

227. B. Reinitzer und H. Goldschmidt: Ueber die Einwirkung einiger Metalle und Metalloide auf Phosphoroxychlorid und die Existenz von Leverrier's Phosphoroxyd.

[Auszug aus einer d. kais. Akademie der Wissenschaften am 15. April vorgelegten Abhandlung.]

(Eingegangen am 19. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Anregung des Hrn. Prof. W. Gintl wurden von dem Einen von uns vor längerer Zeit zu dem Zwecke eines experimentellen Nachweises einer Verschiedenheit in den Bindungsverhältnissen der drei Chloratome des Phosphoroxychlorids Versuche angestellt, die, nachdem sie die Reaktionsfähigkeit dieser Verbindung gegen Metalle dargethan hatten, später von uns gemeinsam fortgesetzt wurden. Bei Annahme der Formel $\text{Cl}_2\overset{\text{III}}{\text{P}}\text{---O---Cl}$ konnte man erwarten, dass das an Sauerstoff gebundene Chloratom dem Molekül leichter entziehbar sei, als die beiden andern, und so Gelegenheit geboten sei zur Entstehung complicirterer Atomcomplexe. Bei Annahme der Formel $\text{Cl}_3\overset{\text{V}}{\text{P}}\text{=O}$ sind solche Bildungen unwahrscheinlich.

Einwirkung von Kalium und Natrium.

Die Alkalimetalle reagiren weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100°C . mit Phosphoroxychlorid¹⁾. Kalium mit Phosphoroxychlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt, reagirte bei dieser Temperatur so stürmisch, dass regelmässig eine Explosion erfolgte. Daher war eine Untersuchung der Reaktionsprodukte unmöglich.

Einwirkung von Silber.

Molekulares Silber wurde mit Phosphoroxychlorid im zugeschmolzenen Rohre 5 Stunden lang auf 250°C . erhitzt, nach welcher Zeit die Masse vollkommen verändert war. Die Flüssigkeit wurde von den festen Körpern abgossen und fraktionirt. Die ersten Fraktionen bestanden zum grössten Theile aus Phosphortrichlorid. Nach dem Abdestilliren und längerem Erhitzen auf 150° im Luftstrome blieb eine zähe Flüssigkeit zurück. Diese wurde mit verdünnter Natronlauge zersetzt. Die Zersetzungsprodukte waren Chlornatrium, orthophosphorsaures und metaphosphorsaures Natron. Das Auftreten von PO_3H deutet darauf hin, dass in der ursprünglichen Masse Phosphorpentoxyd enthalten war. Das Verhältniss von H_3PO_4 und Cl wurde bestimmt.

¹⁾ Zu allen Versuchen wurde salzsäurefreies, rektificirtes Phosphoroxychlorid von normalem Siedepunkt genommen.

10 ccm enthielten 0.02365 g Chlor, 20 ccm wurden mit Magnesia-
solution gefällt und ergaben einen Gehalt von 0.02053 g Phosphor,
welcher der Orthophosphorsäure entspricht.

Chlor und Phosphor stehen im Verhältniss 1 : 2, dies spricht
dafür, dass $P_2O_3Cl_4$, Pyrophosphorylchlorid, sich bei der Reak-
tion gebildet hatte.

Die feste Masse wurde mit Chloroform vom anhängenden Phos-
phoroxychlorid befreit, sodann getrocknet. Sie bestand aus Chlor-
silber, orthophosphorsaurem und pyrophosphorsaurem Sil-
ber, nebst etwas unangegriffenem Metall. Es hatten sich also ge-
bildet: PCl_3 , P_2O_5 , $P_2O_3Cl_4$, Ag_3PO_4 , $Ag_4P_2O_7$, $AgCl$.

Bei einem zweiten Versuche wurde das Rohr 48 Stunden lang
auf 250° erhitzt. Es fanden sich in demselben alle Produkte, wie
früher, nur die Phosphate fehlten.

Auf Grund dieser Resultate stellen wir uns die Reaktion nach:
folgenden Gleichungen verlaufend vor:

- 1) $2Ag + POCl_3 = Ag_2O + PCl_3$.
- 2) $3Ag_2O + POCl_3 = Ag_3PO_4 + 3AgCl$.
- 3) $5Ag_2O + 2POCl_3 = Ag_4P_2O_7 + 6AgCl$.
- 4) $Ag_3PO_4 + POCl_3 = P_2O_5 + 3AgCl$.
- 5) $P_2O_5 + 4POCl_3 = 3P_2O_3 = 3P_2O_3Cl_4$.

Die Richtigkeit von Gleichung 4 erhellt daraus, dass bei längerem
Erhitzen die Phosphate sich nicht mehr finden. Gleichung 5 scheint
uns darum wahrscheinlich, wie später folgende Versuche zeigen wer-
den, P_2O_5 schon bei niedrigeren Temperaturen, $P_2O_3Cl_4$ dagegen
nur bei höherer. Um die Richtigkeit unserer Ansichten zu prüfen,
liessen wir $POCl_3$ auf Ag_2O einwirken. Die Reaktion fand sogleich
unter starker Erhitzung statt. Es bildeten sich $AgCl$, Ag_3PO_4 , P_2O_5
und merkwürdiger Weise auch metallisches Silber, dessen Auftreten
wir nicht zu erklären vermögen. Wir werden weiter unten einen
analogen Fall beschreiben.

Einwirkung von Kupfer.

Fein vertheiltes Kupfer reagirte mit Phosphoroxychlorid bei einer
Temperatur zwischen 150 und $200^\circ C.$, wobei eine Schwarzfärbung
eintrat. Die Flüssigkeit enthielt kein PCl_3 , dagegen waren P_2O_5
und $P_2O_3Cl_4$ in derselben gelöst. Die schwarze Masse erwies sich
als ein Gemenge von Kupferchlorür und Kupferphosphid, ent-
weder Cu_3P_2 oder Cu_6P_2 . Phosphate hatten sich nicht gebildet.
Die Reaktion dürfte nach folgenden Gleichungen verlaufen:

- 1) $39Cu + 10POCl_3 = 15Cu_2Cl_2 + 3Cu_3P_2 + 2P_2O_3$.
- 2) $P_2O_5 + 4POCl_3 = 3P_2O_3Cl_4$.

Bei einem zweiten Versuche, der mit einem grossen Ueberschuss von POCl_3 vorgenommen wurde, verlief die Reaktion in gleicher Weise.

Einwirkung von Quecksilber.

POCl_3 wurde mit einem Ueberschuss von Quecksilber durch 15 Stunden auf 290° erhitzt. Nach dieser Zeit war das Rohr mit weissen Nadeln erfüllt, untermischt mit einer grauen und rohen amorphen Masse. Die Flüssigkeit, die darüber sich befand, bestand zum grössten Theil aus PCl_3 , in ihr war $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ und eine geringe Menge P_2O_5 gelöst. Die weissen Nadeln waren Quecksilberchlorür, sonst waren noch ein rothes Quecksilberphosphid und unverändertes Quecksilber vorhanden.

Ein zweites Rohr, das mit einem Ueberschuss von POCl_3 beschickt war, wurde längere Zeit auf 250° C. erhitzt. Ausser den oben angegebenen Verbindungen hatte sich noch Quecksilberchlorid und Quecksilberphosphat gebildet.

Einwirkung von Blei.

Blei wurde mehrere Tage mit POCl_3 auf 250° erhitzt, doch konnten selbst nach dieser Zeit nur Spuren einer Einwirkung beobachtet werden.

Einwirkung von Eisen.

Eisenpulver reagirt mit POCl_3 bei 100° , stärker noch bei 120° . Die Reaktionsprodukte waren: PCl_3 , P_2O_5 , FeCl_2 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$.

Ihre Bildung dürfte nach folgenden Gleichungen vor sich gehen:

- 1) $\text{Fe} + \text{POCl}_3 = \text{FeO} + \text{PCl}_3$;
- 2) $6 \text{FeO} + 2 \text{POCl}_3 = \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 3 \text{FeCl}_2$;
- 3) $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{POCl}_3 = 3 \text{FeCl}_2 + 2 \text{P}_2\text{O}_5$.

Einwirkung von Zink.

Zink reagirt mit POCl_3 schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen auf 100° C. Es scheidet sich hierbei ein rother, amorpher Körper aus. Diese Reaktion hat schon Casselmann ¹⁾ beobachtet, doch sind seine Angaben über ihren Verlauf beinahe vollständig falsch. Er führt an, dass sich Zinkchlorid, Zinkoxyd und Phosphor vorfinden, was mit Ausnahme des ersten Körpers unrichtig ist.

Wir fanden neben dem rothen Körper, der, wie wir gleich zeigen werden, ein Phosphoroxyd ist, Zinkchlorid und metaphosphorsaures Zink. Die rothe Substanz schieden wir anfänglich auf die die Weise ab, dass wir die darüber stehende Flüssigkeit möglichst

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 98, 213.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 27, 167, Journ. pr. Chem. 14, 18.

vollständig abgossen, den noch anhängenden Rest von POCl_3 mit Wasser zersetzten und dann so lange auf einem Filter mit Wasser wuschen, als dasselbe eine Chlorreaktion gab. Sodann wurde zur Entfernung von beigemengtem Zink mit Salzsäure, dann wieder mit Wasser gewaschen, und der Körper im Vacuum getrocknet. Die so dargestellte Substanz stellt ein zartes, orangerothes Pulver dar, in welchem grosse Mengen von Phosphor neben Spuren von Kohlenstoff gefunden wurden. Bei Anwendung eines ganz besonders reinen Zinks gelingt es, den Körper fast kohlenstofffrei zu erhalten. In feuchtem Zustande entwickelt der Körper Phosphorwasserstoff, ebenso beim Kochen mit Kalilauge, wobei er sich schwärzt und phosphorsaures und phosphorigsaures Kali liefert. Ammoniakdampf schwärzt ihn ebenfalls. Aus Silber, Gold und Quecksilberoxydulsalzen werden durch ihn die Metalle reducirt. Im Wasserstoffstrom im Schiffchen erhitzt, entwickelt er Phosphordämpfe, während Kohle und P_2O_5 zurückbleibt. Der rothe Körper zeigt demnach alle Eigenschaften jener Verbindung, welche von *Leverrier*²⁾ als Phosphoroxyd P_4O bezeichnet und beschrieben wurde. Er erhielt denselben durch die langsame Oxydation einer Lösung von Phosphor in PCl_3 an der Luft. Obgleich die Eigenschaften des Körpers von denen des amorphen Phosphors durchaus abweichen, auch die Analysen von *Leverrier* und *Pelouze* ziemlich gut auf die oben angeführte Formel stimmen, stellte *Schrötter* 1851 dennoch in einer vorläufigen Mittheilung die nicht weiter begründete Behauptung auf, dass alle bis dahin unter dem Namen von Phosphoroxyd beschriebenen Körper entweder bloß amorpher Phosphor oder Gemenge desselben mit phosphoriger Säure seien. Die Annahme eines Gehaltes an phosphoriger Säure erscheint schon darum unzulässig, weil *Leverrier* sein Präparat vor der Analyse mit Wasser gewaschen und sodann rasch im Vacuum getrocknet hatte. Trotzdem verschwand auf die Angabe *Schrötter's* hin das Phosphoroxyd seit dieser Zeit aus den Lehrbüchern. Um uns über die Existenz dieser Verbindung Gewissheit zu verschaffen, stellten wir dieselbe nach der Methode von *Leverrier* dar, wobei wir seine Angaben über Darstellung und Eigenschaften vollkommen bestätigten fanden. Von dem aus Zink und Phosphoroxychlorid erhaltenen Körper unterschied sie sich nur durch die etwas lichtere Farbe. Eine Phosphorbestimmung ergab statt

88.57 pCt.

87.40 pCt. P.

Phosphorbestimmungen in dem aus Zink und Phosphoroxychlorid erhaltenen Körper fielen anfänglich niedriger aus, als der Formel P_4O entspricht.

Berechnet	Gefunden		
	I.	II.	III.
88.57 pCt.	82.4 pCt.	85.8 pCt.	86.25 pCt.

Der Mindergehalt an Phosphor erklärt sich aus dem Gehalt an Kohlenstoff und Wasser, welches selbst nach längerem Trocknen im Vacuum nicht völlig zu entfernen ist.

Um von allen Fehlerquellen unabhängig zu sein, wurde eine Partie des Körpers auf folgende Weise dargestellt und analysirt. Möglichst reines Zink in dünnen Blättern wurde mit Phosphoroxchlorid im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade mehrere Stunden auf 100° erhitzt, die Flüssigkeit mit dem darin suspendirten Körper abgegossen, der letztere durch Decantation von ihr getrennt und sodann mit einer frischen Partie Phosphoroxchlorid im zugeschmolzenen Robre neuerdings erhitzt, um ihn von etwa beigemengtem Zink zu befreien. Nun wurde abermals decantirt, das anhängende Phosphoroxchlorid durch Waschen mit Chloroform entfernt, dieses sodann verdunstet, worauf der Körper mit Salzsäure und Wasser gewaschen und im Vacuum mehrere Tage getrocknet wurde. Hierauf wurde in einem Theil der Phosphorgehalt, im andern der Kohlenstoff und Wassergehalt bestimmt.

1) Phosphorbestimmung. 0.0949 g gaben $0.27604 \text{ g Mg}_2 \text{P}_2 \text{O}_7$ entsprechend 0.07709 P .

2) Kohlenstoff- und Wasserbestimmung. 0.10685 g gaben mit $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$ verbrannt 0.0004 g CO_2 und $0.0088 \text{ g H}_2 \text{O}$.

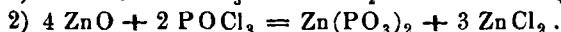
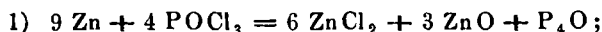
Unter Vernachlässigung des Kohlenstoffgehaltes und Berechnung des Wassers als solchen ergeben sich folgende Zahlen:

P	81.21
H ₂ O	8.25
O	10.53
	99.99.

Das Atomverhältniss von P : O resultirt daraus wie $4.01 : 1$. Somit ist die Formel $\text{P}_4 \text{O}$ gerechtfertigt.

Aus der Bildung des $\text{P}_4 \text{O}$ durch lamgsame Oxydation einer Phosphorlösung glauben wir schliessen zu dürfen, dass dasselbe durch Anlagerung eines Atoms Sauerstoff an ein Molekül Phosphor P_4 entsteht. ¹⁾

Den Verlauf der Zinkreaktion denken wir uns folgendermaassen:



Die Richtigkeit von Gleichung 2 haben wir experimentell nachgewiesen. Beim Erhitzen von Zink und POCl_3 auf 250°C . bildet sich

¹⁾ Ueber die aus Lösungen von Phosphor in CS_2 , CHCl_3 , $\text{C}_4 \text{H}_{10} \text{O}$ u. s. w. sich abscheidenden Verbindungen, sowie über diejenigen, welche sich bei der Zersetzung von $\text{P}_2 \text{J}_4$ mit $\text{H}_2 \text{O}$ und bei der Einwirkung von PH_3 auf POCl_3 bilden, ebenso über die Phosphoroxycide von Gautier wird der Eine von uns demnächst berichten.

ausser den genannten Verbindungen noch PCl_3 und wahrscheinlich auch P_2O_5 und $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$.

PCl_3 durch 12 Stunden mit Zink auf 290° erhitzt, liefert nur höchst geringe Mengen eines röthlichen Körpers.

Einwirkung von Magnesium.

Magnesium reagirt mit POCl_3 schon bei gewöhnlichen Temperatur, energischer bei 100° und liefert PCl_3 , MgCl_2 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ und eine rothe Substanz, welche alle Reaktionen des Phosphoroxydes zeigt.

Einwirkung von Aluminium.

Aluminium giebt mit POCl_3 auf 100°C . erhitzt PCl_3 , Al_2Cl_6 , $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_4$ und einen gelben Körper, der bis auf die Farbe mit dem Phosphoroxyd aus Zn und POCl_3 in allen Eigenschaften übereinstimmt.

Einwirkung von Zinn.

Bei Zinn wurde vorläufig nur constatirt, dass es bei 100° einwirkt, und hierbei kein Phosphoroxyd entsteht.

Einwirkung von Phosphor.

Die Einwirkung des Phosphors auf POCl_3 zu untersuchen, schien uns der leichten Oxydirbarkeit dieses Elementes wegen wichtig.

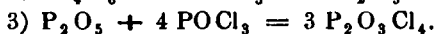
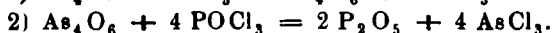
Dasselbe reagirt erst nahe bei 200° , schneller bei 250° , doch auch bei dieser Temperatur nicht sehr energisch. Die Rohrwandungen bedecken sich dabei mit einem scharlachrothen Körper, wenn Phosphor im Ueberschuss angewendet ist. Derselbe wurde mit Schwefelkohlenstoff von nicht angegriffenem Phosphor befreit, getrocknet und analysirt. Er war chlorfrei und enthielt 88.91 pCt. Phosphor. Sein spezifisches Gewicht wurde zu 1.48 gefunden.

Der Körper hat die Zusammensetzung des P_4O , zeigt aber nicht seine Eigenschaften. Er wird von Wasser und Alkalien nicht angegriffen, reducirt auch nicht die edlen Metalle aus ihren Salzen und nähert sich überhaupt in seinem Verhalten dem amorphen Phosphor. Es scheinen also ebenso zwei P_4O zu existiren, wie zwei P_4S . In der Flüssigkeit fanden sich PCl_3 und $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ und sehr wenig P_2O_5 . Die letzteren zwei Produkte dürften durch weitere Einwirkung von POCl_3 auf P_4O entstanden sein. Die Entstehung des P_4O wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Einwirkung von Arsen.

Arsen wird von POCl_3 bei längerem Erhitzen auf 250° vollständig gelöst. Es bilden sich PCl_3 , AsCl_3 , P_2O_5 und $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$.



Die Einwirkung von As_4O_6 auf POCl_3 erfolgt bei 250° , wie wir experimentell nachwiesen, wirklich so, wie Gleichung 2 es verlangt. Beim Erhitzen auf 200° tritt merkwürdiger Weise eine Arsenausscheidung ein, welche wir nicht erklären können und die der Silberausscheidung bei Einwirkung von POCl_3 auf Ag_2O analog sein dürfte.

Schwefel reagirt mit POCl_3 selbst bei längerem Erhitzen auf 250°C . nicht.

Ueberblickt man das Verhalten aller Elemente, welche wir auf POCl_3 einwirken liessen, so erkennt man leicht, dass eine Verschiedenartigkeit der Bindung der drei Chloratome im Phosphoroxychlorid nirgends hervortritt. Wie abweichend von einander die Wirkungen der betrachteten Metalle und Metalloide auf den ersten Blick auch erscheinen mögen, so lässt sich doch bald erkennen, dass es sich hierbei eigentlich nur um zwei Fälle handelt.

Im häufigern Falle wird dem Phosphoroxychloridmolekül der Sauerstoff entzogen unter Bildung von Phosphortrichlorid, im seltenern treten alle drei Chloratome an das Metall unter Bildung von Phosphoroxyd.

Alle übrigen Produkte verdanken ihre Bildung secundären Processen. Die Entstehung eines Polymeren von POCl_2 oder noch complicirterer Verbindungen, wie sie bei Annahme der Formel $\text{Cl}_2\text{P}---\text{O}---\text{Cl}$ zu erwarten wären, konnte bei keiner Reaktion beobachtet werden. Ein direkter Beweis für die Fünfwerthigkeit des Phosphors im POCl_3 ist übrigens durch dieses Verhalten nicht erbracht.

Wir können nicht schliessen, ohne Hrn. Prof. W. Gintl, unserem verehrten Lehrer, für den an dieser Arbeit genommenen freundlichen Antheil unsern aufrichtigen Dank zu sagen.

Prag, Laboratorium des Prof. W. Gintl, April 1880.

228. Fr. Meyer u. J. M. Crafts: Ueber die Dampfdichte des Jods. (Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Im September des verflossenen Jahres hat der Eine von uns Hrn. Victor Meyer seine Absicht, die Experimente über die Dichte des Chlors zu wiederholen, mitgetheilt, und Hr. Meyer gab mit grösster Bereitwilligkeit Auskunft über die Fabrikation der Porzellencylinder