

dabei auf meine vor ungefähr 3 Monaten erschienene ausführlichere Arbeit über diesen Gegenstand keine Rücksicht genommen hat. Ich habe den Werth für den nach Ausfällung durch Salzsäure gelöst bleibenden Antheil der Harnsäure stets grösser gefunden und halte daran fest. Ich habe ferner diesen Werth nicht constant gefunden und habe einige Fälle beobachtet, in denen der grössere Theil der vorhandenen Harnsäure der Fällung durch Salzsäure entging; ich hielt und halte mich nicht für berechtigt, positive Beobachtungen, in denen ich Versuchsfehler nicht aufzufinden vermag, zu unterdrücken, wenn sie auch scheinbar paradox und — wenn man so sagen darf — mir selbst, wie in diesem Fall, höchst unangelegen sind.

Was den von Voit und Zabelin angegebenen und von Schwannert adoptirten Correctionsfactor für die Löslichkeit der Harnsäure betrifft, so erinnere ich — ohne mich der Natur der Sache nach auf viele Auseinandersetzungen an diesem Ort einlassen zu können — nur daran, dass unter Voits eigener Leitung Stadion neuerdings die Unhaltbarkeit desselben nachgewiesen hat. Stadion's Correction führt (von den erwähnten Ausnahmefällen abgesehen) zu ähnlichen Werthen, wie meine directe Bestimmung. — Ich hebe noch ausdrücklich hervor, dass ich die Bestimmung der Harnsäure mit Hilfe der Silberfällung durchaus nicht für eine empfehlenswerthe Methode halte, dass vielmehr ihre Bestimmung durch eine bessere ein dringendes Desiderium bleibt.

Was die Uebereinstimmung der von Schwannert durch die Silberfällung erhaltenen Zahlen mit den unter Zugrundelegung eines richtigen Correctionsfactor berechneten betrifft, so ist sie wohl als zufällig zu betrachten.

111. A. Michaelis: Ueber einige molekulare Verbindungen des Phosphorbromchlorids mit Brom.

(Eingegangen am 18. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In einer früheren Mittheilung*) habe ich eine Verbindung $\text{P Cl}^3 \text{ Br}^2$ beschrieben und dabei erwähnt, dass das Phosphorchlorür, welches bei der Darstellung dieser Verbindung übrig bleibt, die Eigenschaft besitze, nun sofort mit Brom sich verbinden zu können, wahrscheinlich weil dasselbe etwas von der Verbindung $\text{P Cl}^3 \text{ Br}^2$ gelöst enthielte. Die Richtigkeit dieser Vermuthung liess sich leicht dadurch prüfen, dass ich in eine Mischung von reinem Phosphorchlorür und Brom einen Krystall jener Verbindung hineinbrachte.

Es trat auch in der That sofort eine Krystallisation der unteren

*) Diese Berichte V. p. 9.

darkleren Schicht ein, während sich aus der oberen erst allmählig kleinere Krystalle abschieden. Ich überzeugte mich dann, dass nur die Verbindung PCl^3Br^3 diese plötzliche Krystallisation hervorzubringen vermochte; weder beim Hinzubringen von Phosphorsuperchlorid, noch von Phosphorsuperbromid trat dieselbe ein. Der so erhaltene Körper unterschied sich von der Verbindung PCl^3Br^3 nur durch seine dunklere Farbe, so dass ich denselben zuerst für identisch mit dieser Verbindung hielt, und sein dunkleres Aussehen auf Rechnung anhaftenden Broms schob, da ja auch Phosphorsuperbromid viel Brom mechanisch aufzunehmen vermag.

Spätere quantitative Untersuchungen ergaben jedoch, dass die erhaltene Verbindung eine sehr grosse Quantität Brom mehr besass als der Chlorbromphosphor PCl^3Br^3 , und dass dies Brom auf keine Weise sich von der Verbindung trennen liess, ohne dieselbe zu zersetzen. Bevor ich die Analysen mittheile, bemerke ich noch, dass es mir nicht möglich gewesen ist, diese Verbindung vollkommen frei, entweder von anhaftendem Brom, oder von anhaftendem Phosphorchlorür darzustellen. Sucht man letzteres durch eine poröse Thonplatte im Vacuum, oder unter einer mit trockner Luft gefüllten Glasglocke zu entfernen, so schwindet die Verbindung immer mehr hin, bekommt gelbe Ränder und schliesslich bleibt nichts als eine Spur PBr^5 .

Eine möglichst von PCl^3 befreite Menge der obigen Verbindung gab folgende Resultate.

1,0491 Grm. Subst. lieferten 2,7225 Grm. Bromsilber + Chlorsilber und 0,2648 Grm. $\text{P}^2\text{O}^7\text{Mg}^3$, entspr. 0,07396 Grm. P = 7,05 pCt. 1,1152 Grm. Chlorbromsilber ergaben beim Glühen im Chlorgas einen Verlust von 0,1630 Grm. Daraus berechnen sich 0,7151 Grm. Brom = 68,16 pCt. und 0,2578 Grm. Cl = 24,57 pCt.

Diese Zahlen stimmen auf die Formel PCl^3Br^4 unter der Voraussetzung, dass der Verbindung 2,6 pCt. Phosphorchlorür anhafteten.

Berechnet.	Gefunden.
Br = 68,08	68,16
Cl = 24,72	24,57
P = 7,2	7,05
<u>100,00</u>	<u>99,78</u>

Danach hat also diese Verbindung die Zusammensetzung PCl^3Br^4 . Ich untersuchte noch, ob sich vielleicht durch längeres Schütteln mit Phosphorchlorür ein Molekül Brom entfernen liess. Die feingepulverte Substanz wurde zu diesem Zweck einen ganzen Tag mit Phosphorchlorür unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen und dann durch schnelles Abpressen zwischen zwei vorher stark erhitzten, und im Vacuum erkalteten Thonplatten möglichst von Phosphorchlorür befreit. Bei der Analyse erhielt ich dann folgende Zahlen:

1,1636 Grm. Subst. ergaben 8,6590 Grm. Bromsilber + Chlorsilber und 0,2946 Grm. $P^2 O^7 Mg^2$, entspr. 0,08227 Grm. P = 7,07 pCt. 0,9918 Grm. Chlorbromsilber ergaben nach dem Glühen im Chlorgas eine Gewichts-differenz von 0,1383 Grm. Daraus berechnen sich 0,7862 Grm. Br = 67,41 pCt. und 0,3008 Grm. Cl = 25,80 pCt.

Diese Zahlen ergeben die Zusammensetzung $PCl^3 Br^4 + 3,761$ pCt. PCl^3 .

Berechnet.	Gefunden.
Br = 67,41	67,40
Cl = 25,80	25,25
P = 7,07	7,35
100,28	100,00

Die Verbindung war also unverändert geblieben.

Ich analysirte schließlich noch die untere dunkle Flüssigkeit, welche man beim Hinzufügen von Brom zu überschüssigem Phosphorchlorür erhält, und welche bei ihrer Krystallisation unter Phosphorchlorür die Verbindung $PCl^3 Br^4$ lieferte.

0,6517 Grm. dieser Flüssigkeit lieferten 1,6592 Grm. Bromsilber + Chlorsilber und 0,1246 Grm. $P^2 O^7 Mg^2$, entspr. 5,32 pCt. P. 0,7673 Grm. Chlorbromsilber gaben beim Glühen im Chlorgas eine Gewichts-differenz von 0,1262 Grm., entspr. 0,48883 Grm. Br = 74,99 pCt. und 0,1259 Grm. Cl = 19,33 pCt.

Dieser Analyse nach enthält die Flüssigkeit 100 Gwth. PCl^3 und 299,8 Gwth. Brom, also nahezu dreimal so viel Brom als Phosphorchlorür. Annähernd würden obige Zahlen auch auf die Formel $PCl^3 Br^4$ (genau auf $PCl^3 Br^{3,100}$) stimmen, wie folgende Vergleichung zeigt.

Berechnet.	Gefunden.	
100 Gwth. $PCl^3 + 299,8$ Gwth. Br		
= $PCl^3 Br^{3,100}$	$PCl^3 Br^4$	
Br = 74,99	74,42	74,99
Cl = 19,37	19,82	19,33
P = 5,64	5,76	5,92
100,00	100,00	99,64

Das Verhalten dieser Flüssigkeit war folgendes. Als ich in dieselbe einen Krystall von $PCl^3 Br^4$ brachte, erstarrte dieselbe theilweis unter Abscheidung von überschüssigem Brom. Hinzugefügtes Phosphorchlorür verursachte Erwärmung und Zischen, indem nun alles Brom in die Verbindung $PCl^3 Br^4$ übergeführt wurde.

Die Entstehung von $PCl^3 Br^4$ erklärt sich jetzt leicht. Die untere schwere Flüssigkeit, welche sich beim Zusammenbringen von PCl^3 und Br. bildet, ist offenbar eine übersättigte Lösung von $PCl^3 Br^4$ im Brom. In dem Moment, wo durch etwas festes $PCl^3 Br^4$ die Kry-

stallisation dieser Flüssigkeit vor sich geht, verbindet sich das Phosphorbromchlorid mit dem überschüssigen Brom, es krystallisirt mit diesem zusammen, ebenso wie ein Salz aus einer wässrigen Lösung mit Krystallwasser sich ausscheidet.

Das Verhalten der Verbindung $\text{PCl}^3 \text{Br}^4$ bestätigt durchaus diese Ansicht.

Die genannte Verbindung bildet grosse, schöne Krystalle von dunkelrother Farbe, welche einen blauen Reflex besitzen. Hat man einmal etwas von der Verbindung dargestellt, so kann man sich leicht unbegrenzte Mengen derselben verschaffen, da sie, wie oben gezeigt, ein Gemenge von Phosphorchlorür und Brom unter ziemlich bedeutender Erwärmung sofort erstarren macht. Dieser Vorgang ist deshalb sehr instructiv, weil man auf keine andere Weise eine plötzliche Krystallisation des Produktes der Einwirkung von PCl^3 auf Br hervorzubringen vermag.

In der Wärme schmilzt die Verbindung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die sich allmählig in zwei Schichten theilt. Beim Erkalten entstehen wieder die ursprünglichen Krystalle. Mit viel Wasser zersetzen sich diese in Phosphorsäure, Salzsäure, Bromwasserstoff und freies Brom, mit wenig Wasser in Phosphoroxchlorid, Phosphoroxbromid, Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff und freies Brom.

Gegen trockne schweflige Säure zeigt der Chlorbromphosphor $\text{PCl}^3 \text{Br}^4$ ein ähnliches Verhalten, wie ein Gemenge von PCl^3 und Br im Verhältniss von je 1 Molekül, von welchem ich früher gezeigt habe^{*)}, dass es sich mit schwefliger Säure in $\text{PCl}^3 \text{O}$ und SBr^4 (resp. SBr und Br^2) umsetzt. Die Verbindung $\text{PCl}^3 \text{Br}^4$ giebt dem entsprechend $\text{PCl}^3 \text{O}$, SBr^4 und freies Brom.



Während ich mit diesen Arbeiten beschäftigt war, kam mir eine Abhandlung von Hrn. Prinvault in dem Compt. rend. [74. 868]^{**)} über denselben Gegenstand zu Gesicht und ich habe nicht verfehlt einige Versuche desselben zu wiederholen.

Zunächst liess ich zu Phosphorchlorür sehr viel überschüssiges Brom hinzufliessen, ungefähr so, dass auf ein Molekül PCl^3 4 Moleküle Brom kamen. Es entstand dadurch unter ziemlich starker Erwärmung eine gleichförmige ölige Flüssigkeit, welche nach einigen Minuten eine grosse Menge Krystalle anzuscheiden begann. Nach Verlauf von ungefähr zwei Stunden war fast die ganze Menge erstarrt, und ich liess nun die Mutterlauge durch einen mit Asbest lose verstopften Trichter abfliessen. Die so erhaltenen Krystalle bildeten braune Nadeln mit schön grünem Reflex. Dieselben waren von grosser Unbe-

^{*)} Jen. Zeitschr. S. 297. Zeitschr. f. Chem. VII. 195.

^{**)} Diese Berichte V. 824.

ständigkeit, so dass es unmöglich war, sie gänzlich von der anhaftenden Mutterlauge zu trennen. Die Analyse konnte daher nur annähernde Zahlen ergeben.

0,6179 Grm. Substanz lieferten 1,5062 Grm. Chlorsilber + Bromsilber und 0,0996 Grm. $P^2 O^7 Mg^2$, entspr. 0,02781 Grm. P = 4,5 pCt. 0,8971 Grm. Chlorbromsilber erlitten beim Glühen im Chlorgas eine Gewichts-differenz von 0,1700 Grm. Daraus berechnen sich 0,5129 Grm. Br. und 0,0744 Grm. Cl = 12,04 pCt. Diese Zahlen stimmen annähernd auf die Formel $PCl^3 Br^3$.

Berechnet.	Gefunden.
Br = 82,31	83,00
Cl = 13,70	12,04
P = 3,99	4,50
<hr/> 100,00	<hr/> 99,54

Diese Krystalle sind also identisch mit der von Hrn. Prinvaunt beschriebenen Verbindung $PCl^3 Br^3$. Dieselbe ist jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur ein fester Körper und nicht nur bei vier bis fünf Grad, wie Prinvaunt angiebt. Die Verbindung schmilzt bei ungefähr 25° C. und bildet beim Erkalten sofort wieder die ursprünglichen Krystalle. Dass dieselben trotz ihres hohen Bromgehaltes einen farblosen Dampf bildeten, wenn man sie bei einer 90° nicht übersteigenden Temperatur destillirt, wie dies Prinvaunt beobachtet haben will, kann ich durchaus nicht bestätigen, der Dampf ist im Gegentheil von der Farbe des Bromgases. Fügt man zu der Verbindung Phosphorchlorür hinzu, so zerfallen die Krystalle allmählig, indem sich die ungefähr $PCl^3 Br^3$ zusammengesetzte Flüssigkeit bildet. Mit überschüssigem Phosphorchlorür erstarrt dieselbe beim Hineinbringen eines Krystalles von $PCl^3 Br^4$ zu dieser Verbindung.

Hr. Prinvaunt giebt der Verbindung $PCl^3 Br^3$ die Constitutionsformel $PBr^3 3ClBr$. Diese schien mir aus vielen Gründen durchaus unwahrscheinlich zu sein, und ich stellte daher einen Versuch zur Entscheidung über diese Frage an.

Wenn dem Körper die Formel $PBr^3 3ClBr$ zukäme, so müsste aus demselben durch Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid offenbar Phosphoroxybromid und Chlorbrom entstehen, war derselbe aber ein Additionsprodukt von Brom und $PCl^3 Br^3$, so müsste aus demselben Phosphoroxychlorid und freies Brom hervorgehen.

Trockne schweflige Säure wirkt auf $PCl^3 Br^3$ in der Kälte nur sehr langsam und ohne jede Erwärmung ein, beim gelinden Erhitzen im Wasserbad erfolgte die Umsetzung jedoch ziemlich rasch. Bei der fractionirten Destillation der erhaltenen Flüssigkeit erhielt ich nur freies Brom, Phosphoroxychlorid und Bromschwefel, doch nicht eine Spur von Phosphoroxybromid. Danach ist es also sicher, dass die

Verbindung PCl^3Br^3 nicht die Constitution $\text{PBr}^3 \cdot 3\text{ClBr}$ besitzt, sondern als ein Additionsprodukt von PCl^3Br^2 und Br , als $\text{PCl}^3\text{Br}^3(\text{Br}^2)^2$ betrachtet werden muss.

Diese Additionsprodukte PCl^3Br^4 und PCl^3Br^5 erscheinen auf den ersten Blick etwas befremdend; wenn man jedoch das Verhalten von PCl^3 und von PCl^3O betrachtet, so verlieren dieselben alles auffallende.

Das Phosphorsuperchlorid hat die ausgesprochene Neigung sich mit anderen Chloriden zu molekularen Additionen zu verbinden. So bildet sich durch Einwirkung von Chlorjod auf Phosphorsuperchlorid eine Verbindung PCl^3JCl^* in schönen rothen Nadeln, so giebt es die Verbindungen $\text{PCl}^3\text{FeCl}^{**}$, $\text{PCl}^3\text{AlCl}^{**}$, $\text{PCl}^3\text{SnCl}^{***}$ u. s. w. Alle diese Verbindungen lassen sich theilweise unzersetzt sublimiren und zerfallen erst in ziemlich hoher Temperatur vollständig.

Auch das Phosphoroxychlorid zeigt die Neigung molekulare Verbindungen einzugehen. Ich brauche in dieser Beziehung nur an die kürzlich von Gustavson †) dargestellte Verbindung $\text{POCl}^3, \text{BCl}^3$ zu erinnern.

Bei Betrachtung dieser Verbindungen verliert es alles Anomale, dass der Chlorbromphosphor PCl^3Br^3 sich noch mit einigen Molekülen Brom zu verbinden vermag; derselbe zeigt nur eine Eigenschaft, welche ihm analog zusammengesetzten Verbindungen in ausgesprochenem Maasse zukömmt.

Die Verbindungen $\text{PCl}^3\text{Br}^2 \cdot \text{Br}^2$ und $\text{PCl}^3\text{Br}^2(\text{Br}^2)^3$ erscheinen also analog Salzen, die aus wässriger Lösung mit verschiedenem Wassergehalt anschliessen. Dass dieselben die Moleküle Br^2 , resp. $(\text{Br}^2)^3$ nur molekular gebunden enthalten, das beweist das Verhalten derselben aufs deutlichste. Durch Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid werden zwei Atome Brom durch ein Atom Sauerstoff ersetzt, die übrigen Atome Brom scheidet sich unersetzt als freies Brom ab. Ebenso wird bei der Einwirkung von Wasser aus zwei Atomen Brom Bromwasserstoff gebildet, während das übrige Brom sich als solches abscheidet. Weit entfernt also, dass diese Verbindungen gegen die Fünfwerthigkeit des Phosphors sprechen, wie dies Hrn. Prinvault's Ansicht ist, sind sie ein Beweis für dieselbe. Sie zeigen aufs deutlichste den Unterschied zwischen einer atomistischen und einer molekularen Verbindung. In $\text{PCl}^3\text{Br}^2 \cdot \text{Br}^2$ sind zwei Atome Brom des Umsatzes fähig, unter Bildung einer unzweifelhaft atomistischen Verbindung, während die übrigen beiden Atome sich als freies Brom abscheiden.

*) Baudrimont, Jahresber. XIV. 113.

***) Weber, Jahresber. XII. 78.

****) Baudrimont Jahresber. XV. 54.

†) Zeitschrift f. Chem. VII. 417.

Man hat freilich in neuerer Zeit eine Unterscheidung von Atom- und Molekülverbindung durch die Fähigkeit oder Unfähigkeit derselben doppelten Austausch zu erleiden, nicht zugeben wollen*), und in dieser Allgemeinheit vielleicht mit Recht.

Allein wenn durch doppelten Austausch aus einer Verbindung, von der es zweifelhaft ist, ob sie eine atomistische oder molekulare, eine unzweideutig atomistische Verbindung hervorgeht, dann kann man, wie mir scheint, immer mit ziemlicher Sicherheit schliessen, dass die betreffende Verbindung eine atomistische ist. Dieser Fall aber liegt, wie oben gezeigt, hier vor.

Die beschriebenen Verbindungen scheinen mir eben dadurch von Interesse, dass sie sowohl gegen diejenigen sprechen, welche überhaupt keine molekularen Verbindungen zugeben wollen, als auch gegen diejenigen, welche schon PCl^5 , $\text{PCl}^3 \text{Br}^2$, PBr^5 als molekulare Additionen betrachten. Erstere würden zu der Consequenz gedrängt, dass der Phosphor auch sieben- und eilfwerthig sein müsse**), letztere würden das verschiedene Verhalten der Brommoleküle in der Verbindung nicht erklären können und eine erste, zweite und dritte Rangstufe molekularer Verbindungen annehmen müssen.

Mir scheint die Ansicht die einfachste und daher wahrscheinlichste, dass PCl^5 , $\text{PCl}^3 \text{Br}^2$, PBr^5 atomistische Verbindungen sind und erst $\text{PCl}^5 \text{JCl}$, $\text{PCl}^3 \text{Br}^2 \cdot \text{Br}^2$ u. s. w. als molekulare Additionen betrachtet werden müssen.

Carlsruhe, Laboratorium des Polytechnicums, 10. Mai 1872.

112. C. Bulk: Ueber die Sulfosäuren des Anilinblaus.

(Vorgetragen vom Verf.)

Die im Jahre 1862 von Nicholson veröffentlichte Methode, das Anilinblau durch Behandlung mit Schwefelsäure wasserlöslich zu machen, ist seit jener Zeit in den tinktorialen Künsten vielfach verwerthet worden. Jahre lang stellte man nach jener Methode ein in Wasser sehr leicht lösliches Produkt dar; in neuerer Zeit finden sich jedoch im Handel mehrere Arten wasserlöslichen Blaus, die in ihren Löslichkeitsverhältnissen und sonstigen chemischen Eigenschaften von dem früher bekannten Produkt wesentlich abweichen, gleichwohl der Einwirkung der Schwefelsäure auf Anilinblau entstammen.

*) Vergl. A. Naumann: Ueber Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen p. 26.

**) Einige Chemiker würden diese Verbindungen vielleicht auch auf eine höhere Werthigkeit des Chlors, resp. Broms zurückführen.