Ueber Phosphorverbindungen.

I. Zur Kenntniss des Phosphoroxybromchlorids.

Von

Dr. E. Chambon.

1. Verhalten desselben beim Destilliren und in der Hitze.

Bekanntlich hat N. Menschutkin[1]) durch Einwirkung von Brom auch Aethylphosphorigsäurechlorür das Phosphoroxybromchlorid $POBrCl^2$ erhalten. Diese Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit, welche nach der Angabe Menschutkin's zwischen 135 und 137°, also nicht ganz constant, siedet. Als zum Zweck der im Nachfolgenden beschriebenen Einwirkung ganz reines constant siedendes Phosphoroxybromchlorid nach obiger Methode dargestellt werden sollte, wurde die Beobachtung gemacht, dass bei jeder zur Reinigung desselben vorgenommenen Destillation geringe Mengen eines bei 100—115° und eines über 150° siedenden Körpers immer wieder auftraten. Da bei der Darstellung der Verbindung nur ganz reine Materialien zur Verwendung gekommen waren, so musste das Phosphoroxychlorid und das Phosphoroxybromid, denn weiter konnten die oben erwähnten Nebenproducte nichts sein, sich aus dem Phosphoroxybromchlorid gebildet haben.

Es existiren nur zwei Möglichkeiten: entweder ist das Phosphoroxybromchlorid ein Gemenge von Phosphoroxybromid und Phosphoroxychlorid, welches durch Destillation schwer zu trennen ist, oder aber es ist eine Verbindung, die aber bei erhöhter Tem-

---

[1]) Ann. d. Ch. 139, p. 339.

peratur in Phosphoroxybromid und Phosphoroxychlorid zerlegt wird. Obwohl das erstere nach den Mittheilungen von Geuther und Michaelis[1]), wonach das Phosphoroxychlorid vom Phosphoroxybromid „bequem durch Destillation" getrennt werden kann, nicht wohl möglich war, so habe ich doch folgenden diese Angaben direct bestätigenden Versuch unternommen.

Es wurde 1 Mgt. reines Oxybromid mit 2 Mgtn. reinen Oxychlorids übergossen und während sich das erstere in letzterem löste, die Temperatur gemessen. Dabei fand keine Temperaturerhöhung, sondern eine Temperaturerniedrigung statt, das Thermometer fiel von $+5^0$ auf $+4^0$. Um die vollständige Lösung des Oxybromides zu bewirken, wurde sodann das Gefäss im Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten erstarrte der Inhalt nicht wieder. Beim Destilliren ergab sich, dass die beiden Theile leicht und in kurzer Zeit von einander getrennt werden konnten.

Das wirkliche Phosphoroxybromchlorid, aus Brom und Aethylphosphorigsäurechlorür erzeugt, der fractionirten Destillation unterworfen, verhält sich dabei folgendermaassen. Es destillirt keineswegs constant zwischen 135 und 137^0 über, vielmehr zerfällt das bei dieser Temperatur Siedende bei jeder neuen Destillation immer wieder in höher und niedriger Siedendes. Von 131^0 an steigt das Thermometer äusserst langsam bis 137^0, die über dieser Temperatur übergegangenen Partieen erstarrten zu grossen weissen Krystallen.

Durch sehr lange fortgesetzte fractionirte Destillation und mit Zuhülfenahme vieler Zwischenglieder gelang es in der That, die Verbindung in einen unter 120^0 und in einen über 150^0 siedenden Theil zu zerlegen. Aus dem ersteren konnte reines Oxychlorid und aus dem letzteren bei 43^0 schmelzendes Oxybromid in grösserer Menge erhalten werden.

Darnach unterliegt es also keinem Zweifel mehr, dass durch viele Tage lang fortgesetztes Rectificiren das Phosphoroxybromchlorid vollständig in Phosphoroxychlorid und Phosphoroxybromid zerlegt werden kann. Es erklärt dies zugleich, warum die Verbindung nicht bei einem Temperaturgrad siedet.

Wenn also, wie hieraus hervorgeht, das Phosphoroxybromchlorid eine Verbindung ist, die durch die zu seiner Destillation nöthige Hitze zerlegt wird, so musste dies auch nach dem Ein-

[1]) Jenaische Zeitschr. f. Medicin und Naturw. Bd. VI, p. 245.

schliessen des Körpers in ein Glasrohr und stärkeres Erhitzen erreicht werden können. Zunächst wurde dasselbe mehrere Tage lang nur auf 150° erhitzt; die Flüssigkeit hatte sich dunkler gefärbt. Ein beträchtlicher Theil destillirte nun unter 130° und ein entsprechender über 140°, ein Theil war aber noch unzersetzt geblieben. Nach abermaligem Einschliessen wurde nun auf 185° erhitzt. Beim Destilliren zeigte sich nun, dass die Verbindung vollständig in Phosphoroxychlorid und Phosphoroxybromid zerfallen war. [1])

2. Einwirkung von phosphoriger Säure auf Phosphoroxybromchlorid.

Geuther[2]) hat nachgewiesen, dass die Einwirkung von phosphoriger Säure auf Phosphoroxychlorid nach der Gleichung

$$2P(OH)^3 + 3POCl^3 = 2PCl^3 + 3PO^3H + 3ClH$$

verläuft. Es liegt nun der Gedanke nahe, an Stelle von Phosphoroxychlorid Phosphoroxybromchlorid anzuwenden, um so ein Phosphorbromchlorür $PBrCl^2$ nach der Gleichung:

$$2P(OH)^3 + 3POBrCl^2 = 2P\begin{matrix}Br\\Cl^2\end{matrix} + 3PO^3H + 2ClH + BrH$$

zu erhalten.

Das Phosphoroxybromchlorid, welches angewendet werden sollte, wurde wiederholt destillirt, und immer das zwischen 131 und 137° Uebergehende aufgefangen, eine Maassregel, die sich aus dem Voranstehenden ergibt.

Dasselbe wurde mit der phosphorigen Säure in einer Retorte, die mit einem Rückflusskühler in Verbindung war, zusammengebracht. Die Einwirkung begann erst, nachdem die Temperatur (im Wasserbade) auf 60° gestiegen war. Es entwickelte sich ein Gas und zugleich theilte sich der flüssige Inhalt der Retorte in

---

[1]) Hier mag noch eines Versuches Erwähnung geschehen, nämlich der Einwirkung des Alkohols auf das Phosphoroxybromchlorid, welcher angestellt wurde, um zu erfahren, ob dabei Chlor oder Brom durch Aethoxyl ausgewechselt werden würde. Es hat sich gezeigt, dass das letztere geschieht, indem ein Gas, welches hauptsächlich aus Bromwasserstoff besteht, entweicht, dem nur wenig Chlorwasserstoff beigemengt ist. Das damit erhalteue Silbersalz ist gelb und fast ganz unlöslich in verdünntem Ammoniak. Geuther.

[2]) Jenaische Zeitschr. für Medicin u. Naturw. Bd. VII, p. 384.

zwei Schichten, eine zähe, schwere und eine darüber stehende, leicht bewegliche. Das entweichende Gas wurde in Wasser aufgefangen (vergl. c).

a) Untersuchung der leicht beweglichen Flüssigkeit.

Es zeigte sich bei dem Fractioniren des Körpers, dass er leicht in einen bei 81—83° und in einen bei 170° siedenden Theil zerlegt werden konnte. Das Phosphorbromchlorür musste, da das Chlorür bei 76° und das Bromür bei 175° siedet, einen Siedepunkt von etwa 126° haben; obgleich nun der von 100—140° übergehende Antheil besonders aufgefangen und genau untersucht wurde, so konnte doch ein constant siedender Körper daraus nicht isolirt werden, vielmehr zerfiel das ganze Zwischenglied wie oben angegeben.

Das spec. Gewicht des niedrig Siedenden wurde bei + 7° zu 1,60, das des hoch Siedenden bei 8,2° zu 2,99 bestimmt. Das spec. Gewicht des Phosphorchlorürs ist bei 10° zu 1,59, das des Phosphorbromürs bei 0° gleich 2,925 bestimmt.

Phosphrobromchlorür $PBrCl^2$ war also nicht entstanden, sondern an seiner Stelle Phosphorchlorür und Phosphorbromür aufgetreten.

$$3\,PBrCl^2 = PBr^3 + 2\,PCl^3.$$

b) Untersuchungen des zähflüssigen Rückstandes.

Das Gefäss mit dem Rückstand wurde im Oelbad auf 190° erhitzt und zu gleicher Zeit ein Strom getrockneter Kohlensäure durchgeleitet, um das noch etwa anhaftende Chlorür und Bromür zu entfernen.

Der schaumige Rückstand löste sich leicht in Wasser und zeigte die Reactionen der Metaphosphorsäure und der gewöhnlichen Phosphorsäure.

c. Untersuchung der entwichenen Gase.

Die qualitative Untersuchung ihrer Lösung in Wasser ergab Brom- und Chlorwasserstoff, von ersterem verhältnissmässig wenig. Die quantitative Untersuchung ergab folgende Resultate:

14,3050 Flüssigkeit lieferten
1,5370 $AgCl^2 + AgBr^2$

hiervon wurden 0,7170 im Chlorstrom erhitzt; aus dem 0,005 Gr. betragenden Gewichtsverlust berechnen sich:

0,0210 $AgBr^2$	entspr.	0,0091 BrH
0,6960 $AgCl^2$		0,1770 ClH

Die Menge der Bromwasserstoffsäure verhält sich zu der der Chlorwasserstoffsäure also wie 1 : 19,5. Es ist darnach wohl anzunehmen, dass diese sehr geringe Menge von Bromwasserstoff nicht durch die Reaction selbst, sondern durch die Zersetzung von etwas mit übergegangenem Phosphorbromürgas entstanden ist. Auch das Vorhandensein von etwas phosphoriger Säure in der Flüssigkeit deutet dies mit an.

Das Phosphorbromchlorür ist also, wie es scheint, überhaupt nicht existenzfähig. Es ist möglich, dass dasselbe z. Th. sofort nach seinem Entstehen von der Trihydroxylphosphorsäure angegriffen wird indem es in Chlorür und Bromür zerfällt und ersteres die Säure in Monhydroxylsäure verwandelt, nach folgenden Gleichungen:

$$9\,POBrCl^2 + 9\,P(OH)^3 = 9\,PO^4H^3 + 9\,PBrCl^2$$
$$6\,PO^4H^3 + 3\,PBrCl^2 = 6\,PO^3H + 2\,P(OH)^3 + 4\,ClH + PBr.^3$$
$$\Sigma\ 9\,POBrCl^2 + 7\,P(OH)^3 = 3\,PO^4H^3 + 6\,PO^3H + 6\,PBrCl^2 + PBr^3 + ClH.$$

Ein Theil des Phosphorbromchlorürs indess müsste dann aber immer noch, wie man sieht, unverändert bleiben. [1])

---

[1]) Auch bei der Einwirkung von Bromchlorid auf überschüssigen Phosphor, welche nach Art der Phosphorchlorürdarstellung vorgenommen wurde, indem das Chlor durch auf 30° erwärmtes Brom geleitet, zum Phosphor trat, erhielten Michaelis und ich kein Phosphorbromchlorür, sondern nur ein durch Destillation leicht trennbares Gemenge von Phosphorchlorür und Phosphorbromür.

Geuther.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft

Jahr/Year: 1875

Band/Volume: NF_3_Supp_II

Autor(en)/Author(s): Chambon E.

Artikel/Article: Ueber Phosphorverbindungen. I. Zur Kenntniss des Phosphoroxybromchlorids. 92-96