

von Blausäure, welche Zersetzung in Wasser augenblicklich geschieht. Bei 100° schmilzt die Verbindung, aber ebenfalls unter Verlust der Blausäure. Mit Ammoniakgas vereinigt sie sich unter Erwärmung zu einem grünschwarzen Pulver, welches sich in Wasser unter Abscheidung von Berlinerblau auflöst, also Eisenchlorür enthalten muß. Beim Erhitzen giebt es eisenhaltigen Salmiak, Blausäure und einen Rückstand von Eisenchlorür.

Zur Analyse wurden 1,168 Grm. der Verbindung in Wasser aufgelöst, die Blausäure abgedunstet und das Eisen durch Ammoniak gefällt. Es wurden 0,427 geglühtes Eisenoxyd erhalten, entsprechend 0,867 Eisenchlorid. Hiernach ist die Verbindung =  $\text{Fe Cl}^3 + 2 \text{ Cy H}$ , bestehend aus :

	gefunden	berechnet
Eisenchlorid	74,23	75,04
Cyanwasserstoff	25,77	24,96.

#### 5. *Eisenchlorid und Cyanchlorid.*

Sublimirtes Eisenchlorid nimmt das Cyanchloridgas unter Erwärmung auf und schmilzt dabei zu einer schwarzen Masse. Es gelang mir nicht, diese Verbindung gesättigt zu erhalten. Beim Erwärmen schmilzt sie unter Aufblähen und unter Verlust von Chlorcyangas. Bemerkenswerth ist es, daß hierbei auch festes Chlorcyan in Krystallen sublimirt erhalten wird.

## Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Phosphorchlorid;

von Dr. J. H. Gladstone.

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Schwefel auf Phosphorchlorid fand ich, daß bei dem Erhitzen einer Mischung beider Substanzen eine Verbindung stattfindet. Es entsteht eine

Masse farbloser Krystalle, welche bei fortgesetzter Einwirkung der Wärme sich in eine gelbe Flüssigkeit verwandeln, später überdestilliren und durch wiederholte Destillation rein erhalten werden. Die durch Destillation gewonnene Flüssigkeit enthielt neben Phosphor, Chlor und Schwefel und unterschied sich von den bekannten Phosphorschwefelchloriden sowohl durch ihre physikalischen, als auch ihre chemischen Eigenschaften. Ein Versuch, die Substanz durch Oxydation mit Salpetersäure zu analysiren, schlug fehl, da die bei der Einwirkung frei werdende Wärme einen Theil der Flüssigkeit verflüchtigte; doch schien das Resultat darauf hinzuweisen, daß Schwefel und Phosphor in dem Aequivalentverhältniß von 4 : 1 vorhanden waren, und dieß führte mich zur besten Darstellungsmethode dieses Körpers.

3 Thle. Phosphorchlorid werden in einer kleinen Retorte mit 1 Thl. Schwefel vermischt (dieß ist etwas mehr Schwefel, als obigem Verhältniß entspricht) und durch Erhitzen bis zum eintretenden Schmelzen wird die Verbindung bewerkstelligt. In der Retorte befindet sich dann eine gelbe Flüssigkeit und eine Masse von durchsichtigen farblosen Krystallen, welche im Aussehen von denen des Phosphorchlorids verschieden sind. Man muß eine gelinde Wärme so lange unterhalten, bis die Umwandlung durch die ganze Masse hindurch stattgefunden hat, wobei der krystallinische Körper allmählig verschwindet und die Menge der Flüssigkeit zunimmt. Beim Abkühlen entstehen die Krystalle wieder; wenn aber die Flüssigkeit rasch zum Sieden erhitzt wird, so erhält man ein Destillat, aus welchem nur wenige Krystalle sich abscheiden. Es hat demnach eine Umbildung stattgefunden; die ganze Flüssigkeit läßt sich überdestilliren, wobei das Thermometer anfangs 110° anzeigt und allmählig steigt; in der Retorte bleibt kein Rückstand, mit Ausnahme vielleicht einer geringen Menge einer eigenthümlichen,

dunkel gefärbten und zähen Substanz, welche sogleich näher beschrieben werden soll.

Wendet man weniger Schwefel an, so erhält man dasselbe Resultat, und es bleibt in diesem Falle unverändertes Phosphorchlorid in der Retorte zurück. Wird dagegen eine grössere Menge von Schwefel mit dem Phosphorchlorid vermischt, so entstehen gleichfalls beide Substanzen, aber die gelbe Flüssigkeit nimmt während der Destillation eine dunkle Farbe an und in der Retorte bleibt ein dunkelbrauner Rückstand, ein Gemenge von Schwefel mit einer anderen Substanz, welche durch die Hitze einer Spirituslampe sich abdestilliren läßt. Letztere Substanz besitzt eine zähe Consistenz; sie wird von Wasser nicht angegriffen, aber Alkalien scheinen etwas Chlor aus ihr abzuscheiden. Ich halte dieselbe für ein secundäres Zersetzungsproduct, welches aus der neuen Flüssigkeit selbst durch die Einwirkung des Schwefels bei hoher Temperatur entsteht.

Unter keinen Umständen habe ich die geringste Spur von Doppelt-Chlorschwefel, freiem Chlor oder irgend ein anderes Product in der eben beschriebenen Reaction auftreten sehen. Die krystallinische und die flüssige Verbindung treten in verschiedenen Mengenverhältnissen auf, und zuweilen erhält man kaum eine Spur von Krystallen. Es scheint hiernach, daß die flüssige Verbindung wenigstens, in Folge einer directen Verbindung von Schwefel mit Phosphorchlorid entsteht.

#### *Flüssige Verbindung.*

Es gelang mir nicht, die flüssige Verbindung von der krystallinischen mittelst Destillation zu trennen; zugleich mit ersterer verdampft eine gewisse Menge der letzteren. Eine annähernde Trennung läßt sich indessen einfach auf die Weise bewerkstelligen, daß man die Flüssigkeit von den Krystallen abgießt und sie bei gelinder Wärme destillirt, wobei das zuerst Uebergehende nochmals rectificirt werden muß, bis das Destillat constant bei einer 125° nicht übersteigenden Temperatur siedet.

Man erhält hierdurch eine klare, leicht bewegliche Flüssigkeit, von ziemlich großer lichtbrechender Kraft, welche schwerer als Wasser und von bläsgelber Farbe ist. Sie besitzt einen etwas sauren, aber nicht sehr starken Geruch; sie verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur und zeigt große Neigung beim Erhitzen Dampfform anzunehmen. Aus dieser Ursache, sowie aus mehreren anderen, war ich nicht im Stande, den Siedepunkt auf einen oder zwei Grade genau zu bestimmen; er liegt aber etwa bei  $118^{\circ}$ . In einer Kältemischung von Eis und Kochsalz bei einer Temperatur von  $-17^{\circ}$  zeigte sie noch keine Neigung zu erstarren. In der Wärme kann sie reichliche Mengen von Schwefel auflösen, welche sie wieder in Krystallen abscheidet, die gewöhnlich in der Form von rhombischen Pyramiden, zuweilen auch in Nadeln erscheinen. Die Flüssigkeit löst auch Phosphor auf, und zwar in der Wärme eine fast unbegrenzte Menge, welche sich beim Erkalten gleichfalls wieder in krystallinischer Form absetzt. Dasselbe gilt von dem Phosphorchlorid. Auch Jod wird von der Flüssigkeit gelöst, welche hierdurch eine tief rothe Farbe annimmt, wie dies mit den meisten der flüssigen Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen der Fall ist. Sie läßt sich mit Schwefelkohlenstoff mischen. Starke Schwefelsäure hat keine Einwirkung auf dieselbe, wenigstens in der Kälte und anstatt in Aether, Alkohol oder Terpentinöl sich zu lösen, greift sie diese Flüssigkeiten heftig an.

Die Flüssigkeit wird von Wasserstoffgas weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei der Siedhitze angegriffen, wenn aber ein Strom von Schwefelwasserstoff über sie geleitet wird, so scheidet sich Schwefel ab, Gasblasen steigen in der Flüssigkeit auf und es entsteht eine andere Verbindung. Durch Metalle wird die Flüssigkeit zersetzt, zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur, in anderen Fällen beim Erwärmen. Durch Salpetersäure wird sie heftig oxydirt. In Berührung mit Wasser beginnt sogleich eine Zersetzung, wobei der characte-

ristische Geruch nach Phosphor-Schwefelchlorid auftritt, und nach einigen Stunden bleibt etwas Schwefel, vermengt mit Schwefelphosphor, zurück, während die Lösung Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und vielleicht phosphorige Säure enthält, vermengt mit einer anderen Säure, welche sowohl Schwefel als Phosphor enthält und mit Silberlösung einen braunen, in verdünnter Salpetersäure unlöslichen, in Ammoniak wenig löslichen Niederschlag giebt. Ich glaube, daß dieß die Schwefelphosphorsäure von Wurtz \*) ist, obgleich dieser Chemiker mittheilt, daß das Silbersalz dieser Säure zu unbeständig sey, als daß es sich darstellen lasse. Dieselbe Zersetzung tritt ein, und zwar weit rascher, wenn Lösungen von Alkalien angewendet werden; in diesem Falle nimmt übrigens die Flüssigkeit, bevor die Zersetzung vollständig ist, eine dunkelrothe Farbe an und der sich abscheidende Schwefel ist anfangs mit orangefarbenen Flocken vermengt. Es ist merkwürdig, daß bei dieser Reaction unter den zahlreichen Zersetzungsproducten Schwefelwasserstoff gänzlich fehlt, außer wenn die Flüssigkeit gekocht wird, in welchem Falle dieser wahrscheinlich durch Zersetzung der Schwefelphosphorsäure entsteht.

Diese Zersetzung durch Wasser schien mir geeignet für die Analyse der Verbindung, im Falle wenigstens die unter so verschiedenen Verbindungsverhältnissen hierbei auftretenden Elemente, Chlor, Schwefel und Phosphor sich vollständig trennen ließen. Ich fand folgendes Verfahren hierzu dienlich: Eine gewogene Menge der Flüssigkeit wird durch verdünntes Ammoniak in einer verschlossenen Flasche zersetzt und nach beendigter Einwirkung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Die Flüssigkeit wurde rasch einige Minuten lang gekocht, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit vollständig klar war. Der schwarze Niederschlag wurde gesammelt, mit Ammoniak

---

\*) Diese Annalen Bd. LXIV, S. 245.

ausgewaschen und hierauf mit starker Salpetersäure oxydirt. Wenn hierbei reiner Schwefel sich ausschied, so wurde er für sich gesammelt. Die salpetersaure Lösung wurde nun mit der früheren ammoniakalischen Lösung vermischt und die Flüssigkeit, im Falle es nöthig war, durch Zusatz von Salpetersäure angesäuert; das niederfallende Chlorsilber wurde endlich gesammelt und Schwefelsäure und Phosphorsäure in der Form von Barytsalz bestimmt. Es wurde hierbei als nothwendig gefunden, das Sieden der ammoniakalischen Lösung einige Minuten dauern zu lassen, weil sonst nicht die ganze Chlormenge als Silbersalz erhalten wurde.

- I. 0,3765 Grm. der Flüssigkeit gaben 0,988 Grm. Chlorsilber, 0,059 Grm. Schwefel, 0,222 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,1047 Grm. Phosphorsäure.
- II. 0,1882 Grm. Substanz einer zweiten Bereitung gaben 0,253 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,0494 Grm. Phosphorsäure und 0,010 Grm. Schwefel.
- III. 0,788 Grm. einer dritten Bereitung von etwas höherem Siedepunct gaben 2,041 Grm. Chlorsilber, 1,001 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,068 Grm. Phosphorsäure und 0,130 Grm. Schwefel, der noch Phosphor enthielt.
- IV. 0,254 Grm. der Flüssigkeit wurden in anderer Weise analysirt. Sie wurde nämlich in ein Fläschchen, welches reducirtes Kupfer enthielt, gebracht, dieses verkorkt, bis der Geruch der Flüssigkeit ganz verschwunden war. Die Masse wurde nun mit heißem Wasser ausgelaugt und der Rückstand mit Salpetersäure oxydirt. Das Chlor war zum großen Theil in der mit Salpetersäure behandelten Masse enthalten, wie ich vermuthe, in der Form von Kupferchlorür; es fand deshalb nothwendig ein Verlust statt. Doch erhielt ich 0,6265 Grm. Chlorsilber, entsprechend 60,84 pC. Chlor. Ich erhielt ferner 0,451 Grm. schwefelsauren Baryt.
- V. 0,4175 Grm. wurden auf ähnliche Art analysirt, nur nahm

ich Eisen statt Kupfer; es war nothwendig, bei der Zersetzung Wärme anzuwenden. Ich erhielt 0,521 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,031 Grm. Schwefel.

Diese Analysen geben auf 100 Theile berechnet :

	Aeq.	berechnet	gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
Phosphor	1	11,70	12,3	11,7	} 37,8	"	"
Schwefel	4	23,40	23,8	23,8		24,5	24,6
Chlor	5	64,90	64,7	"	63,9	"	"

Diese Resultate stimmen hinlänglich mit der Formel :  $\text{P S}_4\text{Cl}_5$  überein. Für die rationelle Formel der flüssigen Verbindung lassen sich verschiedene Ansichten annehmen. Man kann dieselbe als eine Doppelverbindung der Chloride von Schwefel und Phosphor betrachten —  $\text{P Cl}_5, 2 (\text{S}_2 \text{Cl})$ . Die Einwirkung, welche Wasser auf die Substanz äufsert, nähert sie indessen den Verbindungen des Phosphors mit 5 Atomen eines Salzbildners, von welchen 2 Atome leicht durch Schwefel oder Sauerstoff vertretbar sind. Wir können die Verbindung daher als  $\text{P Cl}_5 \text{ S}_2 + 2 (\text{S Cl})$  betrachten, oder endlich als eine directe Verbindung von Phosphorchlorid mit 4 Atomen Schwefel. Ich ziehe letztere Ansicht vor und nenne daher die neue Verbindung Phosphor-Schwefelchlorid. Diese Ansicht wird unterstützt durch die Entdeckung Kremer's \*), dafs schweflige Säure sich direct mit Phosphorchlorid vereinigt und zwei Verbindungen erzeugt, deren jede durch die Einwirkung des Wassers in schweflige Säure, Phosphorsäure und Salzsäure zerlegt wird. Die Formeln dieser Verbindungen sind :  $\text{P Cl}_5, 2 \text{SO}_2$  und  $\text{P Cl}_5, 3 \text{SO}_2$ . Rose's schwefelsaures Phosphorchlorid ist eine noch zu wenig bekannte Verbindung, als dafs man irgend welche Schlüsse aus ihr ziehen dürfte.

Um mich zu versichern, ob noch etwa eine andere Verbindung aus der untersuchten Flüssigkeit erhalten werden könnte,

\*) Diese Annalen Bd. LXX, S. 297.

habe ich einen Theil derselben längere Zeit einer 100° nicht übersteigenden Temperatur ausgesetzt und die hierbei übergehende klare gelbe Flüssigkeit, welche scheinbar mit der früher untersuchten identisch war, analysirt.

0,385 Grm. gaben 1,020 Grm. Chlorsilber, entsprechend 65,35 pC. Chlor, ein Resultat, welches hinlänglich die Identität dieser Flüssigkeit mit dem oben beschriebenen Phosphor-Schwefelchlorid beweist.

Durch die Güte der Hrn. Watts und Russell bin ich im Stande, eine Bestimmung der Dampfdichte des Phosphor-Schwefelchlorids hinzuzufügen.

Gewicht des Glasballons mit Luft bei 14°,5 C.	
und 29,64 Zoll Barometer . . . . .	944,10 Grs.
Gewicht des Glasballons mit Dampf bei 203° C.	
und 29,87 Zoll Barometer . . . . .	951,60 „
Inhalt des Glasballons . . . . .	29,15 C. Zoll.
Rückbleibende Luft bei 13° u. 29,77 Zoll Bar.	9,82 „ „

Die Dampfdichte berechnet sich hieraus zu 5,5. Wenn wir nun annehmen, daß 6 Vol. Phosphorchlorid-Dampf und 4 Vol. Schwefeldampf sich ohne Condensation vereinigten, so erhalten wir die Dampfdichte 5,552.

### *Krystallinische Verbindung.*

Ich habe zu Anfang mitgetheilt, daß das bei Darstellung von Schwefelphosphorchlorid zuerst übergehende Destillat beim Erkalten Krystalle absetzt. Dieselben erscheinen häufig erst nach Verlauf einiger Stunden oder selbst Tage. In solchen Fällen sind sie gewöhnlich vollkommen durchsichtig und gut ausgebildet und besitzen die Form von zwei achtseitigen Pyramiden. Diese Krystalle enthalten unzweifelhaft zuweilen Phosphorchlorid; gegen Wasser verhalten sie sich ähnlich, wie die vorhergehende Verbindung.

I. 0,2945 Grm. wohlausgebildete Krystalle wurden abgetrocknet und eine Zeit lang einem trocknen Luftstrom ausgesetzt.



Bei der Analyse gaben sie hierauf 0,964 Grm. Chlorsilber und 0,110 Grm. schwefelsauren Baryt.

- II. 0,1945 Grm. einer anderen Krystallisation, ebenfalls wohl-  
ausgebildete gleichförmige Krystalle, gaben 0,6415 Grm.  
Chlorsilber und 0,058 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen :

	I.	II.
Phosphor (Unterschied)	14,1	14,6
Chlor . . . . .	80,7	81,3
Schwefel . . . . .	5,2	4,1.

Das Verhältnifs zwischen Chlor und Phosphor ist offenbar  
wie 1 : 5 Aeq. (80,7 : 14,6 Procenten).

Ich kann kaum annehmen, dafs diese Krystalle etwas an-  
deres sind als Phosphorchlorid, verunreinigt mit einer geringen  
Menge des Schwefelphosphorchlorids ( $\text{P Cl}_3 \text{ S}_4$ ), das sich nicht  
leicht entfernen liefs. In anderen Analysen, in welchen weniger  
gut ausgebildete Krystalle untersucht wurden, habe ich indessen  
einen gröfseren Schwefelgehalt gefunden, in einem Falle 16,6 pC.  
Ich mufs daher entweder glauben, dafs eine krystallinische Ver-  
bindung von Schwefel mit Phosphorchlorid existirt, oder dafs  
das Schwefel-Phosphorchlorid eine grofse Neigung besitzt, dem  
Phosphorchlorid anzuhängen.

## Ueber die wasserfreie Salpetersäure; von *Sainte-Claire Deville* \*).

Die Geschichte der Salpetersäure und die Beschreibung  
ihrer Eigenschaften finden sich in allen Lehrbüchern der Chemie  
verzeichnet. Es wäre daher überflüssig, an diesem Orte darüber

\*) *Annal. Chim. Phys.* [3] XXVIII, 241.