

226. A. Geuther u. A. Michaelis: Ueber die Krystallisationsfähigkeit des gewöhnlichen Phosphoroxychlorids und des Phosphoroxybromchlorids.

(Eingegangen am 14. August; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Einige Versuche, das Pyrophosphorsäurechlorid auf noch andere Weisen darzustellen, als es im Vorigen angegeben, haben, wenngleich, sie nicht das gewünschte Resultat ergaben, doch einige neue Eigenschaften des Phosphoroxychlorids kennen gelehrt.

Das Pyrophosphorsäurechlorid konnte auch aus Phosphorsuperchlorid und Phosphorsäureanhydrid entstehen, nach der Gleichung: $3P^2O^5 + 4PCl^5 = 5P^2O^3Cl^4$. Wir haben diese beiden Körper in dem geforderten Verhältniss in Röhren eingeschlossen aufeinander einwirken lassen, bei gelinder Wärme sowohl als bei Winterkälte, aber nur gewöhnliches Phosphoroxychlorid neben übrig gebliebenem Phosphorsäureanhydrid erhalten. Bei Winterkälte verläuft die Reaction viel langsamer und ist erst nach Verlauf mehrerer Tage vollendet. Als darnach das Rohr einer Kälte von $12-15^{\circ}$ weiter ausgesetzt blieb, hatten sich in demselben grosse, farblose Krystallblätter gebildet, die wenig unter 0° schmolzen und beim längeren Liegen in niedriger Temperatur wieder erschienen, ja in welche schliesslich die ganze Flüssigkeit sich verwandelte. Diese Krystalle sind nichts anderes als gewöhnliches Phosphoroxychlorid. Bei einem anderen Versuch wurden solche Krystalle gleichfalls beobachtet, als wir nämlich Salpetrigsäureanhydrid auf stark abgekühltes Phosphoroxychlorid einwirken liessen, um zu sehen, ob sich die Gleichung: $2POCl^3 + N^2O^3 = P^2O^3Cl^4 + 2NOCl$ realisiren lasse, fand keine oder nur sehr geringe Einwirkung statt, aber das Phosphoroxychlorid war, noch ehe die rothen Dämpfe dazu traten, vollständig in eine weisse Krystallmasse verwandelt. Directe Versuche ergaben Folgendes: kühlt man reines Phosphoroxychlorid einige Zeit auf -10° ab, so bleibt es noch flüssig, meist auch noch, wenn es umgeschüttelt wird, berührt man aber mittelst eines spitzen Glasstabes innerhalb der Flüssigkeit die Gefässwand, so erstarrt es sofort krystallinisch. Die langen farblosen, blättrigen oder nadelförmigen Krystalle schmelzen erst bei $-1^{\circ},5$ wieder. Sie sind unter dieser Temperatur sehr beständig und können längere Zeit auf Eis liegen ohne sich zu zersetzen, ja selbst mit der -10° kalten Kochsalzlösung der Kältemischung zusammen, verschwinden sie erst nach längerer Zeit. Ein kleiner Krystall davon vermag eine auf nur -2° abgekühlte grössere Menge flüssigen Oxychlorids leicht völlig zum Erstarren zu bringen.

Nach diesen Erfahrungen über das Phosphoroxychlorid war es sehr wahrscheinlich, dass auch das Phosphoroxybromchlorid $POBrCl^2$, welches bis jetzt auch nur im flüssigen Zustande bekannt war, kry-

stallisiren würde, da ja auch das Phosphoroxybromid aus erst bei $+46^{\circ}$ schmelzenden Krystallen besteht. Der Versuch hat dies bestätigt. Die beim Abkühlen unter 0° erhaltenen grossen, farblosen, blättrigen Krystalle dieser Verbindung wurden erst bei $+11^{\circ}$ wieder flüssig.

Es sieht so aus, als ob das gewöhnliche Phosphoroxychlorid, das Phosphoroxybromchlorid und das Phosphoroxybromid isomorph wären.

227. H. Landolt: Bromwasser als Reagens auf Phenol und verwandte Körper.

(Eingegangen am 14. August; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bei der Untersuchung eines Brunnenwassers, welches durch Ammoniakwasser einer nahegelegenen Gasfabrik verunreinigt sein konnte, kam ich in den Fall auf sehr kleine Mengen von Phenol prüfen zu müssen. Die blauviolette Färbung mit Eisenchlorid ist wenig empfindlich und auch nicht zuverlässig, da sie durch die Gegenwart geringer Quantitäten freier Säure, sowie mehrerer neutraler Salze, wie schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron u. s. w. verhindert wird. Noch weniger bietet die Fichtenspanreaction ein sicheres Kennzeichen, und endlich hat auch der Geruch des Phenols von einer gewissen Verdünnung an seine Grenze.

Ein den Anforderungen vollständig entsprechendes Reagens fand ich in dem Bromwasser, welches im Ueberschuss zu einer verdünnten wässerigen Phenollösung zugefügt, sogleich einen gelblichweissen, flockigen Niederschlag von Tribromphenol erzeugt. Bei ungenügendem Zusatz von Bromwasser verschwindet anfangs die Fällung.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Tribromphenols ist die Reaction ungemein empfindlich. Versuche mit titrirten Lösungen von reinem, krystallisirtem Phenol haben ergeben, dass, wenn im Liter 0,0229 Gr. oder 1 Th. Phenol auf 43700 Th. Wasser enthalten sind, mit Bromwasser noch eine sehr deutliche Trübung entsteht. Bei einem Gehalt von 0,0183 Gr. Phenol im Liter oder 1 Th. auf 54600 Th. Wasser entsteht keine Fällung mehr, dagegen zeigt sich nach einigen Stunden ein krystallinischer Niederschlag. Ein solcher trat auch noch bei einer Lösung ein, welche 0,0175 Gr. Phenol im Liter oder 1 Th. auf 57100 Th. Wasser enthielt.

Die äusserste Grenze für die Eisenchloridreaction liegt bei einem Gehalt von 0,476 Gr. Phenol im Liter oder 1 Th. auf 2100 Th. Wasser. Man sieht aber bei dieser Verdünnung die blauviolette Farbe nur bei der Betrachtung dicker Schichten.

Empfindlicher ist der Geruch des Phenols. Derselbe konnte