III. *Ueber die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf die Sauerstoffverbindungen; von Rudolph Weber*¹⁾.

Der Fünffach Chlorphosphor, dessen Einwirkung auf organische Körper in neuerer Zeit mehrfach studirt worden ist, hat auch den Ausgangspunkt für einige Verbindungen gebildet, welche als Beispiele für die Substitutionen im Bereiche der anorganischen Chemie von Interesse geworden sind. In dem Folgenden wollen wir eine Reihe von Zersetzungserscheinungen betrachten, veranlaßt durch die Einwirkung des Chlorphosphors auf sehr verschiedenartige Körper. Es wird sich aus diesen Versuchen ergeben, daß eine große Anzahl von selbst sehr stabilen Verbindungen durch denselben zersetzt werden kann, vielleicht nur wenige Gruppen zusammengesetzter Körper Widerstand zu leisten vermögen und wir damit zu dem Schlusse berechtigt sind, daß der Fünffach-Chlorphosphor ein höchst energisch wirkendes Agens ist, dessen Wirksamkeit selbst auf die verschiedenartigsten Fälle sich erstreckt. — Wir wollen zunächst die Zersetzung der Sauerstoffverbindungen näher betrachten.

Sehr viele in der Natur vorkommende oder künstlich erzeugte Oxyde sowie deren Verbindungen, welche den stärksten Reagentien oft hartnäckig widerstehen, werden in der Glühhitze durch die Dämpfe des Fünffach-Chlorphosphors mehr oder weniger leicht zerlegt. Der einfache Apparat, mit Hülfe dessen diese Zersetzungen sich leicht ausführen lassen, besteht aus einem 7 bis 8 Zoll langen schwer-schmelzbaren Glasrohre, welches an dem einen Ende knieförmig gebogen und dort zugeschmolzen ist. Das Rohr wird von einer passenden Drahtklemme getragen und kann durch eine Gaslampe an der Stelle, wo das Oxyd sich be-

1) Eine kurze Anzeige von dieser Arbeit wurde der K. Akad. bereits am 28. Febr. d. J. mitgetheilt (s. Monatsbericht, 1859 Febr. S. 229).

findet, stark erhitzt werden. In den kürzeren Schenkel wird zunächst Chlorphosphor geschüttet und derselbe, sobald das Oxyd in dem Rohre zum Glühen erhitzt ist, durch gelindes Erwärmen verdampft. Die bei der Wechselwirkung erzeugten flüchtigen condensirbaren Producte werden in einen Reagensgläschen aufgefangen, in welches der offene Theil der Röhre, der durch einen das Gläschen verschließenden Kork geführt ist, mündet.

Kieselsäure, im Zustande wie sie bei der Bereitung der Kieselflussäure erhalten oder bei Analysen von Silicaten ausgeschieden wird, wurde, nachdem sie heftig geglüht worden, noch warm in das Rohr gebracht, bis zum Glühen erhitzt und die Dämpfe des Fünffach-Chlorphosphors darüber geleitet. Sofort entstehen im Rohre weißse Nebel, die zu einer farblosen beweglichen Flüssigkeit in dem vorgelegten Glase sich verdichten. Die Kieselsäure nimmt in dem Maasse als die Flüssigkeit sich vermehrt, sichtlich ab. Das Destillat ist gewöhnlich durch etwas unveränderten Fünffach-Chlorphosphor getrübt, durch vorsichtige Rectification wird es wasserhell erhalten. Diese Flüssigkeit enthält neben den Zersetzungsproducten des Chlorphosphors, dem Phosphoroxychloride, Chlorsilicium, denn mit wenig Wasser gemischt, erbitzt sie sich nach einigen Augenblicken sehr stark, stößt Dämpfe von Salzsäure aus und erstarrt darauf zu einer Gallerte, die mit mehr Wasser in Berührung gebracht, sich nicht wieder löst, ein Verhalten, welches für die Kieselsäure sehr charakteristisch ist. Ich habe bisher noch nicht mit solchen Mengen dieses Destillats operirt um entscheiden zu können, ob durch fractionirte Destillation eine annähernde Trennung des Chlorsiliciums zu erreichen ist; die beträchtliche Verschiedenheit der Siedepunkte von Chlorsilicium und dem Phosphoroxychloride läßt dies wohl vermuthen.

Quarzpulver, selbst fein geschlämmtes, wird zwar deutlich aber weniger leicht und schnell zersetzt, wahrscheinlich weil die Oberfläche des Pulvers bedeutend kleiner als die der feinvertheilten Kieselsäure ist, vielleicht auch wird

die Kieselsäure in diesem Zustande weniger leicht zersetzt.

Die Zersetzbarkeit der Kieselsäure erstreckt sich auch auf deren Verbindungen mit Basen. Wird das feine Pulver verschiedener Silicate wie oben behandelt, so findet die Einwirkung des Chlorphosphors auf dasselbe mehr oder weniger leicht statt. Feldspath wird entschieden angegriffen; im flüssigen Destillat ist die Kieselsäure leicht nachweisbar, desgleichen die Thonerde etc. in den Sublimationsproducten. Dasselbe gilt vom Granat.

Bemerkenswerth ist, daß die Glasröhren selbst bei starker Glühhitze der Einwirkung des Chlorids gut widerstehen; bei längerer Dauer des Versuchs wird indessen der Angriff merkbar, deshalb findet man geringe Mengen Chlorsilicium in den Destillationsproducten selbst kiesel-säurefreier Körper, welche auf diese Weise in Glasröhren bei starker Glühhitze den Dämpfen des Chlorids ausgesetzt waren.

Die Titansäure wird schon leicht bei mäßiger Glühhitze zersetzt; die Producte sind höchst wahrscheinlich Titanchlorid und Phosphoroxychlorid. Das Destillat raucht an der Luft stark, giebt mit viel Wasser eine etwas trübe Lösung, in der durch Kochen ein starker weißer Niederschlag erfolgt.

Zinnstein und geglühtes Zinnoxid verhalten sich ähnlich. Schon der starke Dampf, der aus der Röhre strömt, sobald das Oxyd in der Atmosphäre des Chlorphosphors glühet, zeigt den Beginn des Processes. In dem übergehenden Destillate, welches von Wasser unter Erwärmung aufgenommen wird, läßt sich natürlich das Zinn leicht ferner nachweisen.

Die Thonerde selbst in ihrem dichtesten Zustande ist gleichfalls zersetzbar; hierbei wird zugleich eine Doppelverbindung des Chloraluminiums mit dem Chlorphosphor erzeugt. Zunächst habe ich das Verhalten der auf nassem Wege bereiteten Thonerde untersucht und mich des obigen Apparates bedient. Die Thonerde war sehr rein, von

Schwefelsäure fast ganz frei und erschien nach starkem Glühen schneeweiss. In dem Dampfe des Chlorphosphors erhitzt, beginnt die Zersetzung schon vor der Glühhitze. Zunächst der glühenden Stelle des Rohrs condensirt eine schwer flüchtige Verbindung von Chloraluminium mit Fünffach-Chlorphosphor. Der unveränderte überschüssige Chlorphosphor und die aus demselben durch Aufnahme von Sauerstoff gebildeten flüssigen Producte verdichten sich erst in den kälteren Theilen des Rohres.

Der Corund, gewiss Thonerde im dichtesten Zustande, wird bei Glühhitze durch Chlorphosphordampf wie gewöhnliche Thonerde nur minder schnell zersetzt. Ich benutzte für diese Versuche die späthige Varietät des Corunds von Miask. Das Mineral wurde, nachdem es abgeschreckt worden, im Stahlmörser fein gepulvert und dann mit demselben wie oben verfahren. Die hierbei eintretenden Zersetzungserscheinungen, das Auftreten der schwer flüchtigen Doppelverbindung etc. sind den bei der Thonerde beschriebenen völlig gleich.

Diese Doppelverbindung habe ich auch auf directem Wege durch Vereinigung beider Chloride erhalten. Das Gemisch derselben wird in einer Glasröhre gelinde erwärmt, wobei dasselbe flüssig wird, während doch keins der Chloride für sich leicht schmilzt, sondern ohne zu schmelzen, sich sogleich verflüchtigt. Die Verbindung ist weniger leicht flüchtig als jedes der Chloride, daher läst sich ein Ueberschuss des Chlorphosphors z. B. leicht beseitigen. Nach dem Erkalten erstarrt die Verbindung zu einer gelblich weissen Masse, welche durch Wasser unter starker Erhitzung zersetzt und gelöst wird.

Die Analyse derselben bietet keine Schwierigkeiten; die mit dem Glasrohre gewogene Substanz wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Salpetersäure angesäuert, das Chlor durch Silberlösung gefällt. Nach Abscheidung des überschüssigen Silbers wurde das Filtrat mit Weinsteinssäure und mit Ammoniak versetzt und durch Magnesialösung die Phosphorsäure gefällt.

Thonerde wurde nicht direct bestimmt. Es ergab sich:

Angew. Subst.	Chlorsilber	phosphors. Magnesia.
0,721	2,389	0,237
0,603	2,003	0,196

Hieraus folgt auf 100 Th.

Chlor 81,90 82,10

Phosphor 9,25 9,12

Hiernach ist für die Verbindung die Formel

anzunehmen, welche in 100 Theilen voraussetzt:

Chlor 82,88

Phosphor 9,12

Aluminium 8,00

100,00.

Diese Verbindung kann unzersetzt destillirt werden. Mit Schwefel erwärmt zersetzt sie sich, und zwar bildet sich bei einem Ueberschuß desselben eine dunkel braunroth gefärbte Masse, welche wohl mit der roth gefärbten Substanz identisch ist, die ich durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Chloraluminium erhalten habe ¹⁾). Durch Phosphor wird in der Weise die Verbindung zerlegt, daß Dreifach-Chlorphosphor entsteht, welcher überdestillirt. Durch Erwärmen mit Chlorkalium wird die Verbindung desgleichen leicht zersetzt, es sublimirt Chlorphosphor, während das Chloraluminium mit dem Chlorkalium zusammentritt.

Beiläufig will ich erwähnen, daß auch die von mir früher erhaltene Verbindung

durch Chlorkalium gleichfalls zersetzt wird. Das Glied S Cl_2 , welches ich auf diesem Wege zu isoliren hoffte, ist im freien Zustande nicht beständig, zerfällt sogleich in freies Chlor und eine röthlich gefärbte Flüssigkeit, wahrscheinlich einfach Chlorschwefel. Darum ist auch keine Verbindung von Chlor und Schwefel durch directe Vereinigung beider Elemente isolirt zu erhalten, welche mehr Chlor als der einfach Chlorschwefel enthält; bei Ge-

1) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 421.

genwart von Chloraluminium und anderen Chloriden dagegen, welche mit diesen chlorreichen Verbindungen sich vereinigen, erfolgt deren Bildung leicht.

Die Zersetzung der Borsäure gelingt nur sehr schwer und theilweise. Das Glasrohr in dem der Versuch ausgeführt wurde, war in der Mitte etwas durch Aufblasen erweitert. Die sorgfältig entwässerte lange im Flusse erhaltene Borsäure wurde in diese Erweiterung gebracht und möglichst stark erhitzt. Durch ein Ansatzrohr wurden die etwa auftretenden gasförmigen Producte in Wasser geleitet. Die Alkoholflamme liefs dann einen geringeren Gehalt an Borsäure im Dëstillat erkennen, desgleichen erwiesen die flüssigen bald auftretenden Producte eine stattfindende Zersetzung.

Auch natürlich vorkommende Verbindungen von Oxyden, welche verschiedenen Mineralgruppen angehören, und zum Theil sehr schwer aufschliefsbar sind, lassen sich auf obige Weise zerlegen.

Sehr leicht wird Titaneisen von Egersund aufgeschlossen. Die flüchtigen Chloride von Eisen, Titan finden sich dem braunen Sublimate und den flüssigen Producten beigemischt. Werden diese vorsichtig mit Wasser gemischt, und jede Erhitzung möglichst vermieden, so entsteht eine fast klare Lösung, welche durch Kochen stark gefällt wird.

Diefs Verhalten möchte sich zur Nachweisung geringer Mengen von Titansäure in Mineralien aber besonders in Niederschlägen eignen. Bekanntlich enthalten leicht die bei der Analyse titanhaltiger Mineralien abgeschiedenen Bestandtheile etwas Titansäure; das angedeutete Verfahren könnte vielleicht zur Nachweisung derselben dienlich seyn.

Die zur Gruppe des Spinell gehörenden Mineralien wurden auf die oben beschriebene Weise in der Atmosphäre des Chlorphosphors erhitzt, gleichfalls zerlegt. Es wurden zu diesen Versuchen klare röthlichgefärbte Octaëder von edlem Spinell (Ceylon) fein im Stahlmörser gepulvert, das Pulver in eine schwer schmelzbare Glasröhre gebracht und in dem Dampfstromc des Chlorphosphors geglüht. Der Be-

ginn der Zersetzung wird durch das Auftreten von kleinen Tröpfchen der besprochenen Chloraluminiumverbindung angedeutet, welche zunächst der erhitzten Stelle der Röhre erscheinen. In Wasser löst sich dieß Destillat leicht auf, die Lösung wird durch Ammoniak weiß gefällt.

Leichter als dieß Mineral wird Chromeisenstein zerlegt. Hierbei erhält man ein braunes Sublimat, welches eine Verbindung von Eisenchlorid mit Chlorphosphor enthält, die gleich näher beschrieben werden soll, und das schwer flüchtige violette Chromchlorid. Letzteres hindert die Einwirkung sehr, indem es das unzerlegte Pulver überdeckt. Es möchte vortheilhaft seyn dasselbe in einen Strom von trockener Kohlensäure, nachdem die Einwirkung einige Zeit gedauert hat, zu verflüchtigen; dann ist nur nöthig den Chlorphosphor in ein kleines Retörtchen zu bringen, dessen Hals in die Glasröhre hinreichend weit hineinmündet und durch einen Kautschukring damit dicht verbunden wird. Nach Entfernung der Retorte wird das Rohr mit dem Gasentbindungsapparate verbunden. Die bei der Zersetzung erhaltenen Producte sind bis auf das violette Chromchlorid in Wasser leicht löslich, durch eine kleine Menge Zinnchlorür kann dieß jedoch auch, wie Pelouze gezeigt hat, leicht in Lösung gebracht werden. Ob diese Art des Aufschliefens für die Analyse dieses Minerals vielleicht brauchbar ist muß ich vorläufig noch unentschieden lassen.

Franklinit wird bedeutend leichter als obige Mineralien schon unter der Glühhitze zerlegt. Das Verhalten ähnlicher durch Säuren schon leicht zersetzbarer Verbindungen wird sich hiernach vernuthen lassen.

Die einfachen Oxyde verhalten sich wie die eben besprochenen Verbindungen; nur werden sie im Allgemeinen leichter angegriffen. In dem Bisherigen sind schon mehrere zu dieser Kategorie gehörigen Fälle besprochen, es soll nur noch Einiges über die Oxyde der schweren Metalle gesagt werden. Alle bis jetzt untersuchten Oxyde haben sich durch Chlorphosphor zersetzen lassen, die Zersetzung erfolgt unter Bildung von Chlormetallen und Phos-

phoroxchlorid, welches hier in einigen Fällen leicht vollständig rein erhalten werden kann. In vielen Fällen geschieht die Einwirkung mit solcher Energie, daß das Oxyd in dem Dampfe des Chlorphosphors lebhaft erglüht. Es ist deshalb für viele dieser Reactionen eine bis zum Glühen gesteigerte Temperatur nicht erforderlich und es lassen sich darum die hierher gehörigen Versuche mit einem 5 bis 6 Zoll langen unten zugeschmolzenem Glasröhrchen sehr bequem ausführen. In das Rohr wird zunächst Chlorphosphor geschüttet, hierauf das Oxyd, welches erhitzt und dann der Chlorphosphor verdampft wird. Die eintretende Zersetzung läßt sich in allen Fällen aus der Bildung flüssiger Producte leicht erkennen; häufig ist dieselbe indessen von einer intensiven Lichterscheinung begleitet. Sehr schön zeigt das Cadmiumoxyd das Glühphänomen, auch die calcinirten Mangan- und Kobaltoxyde erglühen lebhaft, wenn sie vorher erhitzt von dem Dampfe des Chlorphosphors berührt werden; ein besonderes schönes Licht entwickelt die Magnesia. Man wählt zu letzteren Versuchen zweckmäfsig ein mindestens ein $\frac{1}{4}$ Zoll weites Rohr, in welches man etwa 2 Grm. Chlorphosphor und auf denselben scharf geglühete Magnesia in einer 2 bis 3 Zoll hohen Schicht schüttet. Den oberen die Magnesia enthaltenden Theil der Glasröhre erhitzt man zuerst ziemlich stark und erzeugt dann rasch die Dämpfe des Chlorids, welche unter Entwicklung eines blendend weissen Lichts die Zerlegung bewirken.

Das Chromoxyd, selbst das stark geglühete, wird, wenn es in der Röhre vorher gelinde erhitzt worden, gleichfalls unter Erglühen zerlegt. Dabei sublimirt ein kleiner Theil des gebildeten Chromchlorids in violetten Krystallblättchen.

Eisenoxyd wird auch unter Feuererscheinung zersetzt; es tritt hierbei das gebildete Eisenchlorid mit dem Ueberschuß des Chlorphosphors in eine Verbindung, welche der entsprechenden Aluminiumverbindung ähnlich und auch auf directem Wege durch Vereinigung der Chloride wie diese zu erhalten ist. Auch diese Doppelverbindung ist schwerer

flüchtig als jedes der Glieder für sich, ein Umstand auf welchem wieder die Abscheidung des überschüssigen Chlorphosphors beruht. Dieselbe ist braun gefärbt leicht schmelzbar und in Wasser unter Erwärmung löslich. Der Gang der Analyse war genau derselbe, welchen ich bei der analogen Aluminiumverbindung eingeschlagen hatte.

Angew. Subst.	Chlorsilber.	Phos. Mag.
1,045	3,173	0,275

Hieraus folgt in 100 Th.

Chlor	75,05
Phosphor	7,40

Die Formel

erfordert:

Chlor	76,47
Phosphor	8,41
Eisen	15,12
	<u>100,00</u>

welche Werthe annähernd mit den gefundenen übereinstimmen.

Chlorwismuth schmilzt mit dem Chlorphosphor leicht zusammen, bildet aber damit wohl keine bestimmte, wenigstens keine unzersetzt flüchtige Verbindung. Das leicht schmelzbare Gemisch entläßt anfangs leicht, später erst bei höherer Temperatur einen Theil des Chlorphosphors, der letzte Antheil ist schwer zu verflüchtigen. Das längere Zeit stark erhitze Gemisch zeigte bei der Untersuchung nur 1,8 und 2,0 Proc. Phosphor, welche Zahlenwerthe zu keiner annehmbaren Formel führten.

Die Wolframsäure, selbst die stark gegläute, wird mit dem Chlorphosphor gemengt schon unterhalb der Temperatur zerlegt, bei welcher das Chlorid sublimirt. Bei einem günstigen Mischungsverhältniß verwandelt sich zuweilen das Gemenge fast ganz in eine braune Flüssigkeit. Persoz und Bloch führen an ¹⁾, daß sie eine Verbindung von Wolframsäure mit Phosphorchlorid erhalten haben, welche

1) *Compt. rend. T. 28, p. 389.*

eine Flüssigkeit darstellt, die unter 0° erstarrt und bei 95° siedet. Die Zusammensetzung sey:

Wie dieselbe dargestellt wird, ist aus der kurzen Mittheilung nicht zu ersehen. Ich habe mich vielfach vergebens bemüht eine solche Verbindung zu erhalten und habe mich überzeugt, daß die Wolframsäure wie die übrigen Sauerstoffverbindungen nur Sauerstoff gegen Chlor austauscht, und daß ferner hier Producte entstehen, deren Zusammensetzung von der Temperatur abhängt, bei welcher die Zersetzung durch Chlorphosphor stattgefunden hat.

Wird in einem schwerschmelzbaren Glasrohre die Wolframsäure zum Glühen erhitzt, während über dieselbe ein Strom von Fünffach-Chlorphosphordampf geführt wird, so geschieht die Zersetzung derselben mit großer Leichtigkeit. Es erscheint hierbei eine sehr flüchtige Flüssigkeit und eine schmelzbare minderflüchtige rosenrothe Verbindung, welche mit der ersten in der Röhre und der Vorlage sich sammelt. Der Ueberschuß der Wolframsäure findet sich nachher unverändert. Der ganze zum Theil schon flüssige Inhalt der Vorlage kann durch gelindes Erwärmen zu einer rothen Flüssigkeit geschmolzen werden; dieselbe wurde in ein knieförmiges Glasrohr gebracht, dessen offene Schenkel hierauf zugeschmolzen und das Rohr nun vorsichtig erwärmt wurde. Es destillirt alsdann eine vollkommen farblose Flüssigkeit über, welche sich in Wasser ohne Rückstand leicht auflöst; eine gewogene Menge derselben wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Salpetersäure angesäuert, durch Silberlösung das Chlor gefällt und zu dem Filtrate nach Abscheidung des überschüssigen Silbers Magnesiamixtur gesetzt. Es ergab sich aus:

Ang. Subst.	Chlorsilber.	Phosp. Magn.
0,506	1,430	0,364
0,401	1,107	0,270

woraus folgt auf 100 Th.

Chlor = 69,60; 68,41

Phosphor = 20,25; 18,96.

Nehmen wir den Rest für Sauerstoff, so erhalten wir Werthe, welche der Zusammensetzung des Phosphoroxychlorids entsprechen, denn dieser enthält in 100 Theilen:

Chlor	= 69,28
Phosphor	= 20,31
Sauerstoff	= 10,41
	<hr/> 100,00.

Wird die Destillation nicht vorsichtig geleitet, so ist das Destillat ein wenig roth gefärbt und giebt mit Wasser eine Lösung, in der eine geringe Menge von Wolframsäure suspendirt ist. Die für die zweite Analyse angewandte Flüssigkeit, welche etwas zu kleine Werthe für das Chlor und den Phosphor ergeben hat, war durch eine kleine Menge der Wolframverbindung schwach roth gefärbt und hinterließ beim Auflösen einige Flocken von Wolframsäure.

Der Rückstand, welcher nach der Entfernung des Oxychlorids im Rohre bleibt, ist schön rosenroth gefärbt; derselbe erstarrt beim Erkalten krystallinisch, wird durch Wasser zersetzt, indem Wolframsäure abgeschieden wird. Wird dagegen, wie oben angedeutet, die Zersetzung bei niedriger Temperatur ausgeführt, so erhält man statt der rothen eine braune Flüssigkeit. Bei vorsichtig geleiteter Destillation derselben verflüchtigte sich zunächst eine farblose Flüssigkeit, die sich in Wasser ohne Rückstand löste, also keine Wolframverbindung enthielt und wohl nur Phosphoroxychlorid war. Der beim Erkalten erstarrende Rückstand ist braun gefärbt, leicht schmelzbar, ziemlich schwer flüchtig; er wird durch Wasser zersetzt, indem ein braunes Pulver sich ausscheidet, derselbe verhält sich also wie das Zweifach-Chlorwolfram. In den meisten Fällen bildet sich bei der Zersetzung mit Wasser unmittelbar etwas von dem intermediären Oxyde, welches sich durch die intensiv blaue Färbung zu erkennen giebt.

Hieraus ist also zu schliessen, daß bei hoher Temperatur die Wolframsäure so zersetzt wird, daß die der Säure entsprechende Chlorverbindung neben Phosphoroxychlorid entsteht, während bei niedriger Temperatur die dem Oxyde

entsprechende Chlorwolframverbindung erhalten wird, welche mit Phosphoroxychlorid gemengt, eine braune Flüssigkeit bildet.

Bei vielen minder stabilen Verbindungen erfolgt die Zersetzung durch den Chlorphosphor oft schon bei gewöhnlicher Temperatur wie z. B. bei der wasserfreien Jodsäure.

Ein Gemenge von arseniger Säure mit dem Chloride erhitzt sich meist nach einiger Zeit so stark, daß die Masse schmilzt, ins Sieden kommt und öfter zum Theil selbst aus der Röhre geschleudert wird. Das Product der Wechselwirkung ist eine farblose Flüssigkeit.

Persoz und Bloch ¹⁾ beschreiben eine Verbindung von Chlorphosphor und arseniger Säure als eine farblose bei 110° siedende Flüssigkeit; wie dieselbe erhalten, ist nicht gesagt.

Die bei dem eben beschriebenen Vorgange erhaltene Flüssigkeit dürfte aller Analogie nach ein Gemisch von Dreifach-Chlorarsen und Phosphoroxychlorid seyn, deren Bildung nach der Gleichung:

ersichtlich ist. Die Trennung dieser Flüssigkeiten von nahe gleichem Siedepunkt habe ich nicht versucht.

Arsensäure mit dem Chlorphosphor gelinde erwärmt, entwickelt Chlor. Dabei bilden sich außerdem flüssige Producte, wahrscheinlich das obige Gemenge.

Molybdänsäure wird schon bei gewöhnlicher Temperatur gebräunt. Beim Erwärmen des Gemisches entsteht eine braune Flüssigkeit. Durch vorsichtige Destillation wird hieraus ein farbloses in Wasser lösliches Destillat, wohl Oxychlorid, erhalten. Der Rückstand zersetzt sich mit Wasser, es scheidet sich dabei auch etwas von dem intermediären Oxyde aus, welches die Flüssigkeit intensiv blau färbt.

Das chromsaure Chromsuperchlorid wird durch Chlorphosphor leicht zersetzt und liefert dabei eigenthümliche Producte. Wird Chlorphosphor mit dieser Flüssigkeit betropft und gelinde erwärmt, so verschwindet bald die schön

1) *Compt. rend. T. 28, p. 389.*

rothe Farbe, es bildet sich eine braune Masse, deren Lösung in Wasser auf Chromsäure reagirt; wahrscheinlich ist die Zersetzung noch nicht vollkommen gewesen. Bei gesteigerter Temperatur entweicht aus diesem Gemenge Chlorphosphor, Oxychlorid, wahrscheinlich auch Chlor, und es bildet sich ein schön blau gefärbtes Pulver, welches bei Glühhitze sich in violettes Chromchlorid verwandelt.

Dieser mit Vorsicht dargestellte Körper löst sich leicht in Wasser mit prächtig rosenrother Farbe; bald aber wird die Lösung trübe, die Farbe derselben wird matter und nach mehreren Stunden ist die Lösung rein grün gefärbt. Ist die Temperatur bei Verflüchtigung des Chlorphosphors zu hoch gesteigert, so löst sich das Pulver nicht ganz in Wasser, es bleibt unlösliches violettes Chromchlorid als Rückstand.

Dieser blaue Körper enthält Chromchlorid und Chlorphosphor, welcher bei dessen Siedepunkte noch nicht entweicht, sondern erst bei einer Temperatur flüchtig wird, bei der zugleich die Umwandlung des Chlorids in der unlöslichen Modification erfolgt. Die Natur dieses Körpers läßt sich aus den bisher angestellten Versuchen noch nicht mit Sicherheit erschliessen. So viel indessen geht aus denselben hervor, daß hier eine mit rother Farbe in Wasser lösliche Modification des Chromchlorids vorliegt, vielleicht in Verbindung mit Chlorphosphor. Dieselbe ist in der Auflösung, wie die spontane Farbenänderung zeigt, sehr unbeständig, auch wird sie leicht im trocknen Zustande durch Einfluß der Wärme in die unlösliche Modification übergeführt. Genauere Angaben hoffe ich in nächster Zeit mittheilen zu können.

Nachdem die Zersetzbarkeit der verschiedenen Oxyde durch Fünffach-Chlorphosphor dargethan ist, liegt die Vermuthung nahe, daß die anorganischen Sauerstoffverbindungen im Allgemeinen zerlegt werden können. Die Versuche, welche ich mit den Salzen schliesslich angestellt habe, bestätigten dies vollständig.

Bevor die hierhergehörigen Fälle kurz betrachtet werden

sollen, will ich erwähnen, dafs die englische Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur sehr stürmisch sogar von dem Chloride zersetzt wird, wahrscheinlich wird dabei das Hydratwasser zunächst zerlegt. Bringt man in concentrirte reine Säure das Chlorid in ganzen Stücken und in nicht zu grofser Menge, so entweicht, indem der Chlorphosphor sich löst, salzsaures Gas. Die Flüssigkeit raucht jetzt an feuchter Luft und entwickelt weisse schwere Nebel wie das nordhäuser Vitriolöl, wahrscheinlich auch hier von wasserfreier Säure herrührend. Beim Erwärmen destillirt zunächst eine farblose flüchtige Flüssigkeit, welche sich wie Phosphoroxychlorid verhält, deren Zusammensetzung ich aber nicht ermittelt habe. Wird so lange Chlor-Phosphor zugesetzt, als noch ein Aufbrausen entsteht, so erhält man schliesslich eine öartige rauchende Flüssigkeit, welche ich bis jetzt nicht näher untersucht habe. Nach Persoz und Bloch ¹⁾ bestehen zwei Verbindungen von Schwefelsäure mit Fünffach-Chlorphosphor; dieselben werden vielleicht hierbei gebildet. Schweflichte Säure verbindet sich, wie dort mitgetheilt, gleichfalls in zwei Verhältnissen mit dem Chloride. Ich habe das Verhalten des Fünffach-Chlorphosphors zur selenigen Säure untersucht und theile noch einige hierbei gemachte Beobachtungen mit. Beim Erwärmen wirken beide Körper auf einander, es entsteht eine Flüssigkeit, welche das sich tief gelb färbende Gemenge durchtränkt. Beim Erkalten wird die Farbe desselben heller. Durch vorsichtiges Erwärmen kann man eine farblose Flüssigkeit abdestilliren, welche sich in Wasser löst, deren Lösung aber mit schweflichter Säure erwärmt, selbst nach Tagen nicht eine Spur von Selen absetzt. Die Flüssigkeit ist wohl nur Phosphoroxychlorid. Der gelbe feste Rückstand löst sich farblos in Wasser auf. Ein ähnlich gelbgefärbtes Gemisch erhält man durch Erwärmen eines Gemisches von Selensuperchlorid Se Cl_2 und Fünffach-Chlorphosphor. Dafs die Färbung, wie zu vermuthen sehr nahe liegt, von ausgeschiedenem Selen herrührt, ist kaum anzunehmen, denn

1) *Compt. rend. T. 28, p. 67.*

das gelbe Gemisch löst sich ohne Ausscheidung von Selen in Wasser und verliert auch seine Farbe nicht, wenn es im Chlorstromc längere Zeit erwärmt, sogar sublimirt wird, es bildet sich hier wahrscheinlich eine Verbindung der Chloride, welche gelb gefärbt ist.

Die Salze werden wie die einfachen Sauerstoffverbindungen mit mehr oder weniger Leichtigkeit zersetzt. Sehr leicht erfolgt die Einwirkung des Chlorids z. B. auf chlor-saures Kali; die Zersetzung beginnt beim Mischen, weshalb der Versuch nur mit kleinen Mengen angestellt werden muß. Salpetersaures Silberoryd wird gleichfalls sehr leicht zerlegt. Die Zersetzung des schwefelsauren Baryts habe ich ähnlich wie die der schwer zerlegbaren Oxyde ausgeführt, habe über das glühende Pulver den Dampf des Chlorphosphors geleitet. Unter diesen Umständen erfolgt die Zersetzung leicht und so vollständig, daß kaum eine Spur Chlorphosphor unverändert übergeht. Als Zersetzungsproduct erhält man eine gelbe flüchtige Flüssigkeit, welche durch Wasser zersetzt und unter Abscheidung von wenig Schwefel gelöst wird. Die Lösung enthält Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und schweflichte Säure, letztere läßt sich durch den Geruch beim Erwärmen der Lösung und durch jodsaures Kali leicht erkennen. Der Schwer-spath wird zum großen Theil in Chlorbarium verwandelt.

Leichter und schon bei niederer Temperatur wird das Mineral Wolfram zersetzt. Es bleibt ein gelblich weißer Rückstand der nicht flüchtigen Chloride, während ein braunroth gefärbtes Destillat übergeht, welches durch Wasser zerlegt wird, indem Wolframoxyd und etwas des blauen intermediären Oxydes ausgeschieden wird.

Von Interesse dürfte wohl noch die Zersetzung der phosphorsauren Salze durch Chlorphosphor seyn. Dieselben bilden hier keine Ausnahme von der allgemeinen Regel. Ich habe geglühtes phosphorsaures Natron in dem Dampfe des Chlorids erhitzt; die Zersetzbarkeit erhellt sofort aus dem Auftreten flüssiger flüchtiger Producte. Das ziemlich

schwer schmelzbare Salz wird in der Röhre flüssig, sobald es von den Dämpfen des Chlorphosphors getroffen wird.

Phosphorsaurer Baryt wird in der Glühhitze gleichfalls zerlegt; phosphorsaures Bleioxyd schmilzt schon leicht, in der Atmosphäre des Chlorids erhitzt, während flüchtige Producte wie bei den übrigen Zersetzungsprocessen entweichen.

H. Davy ¹⁾, welcher bekanntlich den Fünffach-Chlorphosphor entdeckt hat, erwähnt schon, daß derselbe mit Metalloxyden Chlormetalle und phosphorsaure Salze liefere. Die hier mitgetheilten Versuche sprechen wenigstens dafür, daß wenn auch unter Umständen phosphorsaure Verbindungen gebildet werden, dieselben doch durch einen Ueberschuß des Chlorphosphors wieder eine Zersetzung erleiden, wie dies für die Sauerstoffverbindungen im Allgemeinen nachgewiesen ist.

Nachdem wir nun die hauptsächlichsten Erscheinungen besprochen haben, wollen wir jetzt die Ursachen, welche dieselben veranlassen, näher betrachten.

Manche der hier hervorgehobenen Reactionen z. B. die Zersetzung der Kieselsäure, der Thonerde, der Spinelle, ferner die häufig auftretenden Glühphänomene haben etwas Ueberraschendes und man könnte wohl versucht seyn, hier eigenthümliche Ursachen anzunehmen. Ich glaube indessen, daß dieselben ungezwungen und vollständig ihre Erklärung in dem Spiele der Affinitäten, welche hier zur Geltung kommen, finden werden. Die Verwandtschaft des Phosphors zum Sauerstoff, welche hier wesentlich ins Spiel kommt, ist bei einer die Rothglühhitze nicht übersteigenden Temperatur eine sehr mächtige und überragt sogar bei Gegenwart von Basen, wie die schönen Versuche von Tennant gezeigt haben, die der Kohle zum Sauerstoff; Phosphor scheidet Kohle aus kohlensaurem Kali ab. Diese Affinität ist ferner, was hier wesentlich ist, größer als die des Phosphors zum Chlor, denn nach H. Davy's Versuchen wird Chlorphosphor, in Dampfform mit Sauerstoff gemengt, durch ein glühendes Rohr geleitet, zerlegt; auch sind in einer Licht-

1) Gmelin Bd I, S. 750.

flamme die Dämpfe des Chlorids entzündlich. In beiden Fällen werden Phosphorsäure und Chlor gebildet.

Ein zweites wesentliches Moment ist die Verwandtschaft des Chlors zu vielen einfachen Körpern, welche zuweilen die des Sauerstoffs überwiegt; es wird derselbe bei manchen Oxyden z. B. der Baryterde, der Kalkerde, mehreren Oxyden der schweren Metalle durch Chlor in der Glühhitze deplacirt.

Trifft nun Chlorphosphor bei geeigneter Temperatur mit einem Oxyde, welches für sich durch Phosphordampf nicht reducirt ist, zusammen, so erfolgt eine Zersetzung, weil gleichzeitig die Affinitäten des Phosphors zum Sauerstoff und des Chlors zu den Radicalen zur Geltung kommen, also in Folge der doppelten Wahlverwandtschaft.

Außer den hier besprochenen Ursachen dürfte noch die Verwandtschaft der Phosphorsäure zum Fünffach-Chlorphosphor zu nennen seyn. Das bei den Zersetzungen stets auftretende Product, das von Wurtz entdeckte Phosphoroxychlorid, läßt sich auch als eine Verbindung des Chlors mit Phosphorsäure ansehen und bildet sich durch unmittelbare Vereinigung beider auf directem Wege; es ist nur erforderlich das Gemenge in einem Glasröhrchen gelinde zu erwärmen. Bei einem Ueberschuß an Säure erhält man nach der Destillation das Product frei von überschüssigem Chlorid. Da die Phosphorsäure, selbst bei größter Vorsicht, immer zuvor kleine Mengen von Wasser angezogen hat, so entwickelt sich hierbei meist etwas Salzsäure.

Die Analyse ergab für die erhaltene Flüssigkeit die Formel des Oxychlorids:

Angew. Subst.	Chlorsilber.	Phos. Magn.
0,793	2,188	0,547
0 773	2,144	0,540

hieraus folgt:

Phosphor 19,42; 19,67

Chlor 68,20; 68,56

Die Formel PCl_3O_2 erfordert:

Chlor	69,28
Phosphor	20,31
Sauerstoff	10,41
	<hr/> 100,00.

Persoz und Bloch ¹⁾ fanden, daß wasserfreie Phosphorsäure die Dämpfe des Fünffach-Chlorphosphor absorbiert und eine farblose Flüssigkeit entsteht, für welche sie nach ihren Versuchen, die nicht im Detail mitgetheilt sind, die Formel:

aufstellen. Ich glaube, daß die obigen Zahlenwerthe dafür sprechen, daß auch auf directem Wege das Wurtz'sche Oxychlorid gebildet werden kann. Bei der gewöhnlichen Darstellungsweise des Oxychlorids durch Destillation des Chlorphosphors mit krystallisirter Borsäure oder Oxalsäure wird vielleicht zunächst durch Wasserzersetzung Phosphorsäure gebildet, welche mit einem Theile unzersetzten Chlors sich verbindet, vielleicht aber treten unmittelbar zwei Aequivalente Chlor aus und werden durch zwei Aequivalente Sauerstoff vertreten. Für letztere Ansicht spricht der Umstand, daß zwei Atome Chlor im Fünffach-Chlorphosphor loser gebunden sind, denn dieselben werden leicht an andere Körper übertragen.

Aus den mitgetheilten Versuchen können wir allgemein die Zersetzbarkeit der Sauerstoffverbindungen folgern; die Zersetzungen erfolgen einfach in der Weise, daß bei der Wechselwirkung der Sauerstoff des oxydirten Radicals seine Stelle mit einem Anthelle des Chlors vom Chlorphosphor wechselt, wodurch letzteres in Oxychlorid übergeht, während Chlorverbindungen des Radicals gebildet werden. Bei der Zerlegung von Oxyden deren correspondirende Chlorverbindungen nicht flüchtig sind, die Producte sich einfach trennen lassen, kann man diesen Vorgang leicht verfolgen. In manchen Fällen, bei der Zerlegung der Salze besonders, entstehen indessen complicirtere Producte weil verschiedene Chloride gleichzeitig auftreten, auch vielleicht Oxychloride

1) *Compt. rend. T. 28, p. 86.*

entstehen, welche den gewöhnlichen Producten sich beismischen; der schwefelsaure Baryt bildet hier ein lehrreiches Beispiel. In allen Fällen indessen handelt es sich um einen Austausch von Chlor und Sauerstoff. Die eigenthümlichen Wirkungen des Fünffach-Chlorphosphor auf bestimmte organische Verbindungen sind durch die schönen Untersuchungen von Cahours und Gerhardt ermittelt worden. Es wurde die Wirkung des Chlorids auf Gruppen von Verbindungen näher untersucht, welche wie verschiedene Säuren, Aldehyde, als die Sauerstoffverbindungen von Radicalen anzusehen sind, bei denen also Sauerstoff durch andere elektronegative Elemente vertretbar ist. In diesen Fällen erfolgt die Zerlegung nach den für die Oxyde im Allgemeinen oben erwiesenen Principien und unterscheidet sich nur darin, daß hier ein zusammengesetztes Radical die Stelle des einfachen Körpers vertritt. Organische Gruppen von anderer Constitution dagegen scheinen sich ganz anders zu verhalten; so werden Zucker und Holzfaser z. B. schon bei gelindem Erwärmen von den Chloriden geschwärzt, vielleicht in Folge einer Wasserzersetzung.

Für die Energie der Wirkung des Chlorphosphors liefert die Zerlegung der stabilen anorganischen Körper indessen die besten Belege. Die Einwirkung auf die leicht zersetzbaren organischen Verbindungen setzt nur geringere Affinitäten voraus.

Die Erklärung der gesammten Erscheinungen, welche sich lediglich auf die dabei ins Spiel kommenden Affinitäten stützt, ist glaube ich eine soweit genügende, daß es nicht etwa der Annahme eines eigenthümlich erregten Zustandes des Chlors, in welchem dasselbe besondere Wirkungen hervorbringe, bedarf. Die geringe Verdichtung in der das Chlor in dem Chlorphosphordampfe sich befindet, dürfte auch nicht wesentlich in Betracht kommen.

Die Einwirkung des Chlorphosphors auf die Schwefelmetalle wird im folgenden Hefte erörtert, und das Verhalten des Bromphosphors gleichfalls zur Sprache gebracht werden.