

**II.****Ueber die Verbindungen der Halogene  
mit Phosphor.**

Von

Dr. **J. H. Gladstone.***(Phil. Magaz. XXXV, 345.)*

Während meiner vorigen Untersuchung über die Verbindungen des Phosphors mit Stickstoff hatte ich Gelegenheit, grosse Quantitäten von Phosphorpentachlorid darzustellen. Einige zufällig mit dieser Substanz angestellte Versuche veranlassten mich, überhaupt eine Untersuchung der Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen auszuführen.

Es ist bekannt, dass, wenn man Chlorgas über Phosphor leitet, beide sich energisch verbinden und zuerst eine klare Flüssigkeit bilden, welche aus einer Verbindung von drei Atomen Chlor mit einem Atom Phosphor besteht. Wenn man Brom und Phosphor auf ähnliche Weise zusammenbringt, so entsteht ein ähnliches Terbromür. Mischt man einen Theil Phosphor mit zwölf Theilen Jod, so entsteht eine rothe, feste leicht schmelzbare Substanz, welche eine analoge Verbindung zu sein scheint. Wendet man grössere Quantitäten von Chlor Brom oder Jod an, so erhält man krystallinische Substanzen, welche Verbindungen von fünf Atomen des Halogens mit einem Atom Phosphor sind. Dieselben Penta-Verbindungen entstehen, wenn man zu den drei Atome enthaltenden Verbindungen, eine entsprechende Menge des Halogens zusetzt. Es ist mir nicht gelungen, ähnliche Verbindungen von Cyan und Phosphor zu erzeugen; ich fand sogar, dass Phosphor in einer Atmosphäre von Cyan unverändert überdestillirt werden kann.

Diese Verbindungen bilden eine wohl unterschiedene Klasse von Körpern. Sie sind weder Basen noch Säuren und zerfallen beim Zusammenbringen mit Wasser in die Wasserstoffsäuren der Halogene, also in Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäuren und in phosphorige oder Phosphorsäure. In dieser Beziehung unterscheiden sich diese Verbindungen von denen des Schwefels mit Phosphor, welche saure Eigenschaften zeigen.

nicht leicht durch Wasser zersetzt werden und sich den Sauerstoffverbindungen analog verhalten.

Es ist bekannt, dass, wenn die Verbindung zwischen Phosphor und dem Halogen durch ein Metallsalz erzeugt wird, dessen elektronegativer Bestandtheil leicht ausgeschieden werden kann, oder mit andern Worten, wenn Phosphor mit Chlor-, Brom- und Jodquecksilber destillirt wird, stets die Ter-Verbindung entsteht. Auf diese Weise erzeugte Davy ein Ter-Fluorid.

Canedella (Ann. d. Pharm. XVIII, 70) zeigte, dass wenn Cyanquecksilber mit Phosphor erhitzt wird, häufig unter heftiger Explosion eine Verbindung in Gestalt eines Sublimates entsteht, welche mit Wasser zusammengebracht in phosphorige Säure und Cyanwasserstoffsäure zerfällt. Bei Wiederholung dieses Versuches fand eine Art von Explosion statt und es entstand eine geringe Menge der von Canedella beschriebenen Substanz. Ein folgender Versuch blieb ohne Erfolg. Das ungewisse Gelingen des Versuches, ferner die Wahrscheinlichkeit, dass sich an der Luft aus der erhaltenen Substanz giftige Dämpfe entwickeln, hielten mich ab, die Untersuchung dieses Körpers weiter fortzusetzen.

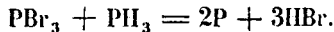
Um eine der Ter-Verbindungen mittelst eines Metallsalzes darzustellen, ist es nicht erforderlich, dass das Metallsalz durch die Hitze allein zersetzbar sei. Ich stellte Phosphorterchlorid mit Eisen- und Kupferchlorid dar; ohne Zweifel lassen sich dazu auch andere Metallchloride verwenden. Bleichlorid aber schien nicht durch Phosphor zersetzt zu werden.

Aus der verhältnissmässigen Leichtigkeit, mit welcher zwei Aequivalente des Halogens aus dem Pentachlorid des Phosphors ausgeschieden werden können, geht hervor, dass ohne Schwierigkeit Verbindungen dargestellt werden können, in welchen diese beiden Aequivalente Chlor durch Schwefel oder Sauerstoff substituirt worden sind. Serullas und Wurtz stellten solche Verbindungen dar. Die Leichtigkeit, mit welcher die Penta-Verbindungen zu Ter-Verbindungen reducirt werden, ist meines Wissens noch wenig erwähnt worden. Wenn Chlor-, Brom- oder Jodphosphor, bestehend aus 5 At. Halogen auf 1 At. Phosphor, mit Phosphor erhitzt werden, so findet chemische

Einwirkung statt und das Ganze ist zu der Verbindung mit drei Atomen Halogen reducirt worden. Bei dem Bromphosphor ist die Anwendung von Hitze ganz unnöthig; bei dem Jodphosphor geht die Reduction unter gleichzeitiger Bildung einer Verbindung vor sich, die weniger Phosphor enthielt, sich durch ihre Eigenschaften aber total von den in Rede stehenden Substanzen unterscheidet. Um Terchlorid oder Terbromid des Phosphors, frei von der höhern Verbindung zu erhalten, ist es erforderlich, die zur Reduction nothwendige Menge Phosphor anzuwenden. Ferner lässt sich Phosphorpentachlorid zu Terchlorid durch einen Strom von Phosphorwasserstoffgas vollständig reduciren. Wenn man dieselben Krystalle von Pentabromid derselben Behandlung unterwirft, so wird augenblicklich eine flüssige Verbindung erzeugt und es entwickeln sich saure Dämpfe; durch längere Zeit fortgesetzte Einwirkung des Phosphorwasserstoffgases verschwindet die Flüssigkeit gänzlich und es bleibt Phosphor an deren Stelle zurück. Die Reaction hierbei ist jedenfalls dieselbe wie bei dem Chlorid und kann durch folgende zwei Formeln ausgedrückt werden:

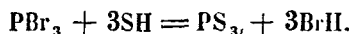


und



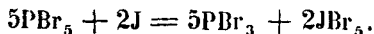
Ogleich Phosphorwasserstoff diese Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen zu reduciren vermag, so ist reines Wasserstoffgas ohne alle Einwirkung auf Phosphorpentachlorid und Pentabromid, auf letzteres indess nur bei gewöhnlicher Temperatur. Hitze allein vermag die letztere Verbindung zu reduciren, wenn man einen Strom trockner Luft über dieselbe leitet; das Experiment wird am Besten in einem Wasserbade bei 100° vorgenommen, wobei Brom übergeht und flüssiges Terbromid zurückbleibt. Das eigenthümliche Rothwerden des Pentabromids, das zuerst von Balard beobachtet wurde, lässt sich auf folgende Weise erklären. Wenn die Pentaverbindung schmilzt, so wird sie theilweise zersetzt in Terbromid und freies Brom, durch welches letztere die Flüssigkeit braun gefärbt wird. Beide Körper gehen in Dampfform über und erzeugen ein rothes Gas. An dem kalten Theile des Sublimirgefäßes verbinden sich beide wiederum zu der Pentaverbindung und setzen sich in citronengelben Krystallen ab. Es soll indess

durch diese Erklärung keineswegs behauptet worden sein, dass Phosphorpentabromid nicht ohne Zersetzung verflüchtigt werden könne. Auf ähnliche Weise kann auch die höhere Verbindung des Jods mit dem Phosphor durch Hitze allein reducirt werden. Das Pentachlorid hingegen widersteht der Zersetzung durch Hitze. Die relative Verwandtschaftskraft zwischen Phosphor und den drei Halogenen, auf welche ich meine Aufmerksamkeit vorzugsweise gelenkt habe, ist nach folgender Reihe: Chlor, Brom und Jod. Phosphorterjodid wird durch Chlor und Brom zersetzt, Terbromid durch Chlor, aber nicht durch Jod, und Terchlorid weder durch Brom noch durch Jod. Ebenso wenn Phosphorterbromid mit Chlorquecksilber destillirt wird, so entsteht Phosphorterchlorid und Quecksilberbromid, welches letztere in der Retorte zurückbleibt. Keine dieser drei Terverbindungen wird direkt durch Sauerstoffgas angegriffen; Phosphorterchlorid wird durch Schwefel bei keiner Temperatur zerlegt; Phosphorterbromid scheint keine bestimmte Verbindung zu erzeugen. Ist aber Sauerstoff oder Schwefel mit Wasserstoff verbunden, so findet doppelte Zersetzung statt. Wasser zersetzt bekanntlich diese Terverbindungen in Wasserstoffsäuren und phosphorige Säure; Schwefelwasserstoff zersetzt nach Serullas Beobachtung Phosphorterchlorid in Chlorwasserstoffsäure und Phosphortersulfid. Eine ähnliche Reaction findet bei dem Terbromid statt, welche durch folgende Formel ausgedrückt werden kann:



Wenn wir die Einwirkung der genannten Metalloide und ihrer Wasserstoffsäure auf die Pentaverbindungen betrachten, so werden wir abermals an die Leichtigkeit erinnert, mit welcher zwei Aequivalente des Halogens abgeschieden werden können. Phosphorpentachlorid wird allerdings durch Brom nicht angegriffen und die Einwirkung des Jods scheint mir ebenfalls nicht deutlich ausgedrückt zu sein; wird aber Phosphorpentabromid, bei dessen Bereitung alles überschüssige Brom vermieden worden war, bei gewöhnlicher Temperatur mit Jod zusammengebracht, so bildet sich sogleich eine rothe Flüssigkeit und in dem Gefäss befindet sich Terbromid. Zu dieser Reaction ist nur sehr wenig Jod erforderlich. Da sich die Verbindung  $JBr_5$

sehr leicht bildet, so lässt sich die Zersetzung jedenfalls durch folgende Formel ausdrücken:

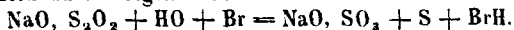


Die Einwirkung des Schwefels auf diese Pentaverbindungen ist eine sehr merkwürdige. Wenn Schwefel mit Phosphorpentachlorid gemengt und das Gemenge geschmolzen wird, so findet Verbindung statt, es entsteht eine flüssige und eine krystallinische Substanz, die noch einer gründlichen Untersuchung bedürfen. Mengt man ferner Phosphorpentabromid mit Schwefel, so findet in der Kälte keine Einwirkung statt, bei Steigerung der Temperatur geht eine Verbindung vor sich, es entwickelt sich der eigenthümliche Geruch von Bromschwefel und es erzeugt sich eine Flüssigkeit, die zum Theil wenigstens aus einer Verbindung besteht, welche sogleich beschrieben werden soll.

Jodwasserstoffsäure reducirt Pentaphosphorchlorid zu Trichlorid, was zuerst von Serullas\*) beobachtet worden war, dasselbe fand ich bei dem Pentabromid nicht, selbst das Pentachlorid wurde durch einen Strom von Bromwasserstoffsäure\*\*) selbst in der Hitze nicht angegriffen. Die Protoverbindungen des Sauerstoffs und Schwefels mit Phosphor wirken auf verschiedene Weise ein; der Wasserstoff tritt mit zwei Atomen des Halogens in Verbindung, während der Sauerstoff oder Schwefel in die Phosphorverbindung eintritt. Diese in die Chlorreihe gehörigen Substanzen sind das von Wurtz\*\*\*) beschriebene Phosphoroxychlorür  $\text{PCl}_3\text{O}_2$  und das von Serullas\*\*\*\*) entdeckte Phosphorsulfochlorid  $\text{PCl}_3\text{S}_2$ . Um diese Sauerstoffverbindung darzustellen, muss die Einwirkung des Wassers moderirt werden, ausserdem findet eine Zersetzung in Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure statt. Am besten lässt sich diese Verbindung darstellen, wenn man die weissen Krystalle von

\*) *Ann. de chim. et de phys.* XXXVIII, 322.

\*\*) Jod und Bromwasserstoffsäure lassen sich im gasförmigen Zustande vortheilhaft durch die Einwirkung von Jod und Brom auf mit Wasser befeuchtetes, unterschwelligsaures Natron darstellen. Die Reaction lässt sich durch folgende Formel erklären:



Bei der Bereitung von Jodwasserstoffsäure ist die Anwendung von Hitze nicht erforderlich.

\*\*\*) *Ann. de chimie et de phys* 3e Serie. XX, 472.

\*\*\*\*) *Ibid.* XLII, 25.

Phosphorpentachlorid in Wasser taucht, wobei sie augenblicklich in das flüssige Oxychlorid verwandelt werden, und letzteres unmittelbar darauf von der überstehenden Flüssigkeit trennt, oder besser, wenn man das feste Chlorid der feuchten Luft aussetzt, bis es vollständig in Oxychlorid umgewandelt ist, wobei sich Chlorwasserstoffsäure entwickelt. Eine völlig analoge Verbindung wird erhalten, wenn Phosphorpentabromid nach der einen oder der andern Weise behandelt wird. Die letztere Methode ist jedenfalls vorzüglicher.

*Phosphoroxybromid.* Wenn Phosphorpentabromid an der feuchten Luft vollständig zersetzt worden ist, so bleibt in dem Gefäss eine röthliche Substanz von zäher Beschaffenheit zurück. Zur Verjagung aller Bromwasserstoffsäure wird diese Substanz erhitzt; bei der darauffolgenden Destillation geht bei 180° ein schwerer Rauch über, der sich in der Vorlage zu einer farblosen, specifisch schweren Flüssigkeit condensirt. Sie mischt sich nicht mit Wasser, wird aber durch dasselbe leicht in Phosphorsäure und Bromwasserstoffsäure zerlegt. Sie löst sich in Terpentinöl, Aether und Schwefelsäure; aus der Lösung in letzterer wird sie durch Wasser unverändert gefällt, erleidet aber darauf eine secundäre Zersetzung. Salpetersäure zerstört sie unter heftiger Bromentwicklung. Durch Zusatz von Brom entstehen sogleich gelbe Krystalle von Pentabromid; das Endresultat ist aber eine Flüssigkeit, aus der sich in der Wärme Brom entwickelt wobei die ursprüngliche Substanz unverändert zurückbleibt. Chlor verdrängt das Brom in dieser Verbindung; es entwickeln sich sogleich rothe Dämpfe von Brom, wenn diese Verbindung mit Chlor behandelt wird.

Die Analyse dieser Substanz wurde durch Zersetzen derselben mit Wasser, und Fällen der entstandenen Bromwasserstoffsäure und Phosphorsäure auf die gewöhnliche Weise ausgeführt. Das erhaltene Resultat bestätigte die Annahme, dass diese neue Verbindung Phosphoroxybromid sei und die Zusammensetzung  $\text{PH}_3\text{O}_2$  habe.

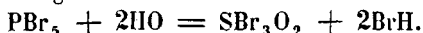
0,6245 Grm. dieser Substanz gaben 1,227 Grm. Bromsilber und 0,1514 Phosphorsäure.

0,811 Grm. einer anderen Darstellung gaben 1,605 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Versuch.		Theorie nach der Formel $PBr_3O_2$ .
Phosphor	10,77	—	11,29
Brom	82,50	83,11	83,06
Sauerstoff	—	—	5,65.

Die Bildung dieses Phosphoroxybromids lässt sich durch folgende Gleichung erklären:



Es ist mir nicht gelungen, genau den Schmelzpunkt dieser Flüssigkeit zu bestimmen. Er scheint mir zwischen  $170^\circ$  C. und  $200^\circ$  C. zu liegen. Kopp fand, dass durch die Substitution von drei Atomen Chlor durch drei Atome Brom der Siedepunkt um  $96^\circ$  gesteigert wird. Phosphorterchlorid siedet bei  $78^\circ$  C. und Terbromid bei  $175^\circ$  C. (Pierre) und bei  $174^\circ$  C. nach meinen Beobachtungen. Da Phosphoroxychlorid bei  $110^\circ$  C. siedet, so müsste der Siedepunkt des Phosphoroxybromids bei  $206^\circ$  sein; der Versuch aber zeigte, dass der Siedepunkt nicht so hoch ist.

Ich bemerke hierbei, dass bei der Zersetzung des Oxybromids durch Wasser gewöhnlich eine kleine Menge einer harzähnlichen braunen Substanz gebildet wird, die sich nicht in Wasser, auch nicht in Kali und Salpetersäure löst. Sie hat einen charakteristischen Geruch. Ich erhielt dieselbe in keiner zur Analyse hinreichenden Menge. Der geringe Verlust bei der ersten Analyse rührt von der Bildung dieser Substanz her.

*Schwefel-Bromverbindung.* Wenn man über Phosphor-pentabromid einen Strom Schwefelwasserstoffgas leitet, so geht augenblicklich eine Verbindung vor sich; die gelben Krystalle machen einer farblosen oder hellroth gefärbten Flüssigkeit Platz, während Bromwasserstoffsäure sich entwickelt. Freies Brom oder Bromschwefel war dabei nicht zu bemerken. Nach beendeter Einwirkung wurde das neugebildete Produkt in Wasser, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben, erhitzt und dann bei  $200^\circ$  destillirt. Es ging eine farblose Flüssigkeit über. Die Analyse zeigte aber, dass diese Flüssigkeit nicht die erwartete Schwefel-Bromverbindung war. Ich nahm an, dass während der Destillation eine Zersetzung stattfindet und versuchte ich deshalb die Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoffgas auf

sorgfältig dargestelltes Phosphorpentabromid. Das Resultat dieser Operation war eine farblose, ein wenig roth gefärbte Flüssigkeit, von hohem specifischem Gewichte, welche in feuchter Luft rauchte und erstickend roch. Durch Wasser wurde dieselbe in sich absetzenden Schwefel und in Bromwasserstoffsäure und phosphorige Säure zersetzt, in der Lösung war demnach Phosphorsulfid, das mit einem Silbersalz einen braunen Niederschlag gab, und kein Schwefelwasserstoff enthalten. Durch Zusatz von Alkali zu dem Wasser ging die Zersetzung noch schneller vor sich. Die Verbindung war in Aether löslich, unlöslich in kalter Schwefelsäure; bei erhöhter Temperatur trat aber Zersetzung ein, die Schwefelsäure wurde roth gefärbt und es entwickelte sich Bromwasserstoffsäure und darauf Bromschwefel. Concentrirte Salpetersäure greift diese Verbindung heftig an, Phosphor und Schwefel werden oxydirt und das Brom wird verflüchtigt. Beim Behandeln mit Brom entstehen sogleich gelbe Krystalle von Phosphorpentabromid. Die Verbindung siedet ungefähr bei  $200^{\circ}$ , ohne verändert zu werden. Die quantitative Bestimmung ihrer Elemente in der Analyse No. 3 beweist ihre Identität mit der zuerst analysirten Flüssigkeit.

Da das zu diesem Versuche angewendete Schwefelwasserstoffgas aus Schwefeleisen dargestellt und durch Hindurchleiten durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet worden war, so glaubte ich, dass etwas freies Wasserstoffgas bei der Reaction mitgewirkt haben könnte, obgleich Wasserstoffgas allein ohne Einwirkung auf Phosphorpentabromid ist. Ich wiederholte deshalb den Versuch mit Schwefelwasserstoffgas, das mittelst Schwefelantimon dargestellt und durch Chlorcalcium getrocknet worden war. Die entstandene farblose Flüssigkeit hatte dieselbe Zusammensetzung, wie die bei dem vorigen Versuche erhaltene. Die Analyse No. 4 giebt die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit.

Die Analysen 1, 3 und 4 wurden durch Oxydation der Flüssigkeit mittelst Salpetersäure ausgeführt; die Analyse No. 2 durch Zersetzen mit Wasser, Fällen des Broms durch salpetersaures Silberoxyd, Erhitzen des Niederschlags mit Salpetersäure, um das zu gleicher Zeit gebildete braune Salz zu zerstören, Bestimmen der Schwefelsäure auf gewöhnliche Weise, und Hin-

zurechnen des Schwefels, der ungelöst in der wässrigen Lösung enthalten war.

I. 0,200 Grm. Flüssigkeit gaben 0,075 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,0702 Grm. Phosphorsäure.

II. 0,373 Grm. gaben 0,07255 Grm. Bromsilber.

III. 0,4445 Grm. gaben 0,173 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,136 Grm. Phosphorsäure.

IV. 0,2965 Grm. gaben 0,124 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,0848 Grm. Phosphorsäure.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Phosphor	13,6	—	13,6	12,8
Brom	—	81,6	—	—
Schwefel	5,2	5,0	5,4	5,7.

Diese Zahlen geben aber keine einfache Formel. Nehmen wir eine einfache Verbindung von drei Atomen Terbromid mit einem Atom Tersulfid, so erhalten wir ähnliche Zahlen:

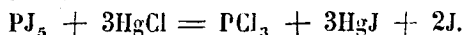
	Berechnet nach der Formel $3\text{PBr}_3 + \text{PS}_3$ .
Phosphor	14,5
Brom	80,1
Schwefel	5,4
	<hr/> 100,0.

Es scheint nicht, als ob ähnliche Verbindungen auch in der Jodreihe existirten. Phosphorpentajodid wird an feuchter Luft schnell zersetzt und liefert kein Oxyjodid. Schwefelwasserstoffgas ist auf Phosphorpentajodid, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als nachdem es im Wasserbade geschmolzen worden ist, ohne Einwirkung.

Es ist zu bemerken, dass durch diese beiden Atome Sauerstoff oder Schwefel die Verbindung des Phosphors mit drei Atomen des Halogens grössere Haltbarkeit erlangt. Während Schwefelwasserstoffgas Phosphorterchlorid oder Phosphorterbromid vollständig zersetzt, so können die drei Atome Chlor aus dem Phosphorsulfochlorid durch Schwefelwasserstoff nicht ausgetrieben werden. Während ferner Metalle, mit Phosphorchlorid oder Phosphorterbromid zusammengebracht, angegriffen werden, bleiben dieselben mit dem Phosphoroxychlorid oder Oxybromid, oder mit der entsprechenden Schwefelbromverbindung unverändert. Eben so bleibt Kalium, das, mit Phosphorterchlorid zusammengebracht sich sogleich entzündet, mit Oxychlorid ganz

unverändert. Allerdings werden weniger leicht oxydirbare Metalle, wie Platin und Silber durch Phosphortherchlorid nicht angegriffen, Platin aber wirkt in der Hitze auf Pentachlorid ein und die Verbindung wird vollständig zersetzt. Während endlich die Pentaverbindungen der Halogene mit Phosphor durch hinzugefügten Phosphor reducirt werden, findet eine solche Reduktion bei dem Oxychlorid nicht statt. Letztere Substanz wird eben so wenig durch Jod, Brom und Chlor angegriffen.

Ich versuchte eine Verbindung darzustellen, in welcher zwei Halogene vorkommen; alle meine Versuche, eine derartige Substanz darzustellen, blieben aber fruchtlos. Da Chlor Phosphorpentabromid und Phosphorpentachlorid zersetzt, so glaubte ich, dass Chlorwasserstoffsäure eine theilweise, doppelte Zersetzung bewirken möchte, ich fand meine Vermuthung aber nicht bestätigt. Wenn Quecksilberchlorid und Phosphorpen-tajodid mit einander erhitzt werden, so findet doppelte Zersetzung statt, sie erstreckt sich aber nur auf die drei mit dem Phosphor verbundene Atome, während die beiden anderen Atome Jod frei werden:



Da sich ein Halogen, Brom z. B., direkt mit der Terverbindung desselben Halogens mit Phosphor verbinden kann, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass sich das Halogen auch mit einer anderen Terverbindung verbinden könne. Wenn aber Brom auf Phosphortherchlorid gegossen wird, so sinkt ersteres zu Boden, und die beiden Flüssigkeiten lassen sich nicht mischen. Wird aber etwas Jod zugesetzt, so geht die Verbindung unter grosser Wärmeentwicklung vor sich; beim Erkalten scheidet sich eine rothe Krystallmasse ab, welche dem Phosphorpentabromid ähnelt, das mit überschüssigem Brom dargestellt worden ist. Um nachzuweisen, dass die erhaltene Verbindung wirklich diese Substanz und kein neuer Körper sei, war es nothwendig, sie von der Flüssigkeit zu trennen. Dies konnte weder durch Destillation, noch durch Lösungsmittel, sondern nur auf mechanischem Wege geschehen.

Es wurde zu diesem Zwecke eine Verbindung von Brom und Jod dargestellt und zu derselben Phosphortherchlorid tropfenweise zersetzt, bis sich die Krystalle in beträchtlicher Menge zeigten; die überstehende Flüssigkeit wurde von denselben ab-

gegossen und die Krystalle auf einem porösen Ziegelstein, vor der Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft geschützt, getrocknet. Nach dem Trocknen wurden diese Krystalle durch Zersetzen mit Wasser und Fällen der Wasserstoffsäure durch salpetersaures Silberoxyd analysirt.

0,431 Grm. dieser rothen Krystalle gaben 0,910 Grm. Bromsilber und 0,113 Grm. Chlorsilber.

Diese Mengen entsprechen 88,6 p. C. Brom und 6,4 p. C. Chlor. Augenscheinlich war diese krystallinische Substanz keine Verbindung beider Halogene mit Phosphor, sondern Phosphorpentabromid, das mit einer geringen Menge der Chlorverbindung verunreinigt war. Das Pentabromid erfordert 92,45 p. C. Brom und 7,55 p. C. Phosphor. Die Reaktion scheint auf folgende einfache Weise vor sich zu gehen:



Wenn Jod zu Phosphorterchlorid gesetzt wird, so entsteht sogleich eine rothe Lösung. Wird dieselbe etwas über 100° C. erhitzt, so destillirt eine rothe Flüssigkeit über. Die quantitative Analyse zeigte, dass diese Flüssigkeit eine Lösung von Jod in Terchlorid war; Jod ging mit Dämpfen der Verbindung gemengt bei einer Temperatur, die weit unter dem Siedepunkt des Jods lag, in nicht unbedeutender Menge über. Auf ähnliche Weise entsteht auf Zusatz von Jod zu Phosphorterbromid eine rothe Flüssigkeit ohne sichere chemische Zusammensetzung.

Es findet aber eine direkte Verbindung zwischen Phosphor und den Verbindungen der Halogene unter sich statt. Wenn man Phosphor zu flüssigem Chlorjod setzt, so geht sogleich eine Verbindung vor sich, Jod wird frei, und wenn überhaupt eine Doppelverbindung stattgefunden hat, so wird dieselbe in der Hitze in Phosphorchlorid und Jod zersetzt. Wird ferner Phosphor mit den gelben Krystallen von Jodterchlorid zusammengebracht, so entsteht sogleich eine blaue Farbe, die von ausgeschiedenem Jod herrührt und es entsteht eine ähnliche Verbindung, wie bei dem vorstehendem Versuche.

Ehe ich die Verbindung des Broms mit dem Phosphor verlasse, muss ich einer krystallinischen Substanz erwähnen, die ich häufig während der Dauer meiner Untersuchung erhielt, deren Bildung ich aber nicht erklären kann. Ich erhielt dieselbe nur in sehr geringer Menge und bei dem Versuche, sie zu reinigen

wurde sie gänzlich zerstört. Bei der Destillation von Phosphor-terbromid oder Phosphoroxybromid blieb diese Substanz in einigen Fällen in der Retorte in krystallinischer Gestalt zurück. Sie entstand aus dem gelben Phosphorpentabromid, wenn dasselbe unvollkommen vor der Einwirkung der atmosphärischen Luft geschützt war, und bevor sich dasselbe in Oxybromid umwandelte. Diese Krystalle waren vollkommen durchsichtig und farblos, wurden durch Wasser zersetzt, schmolzen bei mässiger Hitze über der Spirituslampe und sublimirten darauf. Durch das Schmelzen erlitten diese Krystalle eine Veränderung; anstatt nach dem Erkalten wieder zu krystallisiren, entstand eine Flüssigkeit mit den Eigenschaften des Phosphoroxybromids. Die einzige Analyse wurde mit einer sehr geringen Menge Substanz ausgeführt.

0,1125 Grm. gaben 0,2255 Grm. Bromsilber und 0,048 Grm. phosphorsaure Talkerde.

In 100 Theilen:

Phosphor	12,0
Brom	84,2
Sauerstoff und Verlust	3,8
	100,0.

Es entsteht nun die Frage, ob diese Substanz mit dem flüssigen Phosphoroxybromid isomer oder eine weniger Sauerstoff enthaltende Substanz ist.

Aus vorstehender Abhandlung ersehen wir, dass der Phosphor bei seiner Verbindung mit den Halogenen Ter- und Penta-Verbindungen erzeugt; dass ferner die Verbindungen mit fünf Atomen des Halogens durch gewisse Agentien zu denen mit drei reducirt werden können. Durch die Einwirkung gewisser Elemente und deren Verbindungen mit Wasserstoff wird die verhältnissmässig lockere Verbindung der beiden letzten Elemente fester geknüpft. Unter den bei dieser Reaktion auftretenden Produkten befinden sich Phosphoroxybromid und eine Schwefelverbindung von nicht einfacher Formel. Durch die Vertretung zweier Atome des Halogens durch Schwefel oder Sauerstoff, wird die Kraft, durch welche die zurückbleibenden drei Elemente zusammengehalten werden, vergrössert. Zwei Halogene zusammen können mit Phosphor keine Verbindung bilden.