alkohol geht es sehr leicht Umsetzung ein, indem der schon von Carius dargestellte Aether $\text{PS}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$ als farblose, aromatisch riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit gebildet wird.

Gegen Wasser ist das Sulfobromid ziemlich beständig. In der Kälte wird es erst nach längerer Zeit davon angegriffen, beim Erhitzen geht die Einwirkung zwar schneller vor sich, ein großer Theil des Bromids geht aber unzersetzt mit den Wasserdämpfen über. Die Zersetzung selbst ist eine sehr eigenthümliche.

Es schien nämlich, als ob das Wasser rein katalytisch auf das Phosphorsulfobromid einwirkte und diefs zum größten Theil in Phosphorbromür resp. phosphorige Säure und Bromwasserstoff und freien Schwefel spaltete, während nur wenig Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff dabei gebildet wurde.

Bei einer quantitativen Bestimmung der Zersetzungsproducte, welche so ausgeführt wurde, daß eine gewogene Quantität Phosphorsulfobromid einige Stunden mit Wasser auf 100° erhitzt wurde, lieferten 1,1343 Grm. Substanz 0,0861 freien Schwefel = 7,59 pC. und 0,1138 $\text{P}^2\text{O}^7\text{Mg}^2$ = 2,81 pC. Phosphor. Das Filtrat von der gefällten phosphorsauren Ammoniak-Magnesia wurde dann mit Salpetersäure gekocht, um die phosphorige Säure in Phosphorsäure zu verwandeln, und so 0,2937 Grm. $\text{P}^2\text{O}^7\text{Mg}^2$ erhalten, entsprechend 7,23 pC. Phosphor. Der der phosphorigen Säure zugehörige Phosphor, entsprach dem gebildeten Schwefel, indem 7,59 pC. Schwefel 7,34 pC. Phosphor verlangen. Es waren also nur 28,01 pC. des Phosphorsulfobromids

in Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure, und 71,99 pC., d. h. das $2\frac{1}{2}$ (genau 2,57)-fache in Schwefel und phosphorige Säure zersetzt.

An eine Reduction der Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoff in statu nascendi war hierbei nicht zu denken, da sonst auch bei der Zersetzung von Phosphorsulfochlorid phosphorige Säure sich bilden müßte, was nicht der Fall ist. Ich untersuchte nun das Product der Einwirkung von Natronlauge auf Phosphorsulfochlorid, das von Wurtz zuerst dargestellte schwefelphosphorsaure Natron $PS(NaO)^3$ und glaube in dem Verhalten dieses Salzes den Schlüssel zu der sonderbaren Zersetzung des Phosphorsulfochlorids gefunden zu haben.

Wurtz giebt an, dafs wenn man aus dem schwefelphosphorsauren Natron durch Säuren die freie Schwefelphosphorsäure abscheiden wolle, diese sofort in Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure zersetzt werde. Diefs ist jedoch nicht ganz richtig, indem neben obigen Producten auch immer phosphorige Säure und Schwefel entstehen. Man kann diefs leicht dadurch nachweisen, dafs man Phosphorsulfochlorid mit Natronlauge einige Minuten in einem Reagenscylinder kocht, dann von dem noch nicht zersetzten Phosphorsulfochlorid abgießt und nun mit Salzsäure übersättigt. Es entsteht dann in der Kälte nach einiger Zeit, beim Kochen rascher, eine Trübung von ausgeschiedenem Schwefel und im Filtrat sind reichliche Mengen von phosphoriger Säure.

Durch diese Beobachtung erklärt sich, wie mir scheint, sehr ungezwungen die Zersetzung des Phosphorsulfochlorids und -chlorids durch Wasser.

Da diese Verbindungen nämlich mit Wasser zusammengebracht sowohl den Schwefel, wie das Chlor oder Brom austauschen, so können verschiedene Producte entstehen, je nachdem zuerst der Schwefel oder das Chlor resp. Brom ausgetauscht werden. Tritt zuerst der Schwefel aus, so bildet sich

zuerst Schwefelwasserstoff und Phosphoroxychlorid, welche letztere Verbindung dann sofort in Salzsäure und Phosphorsäure zerfallen muß; die Endproducte sind also neben den Haloidsäuren Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure. Tritt aber zuerst das Chlor resp. Brom aus, so entstehen zunächst $\text{PS}(\text{OH})^3$ und Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure. Da nun, wie oben gezeigt, die erstere Verbindung theilweise in freien Schwefel und phosphorige Säure zerfällt, so müssen diese Verbindungen auch unter den Endproducten der Zersetzung sein. Nun liegt der erstere Fall offenbar bei dem Phosphorsulfochlorid vor, der letztere beim Phosphorsulfobromid, indem in diesen Verbindungen das Brom viel leichter als das Chlor ersetzt werden kann, da man nach Carius*) Phosphorsulfochlorid in zugeschmolzenen Röhren erhitzen muß, um $\text{PS}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$ zu erhalten, hingegen Phosphorsulfobromid sogleich von Alkohol zersetzt wird.

Allerdings entsteht bei der Zersetzung des schwefelphosphorsauren Salzes nicht dieselbe Menge phosphoriger Säure, wie bei der Zersetzung des Phosphorsulfobromids; allein es ist dies auch nicht anders möglich, da bei einer Zersetzung, wo es auf den Unterschied der Größe der Affinitäten ankommt, mit der zwei Körper in einer Verbindung festgehalten werden, es gewiß von großem Einfluß sein wird, ob darin zwei so verschiedene Dinge wie Br und NaO enthalten sind.

Ich habe oben angegeben, daß das Orthophosphorsulfobromid auch aus dem Pyrophosphorsulfobromid erhalten werden könne. Unterwirft man nämlich letzteres der Destillation, so geht ziemlich constant bei 205° eine gelblich gefärbte Flüssigkeit über, welche im Wesentlichen aus einer Verbindung P^2SBr^6 besteht. Nachdem dieses Product noch einigemal

*) Beitrag zur Theorie der mehrbasischen Säuren von L. Carius, S. 10.

destillirt, um dasselbe vom mit übergegangenen PSBr^3 völlig zu trennen, lieferte der bei 205° siedende Theil bei der Analyse folgende Zahlen :

1. 0,8580 Grm. Substanz gaben 1,6966 AgBr, entsprechend 84,10 pC. Br, 0,4000 BaSO^4 , entsprechend 6,1 pC. S, und 0,3301 $\text{P}^2\text{O}^7\text{Mg}^2$, entsprechend 10,7 pC. P.
2. 0,5017 Grm. Substanz gaben 0,9871 AgBr, entsprechend 83,7 pC. und 0,2035 BaSO^4 , entsprechend 5,56 pC. S und 0,2016 $\text{P}^2\text{O}^7\text{Mg}^2$, entsprechend 11,12 pC. P.

Analyse 1. und 2. sind von Producten verschiedener Darstellung.

Diesen Zahlen nach war die Verbindung nach der Formel P^2SBr^6 zusammengesetzt :

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
Br	83,61	84,10	83,70
S	5,59	6,10	5,56
P	10,80	10,70	11,12
	100,00	100,90	100,38.

In einer Kältemischung von Eis und Kochsalz erstarrt diese Verbindung zu einer weissen Masse, die bei -5° C. wieder zu schmelzen beginnt. Sie siedet bei 205° unter theilweiser Zersetzung, so dafs dieselbe durch vielfach wiederholte Destillation gänzlich in Schwefel und Phosphorbromür zerlegt werden kann. Diese Verbindung ist demnach wohl als eine moleculare Addition von $\text{PSBr}^3 + \text{PBr}^3$ zu betrachten, analog der Verbindung $\text{POCl}^3 + \text{BCl}^3$ von Gustavson *).

Auch durch langsame Destillation von Orthophosphorsulfobromid erhält man die Verbindung P^2SBr^6 . Bei schneller Destillation ist letzterer viel unzersetztes Sulfobromid beigemengt, welches sich in der Vorlage zu gelben Krystallen verdichtet.

*) Zeitschrift für Chemie 1871, 417.

Gießt man die Verbindung P^2SBr^6 in Wasser und betordert die Zersetzung durch häufiges Umrühren, Abgießen des bromwasserstoffhaltigen Wassers und Ersetzen desselben durch frisches, so erstarrt die zuerst als gelbes Oel am Boden liegende Verbindung zu einer festen krystallinischen, an der Luft nicht rauchenden Masse. Dieselbe wurde mit Fließpapier abgepresst, so lange als dieses noch feucht wurde, und dann über concentrirte Schwefelsäure oder Kalihydrat zum völligen Trocknen hingestellt. Merkwürdigerweise war die Verbindung dann sogar nach Wochen noch wasserhaltig, und rauchte nun stark unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure.

Es lag daher die Vermuthung nahe, dafs dieselbe das Wasser nicht als anhängendes, sondern als chemisch gebundenes oder als Krystallwasser enthalte. Die Verbindung wurde daher, nachdem sie einige Zeit über gepulvertem Kalihydrat unter einer Glasglocke gestanden hatte, mit chromsaurem Blei verbrannt, um den Wassergehalt quantitativ zu bestimmen.

1. 1,4065 Grm. Substanz lieferten 0,0837 H^2O , entsprechend 5,96 pC.
2. 1,2422 Grm. Substanz lieferten 0,0672 H^2O , entsprechend 5,41 pC.

Bei Analyse 1. hatte die Verbindung nach vollständigem Appressen eine Stunde, bei Analyse 2. drei Stunden über Kalihydrat gestanden und rauchte im letzteren Falle schwach.

Obige Zahlen stimmen ziemlich gut auf die Formel $PSBr^3 + H^2O$.

	Berechnet	Gefunden		Mittel
		1.	2.	
H^2O	5,607	5,96	5,41	5,68.

Das Bromid $PSBr^3 + PBr^3$ hatte sich also so zersetzt, dafs an die Stelle des Phosphorbromürs ein Molecül Wasser getreten war.

Dieses Hydrat bildet eine schöne gelbe krystallinische Masse, von aromatischem, die Augen reizendem Geruch, welcher beim Appressen der Verbindung mit Fließpapier besonders unangenehm hervortritt. Das spec. Gewicht desselben

ist bei 18° C. = 2,7937. Es schmilzt bei 35° C. und zerfällt dabei in Wasser und reines Sulfobromid.

Anfangs raucht das Hydrat nicht an der Luft, nach einigen Tagen bildet sich jedoch Bromwasserstoffsäure, indem eine allmähliche Zersetzung der Verbindung eintritt. Man könnte diese auch als atomistische Verbindung $PBr^3(SH)(OH)$ auffassen, doch ist dies deshalb nicht wahrscheinlich, weil, wenn man die Verbindung in Schwefelkohlenstoff löst, das Wasser abgeschieden wird und sich dann durch Chlorcalcium entfernen läßt.

Ich stelle zum Schlufs dieser Abhandlung die von mir neu dargestellten und die ihnen zugehörigen bekannten Verbindungen mit den von mir als wahrscheinlich betrachteten rationalen Formeln übersichtlich zusammen :

Anhydride	Meta-reihe	Pyroreihe	Orthoreihe
P^2O^5	$PO^2(OH)$	$(HO)^2OP-O-PO(OH)^2$ $(C^2H^5O)^2OP-O-PO(OC^2H^5)^2$ $(C^2H^5O)^2SP-O-PS(OC^2H^5)^2$	$PO(OH)^3$ $PO(OH)^2C^2H^5$ $PO(OH)(C^2H^5)^2$ $PO(C^2H^5)^3$
P^2S^5		$(HO)^2SP-S-PS(OH)^2 *$ $(C^2H^5O)^2SP-S-PS(OC^2H^5)^2$ $(C^2H^5O)^2SP-S-PS(SC^2H^5)^2$	$PS(OH)^3 *$ $PS(OC^2H^5)^2(OH)$ $PS(OC^2H^5)^3$ $PS(SC^2H^5)(OC^2H^5)OH$ $PS(SC^2H^5)(OC^2H^5)^2$ $PS(SC^2H^5)^2OH$ $PS(SC^2H^5)^2(OC^2H^5)$ $PS(SC^2H^5)^3$ $PS(SH)^3 *$ $PS(SC^2H^5)^2(SH)$

*) Diese Verbindungen sind nicht in freiem Zustande, sondern nur in ihren Salzen bekannt.

Anhydride	Meta- reihe	Pyroreihe	Orthoreihe
PCl^5		$\text{Cl}^2\text{OP-O-POCl}^2$	POCl^3 $\text{POCl}^2(\text{OC}^2\text{H}^5)$ $\text{POCl}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$ $\text{PO}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$ PSCl^3 $\text{PS}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2\text{Cl}$ $\text{PS}(\text{OC}^2\text{H}^5)(\text{SC}^2\text{H}^5)\text{Cl}$ $\text{PS}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$
PCl^3Br^2		PBr^5	POCl^2Br POBr^3 PSCl^2Br PSBr^3
	PS^2Br	$\text{Br}^2\text{SP-S-PSBr}^2$ $(\text{OC}^2\text{H}^5)\text{BrSP-S-PS}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2.$	

Diese Verbindungen sind theils von Hofmann, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **5**, 110, theils von Carius, Beitrag zur Theorie der mehrbasischen Säuren, Heidelberg 1861, theils von Wichelhaus, diese Annal. Supplbd. **6**, 257, theils von Geuther und mir, Jenaische Zeitschr. **7**, 103, theils von mir in dieser Abhandlung und Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **5**, 6 u. 9 beschrieben. Die übrigen finden sich in den meisten Lehrbüchern angegeben.

Karlsruhe, Laboratorium des Polytechnicums, Juni 1872.

