

LXII.

Ueber das Phosphorchlorid und die von ihm
abgeleiteten Körper.

Von

August Cahours.*(Ann. de Chim. et de Phys. T. XX, p. 369.)*

Mitscherlich stellte in einer Abhandlung über die Dichtigkeitsbestimmung des Dampfes mehrerer einfacher und zusammengesetzter Substanzen die Zahl 4,85 als die der Dichtigkeit des Phosphorchlorids in gasförmigem Zustande als ein Resultat auf, das er durch directen Versuch bei einer Temperatur von 185° erhalten hatte. Es entspricht diese Zahl genau sechs Volumen Dampf und diese Art der Theilung steht gänzlich als Ausnahme da.

Die von mir angestellten Beobachtungen, die Dichtigkeitsbestimmung des Dampfes betreffend, die ich mit mehreren zusammengesetzten Substanzen der organischen Chemie ausführte, lehrten mir, dass die Dichtigkeit mehrerer dieser Verbindungen in gasförmigem Zustande, je nach der verschiedenen Temperatur, bei welcher die Bestimmung geschah, beträchtlich variiren kann, und diesem Umstande schrieb ich die Anomalie zu, welche wir bei dem Phosphorchlorid bemerken.

Bei einigen dieser Substanzen muss man die Dichtigkeitsbestimmung des Dampfes bei Temperaturen vornehmen, die weit unter ihrem Siedepuncte liegen, um nicht mehr variirende Resultate zu erhalten; einen triftigen Grund dafür anzugeben, war bis jetzt noch nicht möglich. Hat man diese Grenze der Temperatur erreicht, so erhält man Zahlen, die bis zu dem Augenblicke constant bleiben, in welchem das zusammengesetzte Molecül durch die Wärme zerlegt wird und in neue einfachere und folglich haltbarere Verbindungen zerfällt.

Hauptsächlich bei der Essigsäuregruppe lassen sich diese Variationen in ausgedehnten Grenzen wahrnehmen; um also die Dichtigkeiten bei verschiedenen Temperaturen aufzuzeichnen, könnte

man eine Curve darstellen, deren Ordinaten schnell in dem Maasse abnehmen, als man sich vom Siedepuncte entfernt.

Um die Anomalie, die das Phosphorchlorid zeigt, aufzuklären, bestimmte ich die Dichtigkeit seines Dampfes bei verschiedenen Temperaturgraden und überzeuete mich, dass er bei 140° ungefähr über dem Siedepunct nicht den Grad der Dichtigkeit zeigt, welchen Mitscherlich annahm, und dass von diesem Zeitpuncte an die Zahlen der Dichtigkeit des Dampfes constant bleiben, wie man sich bei Prüfung der erhaltenen Resultate der folgenden Versuche überzeugen kann:

Erster Versuch.

Temperatur der Luft	17°
Temperatur des Dampfes	182°
Gewichtszunahme des Ballons	0,849
Inhalt des Ballons	308 Cb.C.
Barometerstand	0,757 Millim.,
zurückgebliebene Luft	0.

Daraus das Gewicht eines Litres berechnet 6,597 und die gesuchte Dichtigkeit 5,078.

Zweiter Versuch.

Temperatur der Luft	22°
Temperatur des Dampfes	190°
Gewichtszunahme des Ballons	0,837
Inhalt des Ballons	316 Cb.C.
Barometerstand	0,758 Millim.,
zurückgebliebene Luft	0.

Daraus das Gewicht eines Litres berechnet 6,478 und daraus die gesuchte Dichtigkeit 4,987.

Dritter Versuch.

Temperatur der Luft	21°
Temperatur des Dampfes	200°
Gewichtszunahme des Ballons	2,827
Inhalt des Ballons	335 Cb.C.
Barometerstand	0,762 Millim.,
zurückgebliebene Luft	1 Cb.C.

Daraus das Gewicht eines Litres berechnet 6,300 und die gesuchte Dichtigkeit 4,851.

Vierter Versuch.

Temperatur der Luft	20°
Temperatur des Dampfes	203°
Gewichtszunahme des Ballons	1,423
Inhalt des Ballons	230 Cb.C.
Barometerstand	0,752 Millim.,
zurückgebliebene Luft	1 Cb.C.

Daraus das Gewicht eines Litres berechnet 5,588 und die gesuchte Dichtigkeit 4,302.

Fünfter Versuch.

Temperatur der Luft	21°
Temperatur des Dampfes	250°
Gewichtszunahme des Ballons	0,544
Inhalt des Ballons	358 Cb.C.
Barometerstand	0,751 Millim.,
zurückgebliebene Luft	0,
die Dichtigkeit des Dampfes	3,991.

Sechster Versuch.

Temperatur der Luft	19°
Temperatur des Dampfes	274°
Gewichtszunahme des Ballons	0,463
Inhalt des Ballons	353 Cb.C.
Barometerstand	0,759 Millim.,
zurückgebliebene Luft	1 Cb.C.,
die Dichtigkeit des Dampfes	3,84.

Siebenter Versuch.

Temperatur der Luft	18°
Temperatur des Dampfes	288°
Gewichtszunahme des Ballons	0,439
Inhalt des Ballons	384 Cb.C.
Barometerstand	0,763 Millim.,
zurückgebliebene Luft	0,
die Dichtigkeit des Dampfes	3,67.

Eine zweite Bestimmung, bei einer Temperatur von 289° vorgenommen, gab mir die Zahl 3,690.

Achter Versuch.

Temperatur der Luft	22°
Temperatur des Dampfes	300°
Gewichtszunahme des Ballons	0,404
Inhalt des Ballons	364 Cb.C.
Barometerstand	0,765 Millim.,
zurückgebliebene Luft	0,
die Dichtigkeit des Dampfes	3,654.

Neunter Versuch.

Temperatur der Luft	18°
Temperatur des Dampfes	327°
Gewichtszunahme des Ballons	0,234
Inhalt des Ballons	238 Cb.C.
Barometerstand	0,764 Millim.,
zurückgebliebene Luft	1,5 Cb.C.,
die Dichtigkeit des Dampfes	3,656.

Eine letzte Bestimmung bei einer Temperatur von 336° gab mir genau dieselbe Zahl 3,656.

Stellt man die erhaltenen Resultate tabellarisch zusammen, so hat man:

Temperatur.	Dichtigkeit.
182°	5,078
190	4,987
200	4,851
230	4,302
250	3,991
274	3,840
288	3,67
289	3,69
300	3,654
327	3,656
336	3,656.

Bei genauer Prüfung dieser Zahlen wird man bemerken, dass die Dichtigkeiten des Phosphorchlorids eine Curve verfolgen, deren Ordinaten schnell bis zu einem Punkte abnehmen, von welchem ab sie constant bleiben. Diese constante Zahl lehrt uns nebenbei, dass das Molecül des Phosphorchlorids 8 Volumina Dampf giebt.

Denn wir haben in der That:

$$\begin{array}{r}
 1 \text{ Volumen Phosphordampf} \quad 4,420 \\
 10 \text{ Volumina Chlor} \quad 24,420 \\
 \hline
 28,840 \\
 \hline
 8 = 3,61.
 \end{array}$$

Betrachten wir das Phosphorchlorid als aus einer Vereinigung von 1 Volumen Phosphordampf und 10 Volumen Chlor, zu 8 Volumen verdichtet, bestehend, so hätten wir eine ungewöhnliche Theilungsart der Molecüle.

Nach der Art und Weise, wie sich das Phosphorchlorid mit gewissen Agentien verhält, wäre es wohl passender, es als eine Verbindung gleicher Volumina Chlor und Phosphorchlorür ohne Verdichtung zu betrachten, eine Art der Verbindung, die sehr gewöhnlich ist.

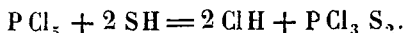
Dieser Hypothese zufolge hätte man:

$$\begin{array}{r}
 \frac{1}{2} \text{ Volumen Phosphorchlorürdampf} \quad 2,40 \\
 \frac{1}{2} \text{ Volumen Chlor} \quad 1,22 \\
 \hline
 3,62,
 \end{array}$$

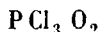
eine Zahl, die sich der durch directen Versuch bei hoher Temperatur gefundenen 3,65 sehr nähert.

Diese Art, die Constitution des Phosphorchlorids anzusehen, scheint mir vollkommen mit den beobachteten Erscheinungen im Einklange zu sein. Sérullas zeigte, dass beim Einwirken von Schwefelwasserstoffgas auf diese Verbindung zwei Molecüle Chlor

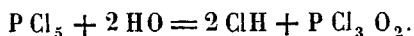
als Chlorwasserstoffsäure, die entweicht, ausgeschieden und durch zwei Molecüle Schwefel ersetzt werden; das neugebildete Product entspricht vollständig dem Phosphorchlorid, was aus der folgenden Gleichung ersichtlich ist:



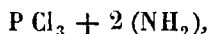
Ferner bewies Wurtz seinerseits, dass, wenn man auf Phosphorchlorid den dem Schwefelwasserstoffe homologen Wasserdampf einwirken lässt, ein Oxychlorür erhalten wird, das sich durch die Formel:



ausdrücken lässt, dessen Bildung sich eben so wie die des vorhergehenden Chlorsulfuretes mittelst folgender Gleichung erklären lässt:



Gerhardt lehrte, dass beim Zusammenbringen von trockenem Ammoniakgas und Phosphorchlorid ein Körper erhalten werde, dessen Formel ist:



der sich ebenfalls vom Phosphorchlorid durch Substitution von 2 Molecülen Chlor durch 2 Molecüle des Körpers NH_2 ableiten lässt.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass man auf Umwegen die zwei Molecüle Chlor durch 2 Molecüle Brom, Jod oder Cyan wird ersetzen können; leider konnte ich, zahlreicher Versuche ungeachtet, diese Verbindungen nicht darstellen.

Betrachten wir das Phosphorchlorid als eine Verbindung, die durch die Vereinigung gleicher Volumina Chlor und Phosphorchlorür entstanden ist, so ist leicht einzusehen, dass hierbei irgend eine Verdichtung nicht stattfindet; diese Erscheinung ist vollkommen in Uebereinstimmung mit den Volumen-Gesetzen, welche Gay-Lussac für gasförmige Verbindungen aufgestellt hat. Erinnern wir uns bei dieser Gelegenheit einiger Beispiele; bekanntlich entstehen das Chlorwasserstoffgas, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff- und Cyanwasserstoffgas durch die Vereinigung eines Volumens Wasserstoff mit einem gleichen Volumen Chlor, Brom, Jod und Cyan ohne Verdichtung; ein Volumen Stickstoffoxyd enthält ein halbes Volumen Sauerstoff und ein halbes Volumen Stickstoff; Chlorwasserstoff-Ammoniak entsteht gleichfalls durch die Vereinigung gleicher Volumina Chlorwasserstoff und

Ammoniak ohne Verdichtung. Wenn aber, im Gegentheile, beide Gase nicht zu gleichen Volumen in die Verbindung eingehen, so bemerkt man immer eine mehr oder minder beträchtliche Volumenverminderung. Beispiele sind: Wasserdampf, Stickstoffoxydul, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Allerdings sind diese Gesetze nicht ohne Ausnahmen, letztere sind aber höchst selten.

Aus den Fällen, die ich so eben beschrieb, folgt natürlicher Weise, dass das Chlorsulfuret und Chloroxyd, die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung in Aequivalenten vollkommen dem Chlorid entsprechen, sich von demselben in Bezug auf die Art und Weise der Gruppierung unterscheiden müssen; denn während letzterer Körper 8 Volumina Dampf giebt, geben das Chlorsulfuret und das Chloroxyd nur vier, wie nach den folgenden Zahlen zu urtheilen ist. Beide letztere bieten ausserdem nicht die Anomalien wie das Chlorid, je nach der Temperatur, bei welcher die Bestimmung vorgenommen wurde, dar.

Das Chlorsulfuret des Phosphors siedet zwischen 126 und 127°, ich begann die Dichtigkeit seines Dampfes bei 168°, d. h. ungefähr bei 35 — 40° über seinem Siedepunct, zu bestimmen, wie man es bei den meisten flüchtigen Substanzen thut; ich erhielt folgende Resultate:

Temperatur der Luft	15°
Temperatur des Dampfes	168°
Gewichtszunahme des Ballons	1,059
Inhalt des Ballons	292 Ch.C.
Barometerstand	0,764 Millim.,
zurückgebliebene Luft	0.

Daraus das Gewicht eines Litres berechnet, giebt 7,747 und die gesuchte Dichtigkeit 5,963.

Eine zweite Bestimmung, bei einer Temperatur von 244° ausgeführt, gab mir:

Temperatur der Luft	15°
Temperatur des Dampfes	244°
Gewichtszunahme des Ballons	0,527
Inhalt des Ballons	183 Ch.C.
Barometerstand	0,765 Millim.,
zurückgebliebene Luft	0.

Daraus das Gewicht eines Litres berechnet, giebt 7,639 und die gesuchte Dichtigkeit 5,879.

Eine letzte Bestimmung, bei einer Temperatur von 298°, gab mir die Zahl 5,878.

Man sieht also, dass in einem Zwischenraume von 130° die Dichtigkeit des Dampfes des Phosphorchlorsulfurets keine wesentliche Veränderung erleidet; es unterscheidet sich demnach dadurch vom Phosphorchlorid und ausserdem noch hinsichtlich der Gruppierung seiner Molecüle; vorstehende Zahlen entsprechen vier Volumen Dampf. Nehmen wir an, dass diese Verbindung aus einem Volumen Phosphorchlorür und $\frac{1}{6}$ Volumen Schwefeldampf gebildet sei, so hätten wir:

1 Volumen Phosphorchlorürdampf	4,75
$\frac{1}{6}$ Volumen Schwefeldampf	1,11
	<hr/> 5,86.

Durch directen Versuch erhielten wir, wie wir so eben sahen, die Zahl 5,878, die jener sehr nahe kommt.

Das Chloroxyd des Phosphors liefert ähnliche Resultate; der Siedepunct dieses Körpers ist bei 109° und eine erste Dampfdichtigkeitsbestimmung, bei 151° ausgeführt, gab mir:

Temperatur der Luft	17°
Temperatur des Dampfes	151°
Gewichtszunahme des Ballons	0,989
Inhalt des Ballons	305 Cb.C.
Barometerstand	0,755 Millim.,
zurückgebliebene Luft	1 Cb.C.

Daraus das Gewicht eines Litres berechnet, erhalten wir die Zahl 6,928 und die gesuchte Dichtigkeit ist gleich 5,334.

Eine zweite Bestimmung, bei einer Temperatur von 215° ausgeführt, gab mir:

Temperatur der Luft	14°
Temperatur des Dampfes	215°
Gewichtszunahme des Ballons	0,508
Inhalt des Ballons	190 Cb.C.,
Barometerstand	0,765 Millim.,
zurückgebliebene Luft	0.

Daraus das Gewicht eines Litres berechnet, giebt die Zahl 6,882 und die gesuchte Dichtigkeit 5,298.

Eine dritte Bestimmung, bei einer Temperatur von 275° ausgeführt, gab mir die Zahl 5,295.

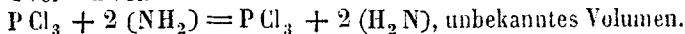
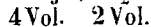
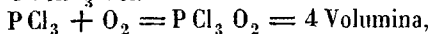
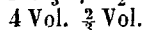
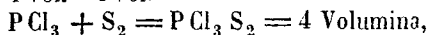
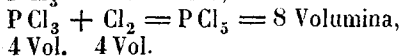
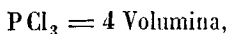
Es folgt daraus, dass die Dichtigkeit des Dampfes des Phosphoroxychlorürs in einem Zwischenraume von 125° keine merkliche Veränderung erleidet. Es verhält sich in dieser Beziehung wie das Chlorsulfuret, dem es auch in Bezug auf die Zusammensetzung gleicht.

Nehmen wir diese Verbindung als aus einem Volumen Phosphorchlorür und einem halben Volumen Sauerstoff zusammengesetzt an, so haben wir:

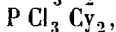
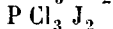
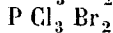
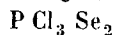
1 Volumen Phosphorchlorürdampf	4,75
$\frac{1}{2}$ Volumen Sauerstoff	0,55
	<u>5,30.</u>

Wenn wir das Phosphorchlorid als ein einziges Molecül betrachten, das durch directe Vereinigung eines Molecüls Phosphors mit fünf Molecülen Chlor entstand, so bekommen wir eine Verbindung, die sich, vom mechanischen Standpuncte aus betrachtet, von den andern bekannten Verbindungen unterscheidet und deren Molecül niemals nur 2 oder 4 Volumina Dampf giebt, wie gross auch die Anzahl der Elementarmolecüle sei, die in ihre Verbindung eingehen; es folgt diess wenigstens aus der Prüfung der Dampfdichtigkeit der bis jetzt untersuchten organischen Substanzen. (Eine Ausnahme von dieser Regel würden jedoch die kieselsauren Aether der Aethyl-, Methyl- und Amylreihe sein, die nur ein einziges Volumen Dampf, eben so wie das Chlorsilicium, mit welchem man erstere darstellte, geben.)

Wird aber im Gegentheile das Phosphorchlorid als eine Vereinigung gleicher Volumina Chlor und Phosphorchlorür ohne Verdichtung betrachtet, so begegnet man den gewöhnlichen Combinationsgesetzen, jede Anomalie verschwindet und es ist dann leicht einzusehen, warum Wasserdampf und Schwefelwasserstoff der Verbindung P Cl_3 nur zwei Molecüle Chlor entreissen können und warum auch die mechanische Constitution der neuen, daraus entstehenden Verbindungen verschieden von der ihrigen ist. Wir würden nun haben:



Folglich lässt sich voraussagen, dass die Verbindungen



wenn es gelingen sollte, sie darzustellen, die erste 4 Volumina und die drei letzteren 8 Volumina Dampf geben würden.