V. Ueber die Constitution der Phosphorbromchloride und über „Moleculverbindungen“ im Allgemeinen.

Von

A. Geuther.

Prinvault[1]) und Michaelis[2]) haben die durch Einwirkung von Brom auf Phosphortrichlorid entstehenden Körper näher untersucht. Beide erhielten die Verbindungen: PCl^3Br^8 und PCl^3Cr^4; Michaelis stellte ferner noch dar die von der Formel: PCl^3Br^2 und Prinvault die von den Formeln: PCl^2Br^7 und PCl^4Br. Ueber die Constitution derjenigen von ihnen, welche nur 5 Mgte. Chlor und Brom zusammen enthalten, kann kein Zweifel bestehen, wohl aber sind verschiedene Ansichten möglich über diejenigen, in welchen mehr als 5 Mgte. von halogenen Körpern enthalten sind.

Prinvault hat eine bestimmte Ansicht über diese nicht aufgestellt, er sagt nur, dass man die Formeln der Verbindungen: PCl^3Br^8 und PCl^2Br^7 auch „schreiben kann“: PBr^5, 3BrCl und PBr^5, 2BrCl. Er kommt zu dem Schluss, dass „die Bildung der Chlorobromüre PCl^3Br^8 und PCl^3Br^4 durch die Einwirkung von Brom auf Phosphorchlorür im Widerspruch stehe mit den Ideen über die Atomigkeit, welche von gewissen Chemikern vertreten werden, denn nach ihnen sei der unter diesen Umständen mögliche Körper: PCl^3Br^2.“ Am Ende stellt er dann noch folgende Analogieen auf, die er nur im formalen (nicht chemischen) Sinne genommen haben will:

Phosphorsäure		Pyrophosphorsäure	
PH^3O^8	=	PH^2O^7	+ HO
PCl^3Br^8	=	PCl^2Br^7	+ ClBr

Unterphosphor. Säure								
$2(PH^3O^4)$	=	PH^3O^8	+ PH^3	PK^3	+	O^8	=	PO^5,3KO
$2(PCl^3Br^4)$	=	PCl^3Br^8	+ PCl^3	PCl^3	+	Br^8	=	PBr^5,2ClBr

[1]) Compt. rend., T. LXXIV, p. 868.

[2]) Berichte d. chem. Gesellsch., V, p. 9 u. 44.

Michaelis dagegen hat eine bestimmte Ansicht über diese Verbindungen, er betrachtet sie als „moleculare Verbindungen" („Additionsproducte", „moleculare Additionen") von Chlorobromiden des pentavalenten Phosphors mit Brom.

	Michaelis.
$PCl^3Br^8 = PBr^5$,	$3BrCl = PCl^3Br^2(Br^2)^3$
$PCl^2Br^7 = PBr^5$,	$2BrCl = PCl^2Br^3(Br^2)^2$
$PCl^3Br^4 = PCl^2Br^3$,	$BrCl = PCl^3Br^2(Br^2)$

Zur Begründung dieser Ansicht führt Michaelis Folgendes an, er sagt: „Wenn dem Körper die Formel: PBr^5, 3ClBr zukäme, so müste aus demselben durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid offenbar Phosphoroxybromid und Chlorbrom entstehen, war derselbe aber ein Additionsproduct von Brom und PCl^3Br^2, so musste aus demselben Phosphoroxychlorid und freies Brom hervorgehen. — Trockne schweflige Säure wirkt auf PCl^3Br^8 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^8 nicht die Constitution PBr^5, 3ClBr besitzt, sondern als ein Additionsproduct von PCl^3Br^2 und Br, als $PCl^3Br^2(Br^2)^3$ betrachtet werden muss."

Diese Beweisführung von Michaelis trifft nur unter einer Voraussetzung zu, nämlich unter der, dass die nach der andern Ansicht entstehenden Körper: $POBr^3$ und BrCl eine Einwirkung unter sich nicht ausüben, und sich nicht zu $POCl^3$ und Br umsetzen. Um dies zu erfahren, habe ich die folgenden Versuche angestellt.

18 Gr. Phosphoroxybromid[1]) (1 Mgt.) wurden mit 20 Gr.

---

[1]) Das zu diesen Versuchen verwandte $POBr^3$ wurde aus PBr^3, PO^3H^3 und Br in der Weise erhalten, dass zu der nach der Gleichung:

$$4PBr^3 + 18Br + 5PO^3H^3 = 6POBr^3 + 12BrH + 3PO^3H$$

angewandten krystallisirten phosphorigen Säure das Phosphorbromür gegossen und dann langsam das Brom zutropfen gelassen wurde.

Will man $POBr^3$ aus Phosphorchlorür, phosphoriger Säure und Brom bereiten, so wendet man am besten folgende Mengen an: 90 Gr. PCl^3, 15 Gr. OH^2 und 97 Gr. Brom. Das letztere wird zu der in der Kälte hergestellten Mischung der beiden ersteren langsam tropfen gelassen. Auf diese Weise wurden bei der Destillation erhalten: 1 Gr. bis 120° Siedendes; 3 Gr. bis 150° Siedendes und 40 Gr. von 170—195° Destillirendes.

Bromchlorid[1]) (nicht ganz 3 Mgte = 22 Gr.) in ein Rohr eingeschlossen. In der Kälte löste sich das erstere in letzterem allmählig aber vollständig auf. Dies geschah unter Wärmeentwicklung, so dass ein beständiges Sieden des Bromchlorids an der Berührungsstelle stattfand, weshalb das Rohr wiederholt in Eiswasser getaucht wurde. Das Rohr wurde darauf in die Sonne gestellt, wobei wieder geringe Erwärmung bemerkbar war, und darauf nach Verlauf von 2 Tagen in der Flamme geöffnet. Da noch kräftig Bromchlorid entströmte, wurde es wieder abgekühlt, zugeschmolzen und während 6 Stunden auf 50° erhitzt. In die Flamme gebracht, zeigte sich noch schwacher Druck. Es wurde nun noch 1 Stunden auf 90° erwärmt. Der flüssige Inhalt des Rohrs hatte allmählig eine viel dunklere Farbe angenommen, Druck war jetzt nicht mehr vorhanden. Der erkaltete Inhalt wurde ausgegossen und destillirt. Zuerst ging eine beträchtliche Menge bei 50° über, als das letzte destillirte zeigte das Thermometer 140°. Nach der Rectification und Entfernung des im Höhersiedenden vorhandenen Broms mittelst Zink wurden erhalten von 110° — 124° Uebergegangenes: 6 Gr. und von 124° — 137° Uebergegangenes 4 Gr. Das erstere war der Hauptsache nach $POCl^3$, das letztere $POBrCl^2$.

Nach diesem vorläufigen Resultaten war zu vermuthen, dass sich folgende Umsetzungen realisiren lassen würden:

a. $POBr^3 + 3BrCl = POCl^3 + 6Br$
b. $POBr^3 + 2BrCl = POBrCl^2 + 4Br$
c. $POBr^3 + 1BrCl = POBr^2Cl + 2Br$

Es wurden demgemäss in Röhren eingeschlossen

für a.	11,5 Gr.	$POBr^3$	und	14 Gr.	BrCl
„ b.	13,5 „	$POBr^3$	„	11 „	BrCl
„ c.	16,0 „	$POBr^3$	„	6,5 „	BrCl

Die Röhren wurden zunächst 3 Stunden lang auf 50° und darauf 3 Stunden lang auf 90° erhitzt. Da im Rohr a. allein noch Druck vorhanden war, so wurde es, ohne geöffnet zu werden, noch 5 Stunden auf 100° erhitzt. Es war nun auch hier kein Druck mehr vorhanden.

---

[1]) Erhalten durch Zuleiten von trocknem Chlor zu stark abgekühltem Brom, bis die sich berechnende Menge davon aufgenommen war.

Der Inhalt des Rohres a. gab beim Destilliren viel Brom, das Höhersiedende ging bei 110° fast, bis 120° ganz vollständig über. Der im Gefäss zurückgebliebene Tropfen erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Die nochmalige Rectification des bis 120° Destillirten, nachdem es mit Hülfe von Zink vom beigemengten Brom befreit war, zeigte, dass es reines Phosphoroxychlorid war, denn es destillirte bei 110° und gab nach dem Zersetzen mit Wasser auf Zusatz von Chlorwasser kaum eine Färbung.

Der Inhalt des Rohres b. lieferte Brom, etwas Phosphoroxychlorid und verhältnissmässig viel höher siedende Flüssigkeit (7 Grm.), welche, als das Thermometer 140° zeigte, überdestillirt war. Nach Befreiung vom noch vorhandenem Brom mittelst Zink ging die Hauptmenge davon zwischen 130 und 140° über. Nach der Zersetzung mit Wasser konnte mittelst Chlor viel Brom nachgewiesen werden.

Der Inhalt des Rohres c. ergab beim Destilliren Brom, fast gar kein Phosphoroxychlorid, etwa 3 Gr. Phosphoroxybromid, eine grössere Menge zwischen 130 und 140° Destillirendes ($POBrCl^2$) und vielleicht ein zwischen 150° und 160° destillirendes Product. Man könnte das letztere einmal als die bis jetzt noch nicht dargestellte Verbindung $POBr^2Cl$ ansehen und annehmen, dass sie ursprünglich entstanden sei, sich aber in der Hitze dem $POBrCl^2$ analog nur noch leichter theilweise in $POCl^3$ und $POBr^3$ oder zunächst in $POBrCl^2$ und $POBr^3$ umgesetzt habe, oder aber sodann diese Umsetzung als völlig vollendet denken und sie als ein Gemenge von $POBrCl^2$ und $POBr^3$ betrachten, das nur schwierig zu trennen sei.

Diese Versuche zeigen also bestimmt, dass in mässiger Wärme Phosphoroxybromid und Bromchlorid sich unter Bildung von freiem Brom gegenseitig umsetzen. Man wird also bei Reactionen, bei welchen Phosphoroxybromid und Bromchlorid gleichzeitig auftreten sollten, an Stelle derselben ihre Umsetzungsproducte erhalten und wenn dabei auf 1 Mgt. Phosphoroxybromid 3 Mgte. Bromchlorid kommen, statt beider Phosphoroxychlorid und freies Brom haben.

Daraus ergibt sich nun aber schliesslich, dass der von Michaelis oben angeführte Versuch keine Beweiskraft für die Formel: $PCl^3Br^2(Br^2)^3$ hat.

Um zu einem Verständniss dieser Verbindungen zu gelangen, ist es nöthig, erst zu untersuchen, was wir uns unter „molecularer Verbindung“ oder „Moleculverbindung“ zu denken haben, und

sodann, wie es mit den Valenzverhältnissen der halogenen Elemente eigentlich steht. Beides soll im Folgenden geschehen.

Alle chemischen Verbindungen enthalten ihre Bestandtheile in bestimmten und nicht beliebigen Gewichtsverhältnissen; darüber besteht kein Zweifel. Wenn dem aber so ist, und wenn, was ebenso unbestritten gilt, diese Eigenschaft zu den wesentlichen Merkmalen jeder chemischen Verbindung gehört, so müssen auch alle die Körper, deren Entstehung an bestimmte Gewichtsverhältnisse nothwendig geknüpft ist, d. h. alle die, welche nach einfachen chemischen Mischungsgewichtsverhältnissen zusammengesetzt sind, als „chemische Verbindungen" bezeichnet werden. Man kann also in der Chemie von „Molecular-" oder „Molecul-Verbindungen" im Gegensatz zu „chemischen Verbindungen" gar nicht reden.

Würde man nun durch irgend welche Gründe veranlasst, die chemischen Verbindungen in 2 Gruppen zu trennen und die eine Art etwa als chemische Verbindungen im engern Sinne oder „Atomverbindungen" von der andern Art, den chemischen Verbindungen im weiteren Sinne oder „Moleculverbindungen" zu unterscheiden, so müsste man diese letzteren doch immerhin als „chemische Moleculverbindungen" bezeichnen. Denn der Name „Molecul" wird ebensowohl im physikalischen, als im chemischen Sinne gebraucht. In letzterem Sinne bedeutet „Molecul" das kleinste Theilchen einer „chemischen Verbindung", d. h. es ist ein durch chemische Kräfte entstandenes und durch sie bestehendes Zusammengesetzte, im ersteren Sinne bedeutet „Molecul" das kleinste Theilchen eines physikalischer Körpers, d. h. es ist ein durch die Aeusserung physikalischen Kräfte charakterisirtes Einfache. So lange man aber Chemie und Physik unterscheidet, muss man auch diese beiden Begriffe von „Molecul" wohl auseinander halten und sie nicht bei chemischen oder physikalischen Betrachtungen vermengen, denn beide haben als solche gar keine Beziehung untereinander, obwohl sie dasselbe Ding betreffen.

Eine Vereinigung von Moleculen gleicher oder verschiedener Art durch physikalische Kräfte, wie die Cohaesionskräfte, kann nur zu „physikalischen Moleculverbindungen" oder Körpermassen führen; sie kann in jedem beliebigen Verhältniss geschehen. Eine Vereinigung von Moleculen gleicher oder verschiedener Art durch chemische Kräfte aber erzeugt die „chemischen Molecul-

verbindungen", sie findet nur im einfachen Verhältniss der Mischungsgewichte statt.

Obwohl aus einer Vereinigung von Moleculen hervorgegangen und ein chemisches Gebäude bildend, sind die chemischen Moleculverbindungen doch „Einfache" im physikalischen Sinne, sind sie nur physikalische Bausteine. Denn, wären sie es nicht, so müsste ihr Zusammenhalt durch die Wirkung physikalischer Kräfte wie der Cohaesionskräfte bedingt sein, also durch Kräfte, welche ohne alle Beziehung zu den chemischen Mischungsgewichtsverhältnissen stehen, nach welchen die Vereinigung doch aber stattgefunden hat.

Wenn es aber chemische Kräfte sein müssen, so fragt es sich, ob es dieselben sein werden, welche zwischen den einzelnen Mischungsgewichten einer einfachen chemischen Verbindung, zwischen den Atomen einer Atomverbindung, thätig sind, oder ob es chemische Kräfte anderer, vielleicht einer neuen Art sind. Wäre dies letztere der Fall, so sollten sich die Moleculverbindungen durch irgend eine ihnen allen zukommende besondere Eigenschaft von den „Atomverbindungen" unterscheiden. Es ist bis jetzt aber nicht gelungen, eine solche Eigenschaft bei ihnen aufzufinden. Die Annahme einer neuen Art von chemischen Kräften ist deshalb also nicht statthaft.

Wenn den Moleculverbindungen aber kein besonderer Charakter eigen ist, wodurch sie sich von den Atomverbindungen unterscheiden lassen, wie kommt man überhaupt dazu, diese Unterscheidung zu machen? Die Antwort auf diese Frage hängt eng mit der Frage nach der Valenz der Elemente zusammen. Die Valenz eines Elementes gibt an, eine wie grosse Zahl chemischer Kräftebeziehungen ein Mischungsgewicht oder ein Atom desselben andern gegenüber jeweilig äussert, und die Maxivalenz gibt diejenige Anzahl dieser Beziehungen an, welche es höchstens zu äussern vermag. Diese Anzahl kann natürlich nur durch eine Vergleichung der verschiedenen Verbindungen, welche die Elemente zu bilden vermögen, gefunden werden. Aber dabei kommen zwei Thatsachen in Betracht, welche diese Vergleichung ausserordentlich schwierig machen. Zum ersten ist es die Thatsache, dass ein und dasselbe Element in seinen Verbindungen nicht immer mit derselben Anzahl von Kräftebeziehungen oder Valenzen nach aussen, d. h. zu den Atomen anderer Elemente, in Thätigkeit ist, sondern dass ein Theil dieser Valenzen im Innern des Atoms in gegenseitiger Action verharrt; zum zweiten ist es die

Thatsache, dass auch zwischen den verschiedenen Atomen desselben Elementes ebensolche Kräftebeziehungen oder Valenzwirkungen vorhanden sein können, als zwischen den Atomen verschiedener Elemente.

Der Einfluss dieser beiden Thatsachen äussert sich vorzüglich in zweifacher Hinsicht, einmal in der Bestimmung der Maxivalenz der Elemente und sodann in der Wahl desjenigen, welches zur Vergleichung dienen, als Einheit gelten soll. Was den letzteren Punkt anlangt, so würden dazu diejenigen Elemente die geeignetsten sein, welche nur einen chemischen Werth besitzen, und unter diesen wieder dasjenige, dem die kleinste Valenz zukommt. Ob beides beim Wasserstoff der Fall ist, ist nicht erwiesen, man nimmt es an und hat ihn deshalb zur Einheit gewählt. So viel scheint wenigstens sicher, dass er in den meisten seiner Verbindungen wirklich nur monovalent ist.

Anders verhält sich die Sache indess bei andern Elementen, welche gewöhnlich als mit dem Wasserstoff aequivalent, d. h. als auch nur monovalent angesehen werden, nämlich bei den Salzbildnern, dem Fluor, Chlor, Brom und Jod. Diese sind es, welche für unsern Zweck vorzüglich in Betracht kommen und eine grosse Anzahl von „Moleculverbindungen", die manigfaltigen Doppel-Fluoride, -Chloride etc. zu erzeugen im Stande sind.

Aus der Thatsache, dass diese letzteren von den verschiedensten Elementen bekannt sind, muss geschloseen werden, dass ihre Existenz nicht durch den veränderlichen, sondern durch den beständigen Theil in ihnen, also durch das Fluor, das Chlor, das Brom und das Jod bedingt sei. Man würde bei Erklärungsversuchen, auch wenn man sonst keine weitere Veranlassung hätte, es zu thun, doch auch den Fall als einen *a priori* möglichen ins Auge zu fassen haben, dass ein grösserer chemischer Werth der halogenen Körper, als I in den Doppelverbindungen zur Wirkung kommen könne, als in den einfachen Fluoriden, Chloriden etc., und dass dies die Ursache für den Zusammenhang der Doppelverbindungen sein könne. Man hätte bei einer solchen Betrachtungsweise den Vortheil, dass dann die Valenzgrössen der mit den Halogenen verbundenen andern Elemente unverändert bleiben würden. Aber es lassen sich für eine solche Annahme, also dafür, dass das Chlor und das Jod mehrwerthig als der Wasserstoff sein können, von ganz verschiedenen Seiten her Beweise beibringen.

Für das Jod wird dies zunächst bewiesen durch die Existenz des Jodtrichlorids. Ueber die Constitution des Jodmonochlorids

als $\overset{I}{J}\overset{I}{Cl}$ herrscht kein Zweifel. Nun werden von diesem aber noch 2 Mgte. Chlor aufgenommen und es entsteht das Trichlorid. Wie soll man dassalbe anders auffassen als $\overset{III}{J}\overset{I}{Cl^3}$, wie kann man anders, als das Jod in ihm trivalent ansehen? Denn wäre es eine „Moleculverbindung", so müssten nach den früheren Auseinandersetzungen es doch „chemische" Kräfte sein, welche Cl^2 an das JCl bänden, und dieselben also vom Jod oder vom Chlor oder von beiden ausgehen; das wäre aber nur möglich, wenn entweder das Jod, oder das Chlor, oder beide eine grössere Anzahl chemischer Kräftewirkungen, als eine, besässen, d. h. eben mehr als einwerthig wären.

Wenn man dagegen einzuwenden sucht, „dass die zu einer Molekel verbundenen Atome nicht nur auf einander, sondern auch auf die Atome einer andern Molekel, welche der ersteren nahe kommt, Anziehungen von grösserer oder geringerer Stärke ausüben müssen; denn, wenn dies nicht der Fall wäre, wenn die zu einer gesättigten Molekel verbundenen Atome keine Wirkung auf ausserhalb der Molekel befindliche Atome zu üben vermöchten, so würden sie sich auch niemals mit solchen verbinden; es wäre also ein Zerfall der Molekel durch die Wirkung chemischer Affinitäten anderer Molekeln oder Atome gar nicht möglich, was der Erfahrung widerspricht" [1]), so ist darauf zu erwidern, dass bei dieser Folgerung ganz allein auf die Intensität der Anziehungen von Atomen oder Molekulen Rücksicht genommen ist, nicht aber auf das Wesentlich-Chemische, die Valenz der Atome. So lange eine chemische Verbindung besteht, besteht sie aber durch die Unveränderthеit der Werthigkeitsbeziehungen ihrer Atome. Aendern diese sich nicht, so sind keine neuen chemischen Anziehungen möglich, weder zwischen der Verbindung und neuen Atomen, noch zwischen ihr und neuen Moleculen, erst mit der Vergrösserung der in ihr wirksamen Valenzen kann diese Möglichkeit eintreten.

Für das Jod und das Chlor kann die mehrwerthige Natur derselben aber auch aus ihren Sauerstoffverbindungen und zwar aus ihren sauerstoffreichsten Säuren resp. Salzen derselben hergeleitet werden. Wenngleich der Sauerstoff ein divalentes Element ist und er also auch unter sich Beziehungen äussern kann, seine Verbindungen mit andern Elementen also deshalb nicht immer

---

[1]) L. Meyer, d. modernen Theorien d. Chemie, 2. Aufl., p. 272.

geeignet sein werden, um die Valenz der letzteren daraus zu erschliessen, so ist dies unter gewissen Umständen und so auch in unserem Falle doch vollkommen möglich. Was zunächst die Ueberchlorsäure anlangt, so existiren bekanntlich von ihren sogen. Hydraten die drei folgenden: ClO^4H, ClO^5H^3 und ClO^6H^5. Der Anhydrid ist unbekannt.

Die erstere Verbindung: ClO^4H besitzt einen bestimmten Siedepunkt und kann, je nachdem man den Sauerstoff unter sich in Beziehung denkt oder nicht, die Formeln haben:

$$\overset{I}{Cl} - O - O - O - O - H \text{ oder } \overset{VII}{Cl}\begin{matrix} O^3 \\ OH \end{matrix}$$

Die zweite Verbindung: ClO^5H^3 ist fest, sie zerfällt beim Erhitzen in die erste und dritte, lässt sich also nicht unverändert destilliren. Man kann sie deshalb verschieden auffassen:

1) als eine Verbindung von ClO^4H mit 1 Mgt. Krystallwasser,

2) als: $\overset{VII}{Cl}\begin{matrix} O^2 \\ (OH)^3 \end{matrix}$ und

3) als eine Verbindung von $ClO^4H + ClO^6H^5$.

Ihre Constitution ist also sehr zweifelhaft.

Die dritte Verbindung: ClO^6H^5 ist eine bei $+ 203^0$ unverändert destillirende Flüssigkeit. Durch diese Eigenschaft weist sie sich nicht blos aus als ein chemisches Individuum, sondern auch als eine „Atomverbindung". Will man das nicht zugeben, will man sie vielmehr als „Moleculverbindung", bestehend aus ClO^4H und 2 Mgte. Krystallwasser betrachten, so muss man das Wasser in ihr doch in demselben Zustande annehmen, wie ihn das Krystallwasser in Verbindungen hat. Man würde in ihr also eine bei 203^0 unverändert destillirende Krystallwasserverbindung haben. Eine solche Annahme entspricht aber weder den chemischen Erfahrungen, noch schliesst sie eine Erklärung ein, da die Kräftebeziehungen vom Krystallwasser bis jetzt auch nicht gekannt sind.

Was sodann die Ueberjodsäure betrifft, so kennt man ausser dem Anhydrid nur die Verbindung: JO^6H^5. Dieselbe verliert bei 100^0 kein Wasser, bei 130^0 zugleich mit demselben aber auch Sauerstoff. Sie könnte man ebenfalls als eine „Moleculverbindung" von $JO^4H + 2OH^2$ oder, da JO^4H für sich nicht existirt, von $J^2O^5 + 5OH^2$ betrachten wollen.

Nun kann aber die „Moleculverbindung" einer Säure mit

Wasser keine Salze bilden, in welchen auch der Wasserstoff der Wassermolecule durch Metall ersetzt ist, die also wieder „Moleculverbindungen“ wären, bestehend aus Salz + Metalloxyd; sondern, wenn dies geschieht, so ist damit eben der Beweis geliefert, dass die Säure mehrbasischer Natur ist resp. die als „Moleculverbindung“ betrachtete Wasserverbindung von ihr, keine solche ist, sondern eine „atomistische“ Hydroxylverbindung. Es kann nicht der geringste Zweifel obwalten, wenn dies zumal durch solche Metalle geschieht, welche basische Salze überhaupt nicht bilden, wie das Natrium, das Baryum und das Strontium.

Von der Ueberjodsäure kennt man aber die Salze dieser Metalle von der Formel: $JO^6\overset{I}{M}^5$ resp. $J^2O^{12}\overset{II}{M}^5$; folglich muss ihre Constitution $JO(O\overset{I}{M})^5$ resp. $J^2O^2(O^2\overset{II}{M})^5$, und die Formel der ihnen entsprechenden Ueberjodsäure $JO(OH)^5$ sein. Eine Verknüpfung von Sauerstoff unter sich ist hier aber unmöglich, wenn man den Sauerstoff nicht mehr als divalent annehmen will, was zu thun ganz willkürlich wäre, da andere Verbindungen von ihm keine Veranlassung dazu bieten. Es bleibt also nur übrig, das Jod als heptavalent anzusehen und der Ueberjodsäure von der Formel: JO^6H^5 die Constitution: $\overset{VII}{J}O(OH)^5$ zuzuschreiben, sie als fünfbasische oder Pentahydroxyl-Ueberjodsäure anzusehen.

Von der Ueberchlorsäure: ClO^6H^5 kennt man bis jetzt entsprechende Salze nicht. Da dieselbe aber das Analogon von der Ueberjodsäure ist und sich schon durch ihren constanten Siedepunkt als eine „atomistische“ Verbindung ausweist, so muss man ihre Constitution durch die analoge Formel: $\overset{VII}{Cl}O(OH)^5$ ausdrücken.

Was für das Jod und für das Chlor gilt, wird natürlich auch für das zwischen beiden stehende ganz analoge Brom zu gelten haben.

Weniger Analogieen als Chlor, Brom und Jod unter sich lässt bekanntlich das Fluor mit ihnen erkennen. Von ihm sind z. B. keine Sauerstoffverbindungen bekannt, indess existiren eine grosse Menge von Doppelfluoriden, welche den Doppelverbindungen der Chloride, Bromide und Jodide völlig entsprechen und deshalb diesen analog constituirt betrachtet werden müssen.

Nachdem somit für das Jod und das Chlor bewiesen und für das Brom und das Fluor durch Analogie erschlossen worden ist, dass alle diese Elemente mehr als eine chem. Kräftebeziehung, d. h. Valenz haben, dass sie auch tri-, ja hepta-valent

sind, so kann man dieses Ergebniss benutzen, um die bekannten Doppel-Chloride, -Bromide, -Jodide, und -Fluoride auf chemische Kräftebeziehungen zurückzuführen, sie aus den Valenzen dieser Elemente zu erklären. Denn dass jedes polyvalente Element einen Theil seiner Beziehungen auch zwischen seines Gleichen äussern kann, darüber besteht kein Zweifel, seit solche Beziehungen bei derartigen Elementen bestimmt nachgewiesen sind. Warum dasselbe aber für die halogenen Körper nicht möglich sein solle, ist nicht ersichtlich. Es versteht sich, dass bei allen polyvalenten Elementen die Intensität ihrer Valenzen nicht dieselbe zu sein braucht, sondern dass man vielmehr *a priori* sie alle verschieden denken muss und erst dann alle oder einzelne für gleich zu erachten hat, wenn Thatsachen vorliegen, welche es beweisen. Nimmt man zwischen je 1 Mgt. Fluor, Chlor, Brom oder Jod in verschiedenen Fluoriden, Chloriden, Bromiden und Jodiden solche Beziehungen an, denkt man sich etwa diese Elemente trivalent und mit 2 Valenzen unter sich in Beziehung (z. B. $-\overset{III}{Cl}=\overset{III}{Cl}-$), so hat man eine vollkommen genügende Erklärung für den Zusammenhalt dieser Verbindungen. Die beiden Zwischen-Valenzwirkungen können der Intensität nach von der dritten, den übrigen Elementen gegenüber thätigen Valenz natürlich verschieden sein, sie können geringer, oder je nach Umständen auch grösser als diese sein. Das letztere wird dann angenommen werden können, wenn die Doppelhaloidverbindungen beständiger sind, als die eine für sich es ist (z. B. K^2PtCl^6 ist beständiger als $PtCl^4$), und das Erstere dann, wenn das Gegentheil der Fall ist.

Versuchen wir nun auf Grund der vorangegangenen Auseinandersetzungen die Verbindungen:

$$PCl^3Br^8 \; ; \; PCl^2Br^7 \; ; \; PCl^3Br^4$$

zu begreifen, so werden wir sie als Doppelverbindungen von Bromchlorid mit PBr^5 resp. PCl^2Br^3 aufzufassen und ihre Formeln, wie folgt, zu schreiben haben:

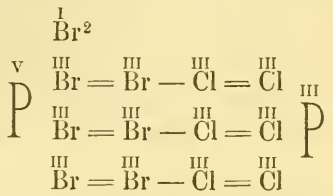
$$\overset{V}{P}\left\{\begin{array}{l} \overset{I}{Br^2} \\ \overset{III}{Br}=\overset{III}{Br}\overset{I}{Cl} \\ \overset{III}{Br}=\overset{III}{Br}\overset{I}{Cl} \\ \overset{III}{Br}=\overset{III}{Br}\overset{I}{Cl} \end{array}\right. ; \quad \overset{V}{P}\left\{\begin{array}{l} \overset{I}{Br^2} \\ \overset{I}{Br} \\ \overset{III}{Br}=\overset{III}{Br}\overset{I}{Cl} \\ \overset{III}{Br}=\overset{III}{Br}\overset{I}{Cl} \end{array}\right. ; \quad \overset{V}{P}\left\{\begin{array}{l} \overset{I}{Cl^2} \\ \overset{I}{Br} \\ \overset{I}{Br} \\ \overset{III}{Br}=\overset{III}{Br}Cl \end{array}\right.$$

Will man die Verbindungen dagegen betrachten als zusammengefügt aus Phosphorchlorbromiden und Brom, so würde an Stelle von $= \overset{III}{Br} - \overset{I}{Cl}$ zu treten haben $= \overset{III}{Br} - \overset{I}{Br}$ und dieses Brom oder Chlor oder beiden gegenüber wirksam gedacht werden müssen. Da man aber bis jetzt Verbindungen solcher Art nicht kennt, denn die bekannten Doppelverbindungen enthalten immer als verknüpfendes Element dasselbe Element, und da eine Nöthigung zu der Annahme, es könnten auch zwei verschiedene Halogene den Zusammenhalt herstellen, thatsächlich nicht vorliegt, so wird man die letztere Annahme als irgend wie begründet nicht ansehen können.

Für die oben angegebene Verbindungsart spricht aber weiter auch noch die Bildung der Verbindung PCl^3Br^8 aus PBr^5 und 3BrCl. Fügt man nämlich zu 1 Mgt. PBr^5 (20 Gr.), das sich in einem durch eine Kältemischung gekühlten Rohr befindet, allmählig 3 Mgte BrCl (18 Gr.), so findet sofort unter Erwärmung Einwirkung statt. Wird, nachdem die nöthige Menge Bromchlorid zugegeben ist, das Rohr zugeschmolzen, unter Abkühlen umgeschüttelt, so löst sich zuletzt bei einer Wärme von $+ 30^0$ Alles zu einer homogenen dunklen Flüssigkeit auf, welche beim Abkühlen auf etwa $+ 15^0$ zu langen, braungelben, nadelförmigen, stark glänzenden Krystallen erstarrt, welche erst wieder bei $+ 23^0$ schmelzen. Dieselben sind die reine Verbindung: PBr^5, 3BrCl. Ihre Eigenschaften weichen nur darin von denen ab, welche Prinvault für seine Verbindung angibt, dass sie nicht bei $+ 4—5^0$, sondern schon früher erstarren.

Versucht man auf die analoge Weise die Verbindungen: PBr^5, 2BrCl und PBr^5, BrCl darzustellen, so gelingt das nicht, man erhält immer nur die Verbindung PBr^5, 3BrCl, in welcher sich das überschüssige PBr^5 auflöst. Diese Auflösung ist vollkommen beim anhaltenden Erhitzen auf 100^0 möglich. Nach dem Abkühlen bis auf $+ 30^0$ hat man auskrystallisirtes überschüssiges PBr^5, und die flüssig gebliebene Verbindung: PBr^5, 3BrCl, welche erst bei $+ 15^0$ erstarrt und bei $+ 23^0$ wieder schmilzt. Es ist darnach also nicht wahrscheinlich, dass die von Prinvault angeführte Verbindung: PBr^5, 2BrCl ein einfaches chemisches Individuum ist. Die Thatsache, dass Verbindungen von PBr^5 mit weniger als 3BrCl nicht existiren, ist immerhin merkwürdig. Sie führt auf den Gedanken, dass auch die Verbindung: PCl^3Br^4, deren Existenz nicht bezweifelt werden kann, da sie auch von

Michaelis erhalten und untersucht worden ist, und welche als PCl^2Br^3, BrCl aufzufassen sein würde, vielleicht eine andere Constitution besitzt, nämlich: $PCl^3Br^8 + PCl^3 (= 2PCl^3Br^4)$ ist. In diese beiden Verbindungen zerfällt sie wirklich beim Erhitzen auf 60° und aus ihnen bildet sie sich beim Erkalten wieder. Ihre Formel wäre dann:



Dieselbe Verbindung entsteht auch, neben Phosphortrichlorid, wenn man Phosphorpentachlorid und Phosphorpentabromid im verschlossenen Rohr aufeinander einwirken lässt. Die Einwirkung beginnt bei gewöhnlicher Temperatur und vollendet sich bei + 40°, wo Alles sich verflüssigt und in 2 Schichten getrennt hat, die obere ist das PCl^3, die untere aber die geschmolzene und beim Abkühlen erstarrende Verbindung entstanden nach der Gleichung:

$$4\,PBr^5 + 6\,PCl^5 = 5\,PCl^3 + 5\,PBr^4Cl^3$$

Wendet man eine grössere Menge von Pentabromid an, als dieser Gleichung entspricht, so bleibt dasselbe unverändert. Die Reaction wird wohl in folgenden Phasen verlaufend zu denken sein

$$\begin{aligned} 3[2PBr^5 + 3PCl^5 &= 5PCl^3 + 10Br] \\ 3[5PCl^5 + 10Br &= 5PCl^3 + 10BrCl] \\ 10[PBr^5 + 3BrCl &= PBr^5, 3BrCl] \\ 10[PBr^5, 3BrCl + PCl^3 &= P^2Br^8Cl^6] \\ \hline \Sigma\, 2[8PBr^5 + 12PCl^5 &= 10PCl^3 + 5P^2Br^8Cl^6]. \end{aligned}$$

Es ist jedenfalls merkwürdig, dass bei dieser Einwirkung nicht das von Michaelis beschriebene Phosphorchlorbromid: PCl^3Br^2 entsteht, nach der dieselben Mengen von Phosphorpentabromid und Phosphorpentachlorid erfordernden Gleichung:

$$2PBr^5 + 3PCl^5 = 5PCl^3Br^2.$$

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): Geuther A.

Artikel/Article: V. Ueber die Constitution der Phosphorbromchloride und über „Moleculverbindungen" im Allgemeinen. 128-140