

sofort fast völlig weiß. Sie wurden aus ausgekochtem Alkohol in einer Wasserstoffatmosphäre umkrystallisiert und in Form von verfilzten Nadelchen gewonnen, die einzeln völlig weiß aussehen und nur bei größerer Anhäufung noch einen ganz schwachen rötlichen Farbenton verraten.

Damit ist gezeigt, daß auch das Dianil in reinem Zustande farblos ist. Der minimale rötliche Farbenton verstärkt sich beim Lagern des Präparats an der Luft und rührt von einer Spur Diphenyl-diamino-terephthalsäureester her, welcher rot ist, und zu welchem sich die Substanz, wie schon Liebermann feststellte, äußerst leicht oxydiert. Die Lösungen des Präparats sind farblos ohne Fluorescenz; beim Schmelzen an der Luft färbt es sich sofort intensiv orangerot. Präparate, die stärker farbig geworden sind, lassen sich durch vorsichtiges Behandeln mit alkoholischem Kali wieder entfärben.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, besonders um nachzuforschen, ob sich die Vortäuschung fremder Eigenschaften auch noch auf andere Vertreter aus dem Gebiete des Succinyl-bernsteinsäureesters erstreckt.

157. Ludwig Wolf: Reduktion von Halogenphosphor. I. Über die Einwirkung von Quecksilber auf Halogenphosphor. Darstellung von 100-prozentigem rotem Phosphor ¹⁾.

[Aus dem Anorgan.-chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 7. Juli 1915.)

Die gebräuchlichen Darstellungen des roten Phosphors gehen alle vom weißen Phosphor als Ausgangsmaterial aus.

Versuche, den roten Phosphor durch Reduktion von Phosphorhalogeniden zu erhalten, sind bis jetzt kaum ausgeführt worden. Nach älteren Mitteilungen von Michaelis ²⁾, von Krafft und Neumann ³⁾ entstehen allerdings geringe Mengen von rotem Phosphor, wenn man Arsen, Antimon oder Wismut auf Phosphortrichlorid einwirken läßt. Einer eingehenden Untersuchung wurde jedoch das Reaktionsprodukt, der rote Phosphor, niemals unterworfen.

¹⁾ L. Wolf, Reduktion von Halogenphosphor. Dissert., Techn. Hochschule Berlin [1915]. D. R.-P. angem.

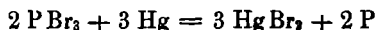
²⁾ Jenaische med. Natur. 7, 10; J. pr. [2] 4, 449; J. 1871, 249.

³⁾ B. 34, 565 [1901].

Keiner der Forscher versuchte eine Darstellungsweise von rotem Phosphor durch Reduktion durchzuführen, was seinen Grund wohl in den schlechten Ausbeuten, welche erreicht wurden, haben wird.

Es schien indessen möglich, die Ausbeute zu steigern, wenn man auf Halogenphosphor ein Metall von spezifischer Affinität für Halogen, wie z. B. Quecksilber, wirken ließ.

In der Gleichung:

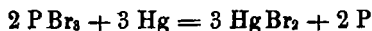


beträgt die Bildungswärme von $3 \text{ Hg Br}_2 = 121.5 \text{ Cal.}$, die Zersetzungswärme von $2 \text{ P Br}_3 = 89.6 \text{ Cal.}$, also muß dieser Vorgang unter Entwicklung von 31.9 Cal. verlaufen, und da Reaktionen mit positiver Wärmetönung häufiger auftreten, als solche mit negativer, so war anzunehmen, daß es in der Tat gelingen werde, auf diesem Wege Phosphor zu erhalten.

Indessen sprechen einige ältere Literaturangaben dagegen, indem Gay-Lussac und Thénard ¹⁾ fanden, daß gewöhnlicher Phosphor dem Quecksilberchlorid Halogen unter Bildung von Phosphortrichlorid entzieht. Auch konnte Loewig ²⁾ aus Phosphordampf und Quecksilberbromid oder Quecksilberbromür das Phosphortribromid darstellen, woraus folgen würde, daß obige Reaktion im umgekehrten Sinne, also unter Wärmeverbrauch verläuft.

Wie nun die folgende Untersuchung zeigte, liegt hier eine sehr einfache und für Demonstrationszwecke besonders geeignete Reaktion vor, die je nach den äußeren Bedingungen von Druck und Temperatur beliebig im einen wie im entgegengesetzten Sinne geleitet werden kann.

In vollkommener Übereinstimmung mit dem thermodynamischen Prinzip und mit dem Massenwirkungsgesetz ergab sich, daß bei mittlerer Temperatur und bei erhöhtem Druck der Umsatz sich überwiegend im Sinne der Gleichung:



vollzieht, während bei höherer Temperatur und vermindertem Druck der umgekehrte Vorgang bevorzugt wird.

Schüttelt man 55 g Quecksilber mit 51 g Phosphortribromid, so kann bei gewöhnlicher Temperatur das Entstehen eines graugrünen Körpers beobachtet werden, bei 40° nimmt das Produkt eine gelbe Farbe an, bei 80° wird es rotbraun.

¹⁾ Recherches 2, 176.

²⁾ Das Brom und seine chemischen Verhältnisse. Heidelberg 1829.

(Auf größte Reinheit der Ausgangsmaterialien wurde stets sorgfältig geachtet und bei allen Operationen jede Spur Feuchtigkeit peinlichst vermieden.)

Nach einwöchigem Schütteln bei 100° wurde das erhaltene rote Reaktionsprodukt im Soxhlet-Apparat mit absolutem Äther extrahiert, bis kein Quecksilber mehr in Lösung ging. Der Rückstand wurde im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Er enthielt Phosphor, Quecksilber und Brom. Die Analyse ergab:

0.1492 g Sbst.: 0.3997 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.0624 g Sbst.: 0.0122 g AgBr.

Gef. P 74.67, Br 8.31.

Berechnet man aus der Differenz gegen 100 den Gehalt an Quecksilber, so ist weniger Brom vorhanden, als der Zusammensetzung von Quecksilberbromid entsprechen würde. Demnach muß die Substanz auch Quecksilberbromür enthalten.

Die Aufgabe war nun, erstens die Reaktion so zu führen, daß kein Quecksilberbromür, sondern nur Quecksilberbromid entsteht, zweitens den erhaltenen roten Phosphor in möglichst reinem Zustande zu erhalten. Beides gelang.

Man erhitzt die Komponenten hierzu in einem Einschmelzrohr zwei Tage unter stetem Schütteln zuerst auf 100°, wobei man dafür sorgt, daß das Quecksilber sich nicht in der Spitze des Rohres festsetzt. Darauf erhitzt man die Röhre einen Tag im Ofen auf 130° und steigert am nächsten Tag die Temperatur bis 170°. Das auf diese Weise erhaltene Produkt wird vorsichtig zerkleinert, 6-mal im Extraktionsapparat je zwei Stunden mit absolutem Äther extrahiert und nach dem Trocknen ein- bis zweimal zum Heraussublimieren des entstandenen Quecksilberbromids in einer trocknen sauerstofffreien Kohlensäure-Atmosphäre im Vakuum erhitzt. Nach diesen Prozessen bleibt eine Substanz mit ungefähr 87% Phosphor zurück, außerdem enthält sie noch Quecksilber und Brom in Form von Quecksilberbromür und -bromid.

Man bringt nun dieses Produkt von neuem in ein Bombenrohr, fügt auf ungefähr 2 g Substanz 2 Tropfen Phosphortribromid bei und schmilzt nach dem Evakuieren zu. Das Rohr, welches ungefähr 0.5 m lang ist, wird mit dem Ende, in dem die Substanz sitzt, in einen Ofen gebracht, während $\frac{1}{2}$ des Rohres aus dem Ofen heraussteht. Man erhitzt das Rohr vorsichtig während eines Tages auf 220—240° und läßt dann abkühlen. In der Spitze des Rohres setzt sich das neuerdings gebildete Quecksilberbromid in schönen Krystallen ab. Das Rohr wurde vorsichtig geöffnet und das Reaktionsprodukt in einem Extraktionsapparat durch sechsstündiges Waschen bei dreimaligem Ätherwechsel vom überschüssigen Phosphortribromid befreit

und dann in einer Kohlensäureatmosphäre bei 25–30 mm Druck und 250° das noch anhaftende Quecksilberbromid abdestilliert. In der Retorte blieb ein schwarzbraunes Produkt zurück, welches beim Abkühlen eine zinnoberrote Farbe annahm. Die Analyse ergab:

0.0364 g Stbst.: 2.2150 g $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$.

Gef. P 99.83.

$D^{20} = 1.833$.

Sollte ein nicht so hochprozentiges Produkt erhalten werden, so muß das zuletzt gewonnene Produkt von neuem mit etwas Phosphortribromid eingeschmolzen werden und das ganze zuletzt angegebene Verfahren wiederholt werden.

Führt man nämlich die Destillation zu langsam aus, so wird Quecksilberbromür zurückgebildet, Phosphortribromid destilliert ab, ersteres dagegen, da es nicht flüchtig ist, bleibt zurück. Die Wiederholung des oben angegebenen Prozesses bezweckt lediglich die vollkommene Überführung von Mercurio- in Mercuri-Salz.

Der so erhaltene rote Phosphor hat eine mennigerote bis zinnoberrote Farbe, welche vom Temperaturgrad, bis zu welchem er während der Darstellung erhitzt wurde, abhängig ist.

Bei 250° färbt er sich braunschwarz, beim Abkühlen stellt sich aber die rote Farbe wieder ein und geht mit Äther in einen hellroten Ton über.

Schwefelkohlenstoff färbt den roten Phosphor kirschrot.

In Schwefelkohlenstoff und Äther ist er unlöslich.

Interessant ist sein Verhalten gegen wäßriges Ammoniak. Der rote Phosphor nach Schenck ¹⁾ färbt sich mit Ammoniak sofort schwarz. Der von mir dargestellte Phosphor verdunkelt sich unter denselben Versuchsbedingungen kaum bemerkbar und verändert seine Farbe selbst nach mehrwöchigem Stehen unter wäßrigem Ammoniak nicht.

Auch im Verhalten zum trocknen flüssigen Ammoniak bei – 75° zeigen beide Präparate ein verschiedenes Verhalten. Der Phosphor nach Schenck nimmt momentan eine schwarze Farbe an. Das überstehende Ammoniak ist rötlich gefärbt. Der reine Phosphor verändert sich bei derselben Behandlung nicht.

Zur Erklärung der Schwarzfärbung des roten Phosphors nach Schenck scheinen mir folgende Beobachtungen geeignet: Bringt man zu 100-prozentigem rotem Phosphor, welcher mit wäßrigem Ammoniak überschichtet ist, Spuren von Quecksilberchlorid, Quecksilberbromid Chlorsilber, Kupfersulfat und andere Salze, so färbt sich dieser Phosphor momentan dunkel bis schwarz. Mit Säuren behandelt, gewinnt er analog dem Schenckschen Phosphor seine rote Farbe wieder.

¹⁾ B. 36, 979 [1903].

Zur Darstellung seines roten Phosphors erhitzte Schenck ¹⁾ eine Lösung von weißem Phosphor in Phosphortribromid am Rückflußkühler auf einem Sandbad 10 Stunden zum Sieden. »Durch Absaugen auf dem Saugfilter und mehrmaliges Auskochen des Rückstandes lassen sich Lösungsmittel und kleine Reste von unverändertem weißem Phosphor entfernen.«

Erhitzt man nun den von mir erhaltenen 100-prozentigen roten Phosphor mit Phosphortribromid einige Zeit im Einschmelzrohr und kocht mit Schwefelkohlenstoff mehrmals aus, so erhält man ein Produkt, welches von Ammoniak etwas dunkel gefärbt wird, aber lange nicht so intensiv wie der Schencksche Phosphor. Etwas intensiver wird die Schwarzfärbung, wenn man den reinen roten Phosphor 4 Stunden am Rückflußkühler mit einer Lösung von farblosem Phosphor in Schwefelkohlenstoff zum Sieden erhitzt und mit Äther auswäscht.

Der reine rote Phosphor verhält sich aber dem Ammoniak gegenüber scheinbar genau so wie der Phosphor nach Schenck, wenn man ihn am Rückflußkühler mit Phosphortribromid, welches wenig farblosen Phosphor gelöst enthält, mehrere Stunden zum Sieden erhitzt hatte. Das mit Schwefelkohlenstoff mehrmals ausgekochte Reaktionsprodukt färbt sich mit Ammoniak schwarz. Bei sorgfältiger Beobachtung des Niederschlages gewahrt man, daß er aus einem Gemenge von schwarzen und sehr wenig roten Teilchen (offenbar nicht veränderter reiner Phosphor) besteht.

Nach diesen Versuchen beruht die Schwarzfärbung des Schenckschen Phosphors wahrscheinlich auf Beimengungen, eine Vermutung, welche schon Stock ²⁾ in seinen Veröffentlichungen aussprach.

Beim Erhitzen von farblosem Phosphor mit flüssigem trockenem Ammoniak erhielt Stock einen schwarzen Körper, welcher ein Gemisch einer Phosphorammoniakverbindung und von rotem Phosphor war. Nach Stock ³⁾ vollzieht sich die Einwirkung von flüssigem trockenem Ammoniak folgendermaßen:

»Der Hauptvorgang besteht offenbar darin, daß sich der farblose Phosphor in roten Phosphor verwandelt. Nebenher vollzieht sich in geringem, von Versuch zu Versuch schwankendem Umfange eine »Ammonolyse«, indem ein Teil des Phosphors in einen festen Phosphorwasserstoff (vielleicht auch ein wenig PH_3), ein entsprechend anderer in ein Phosphoramid (oder -imid) übergeht. Der Phosphorwasserstoff hat sauren Charakter und bindet Ammoniak zu einem schwarzen Salze, welches das gesamte Produkt schwarz

¹⁾ B. 36, 979 [1903].

²⁾ B. 41, 1602 [1908]; 42, 2854 [1909].

³⁾ B. 41, 1602 [1908].

erscheinen läßt; durch Behandeln mit Säure oder Erhitzen wird das Ammoniak (übrigens auch das Amid) entfernt und der wahrscheinlich gelbgefärbte Phosphor frei gemacht.*

Da mein reiner roter Phosphor die Schwarzfärbung mit Ammoniak nicht gibt, diese aber offenbar beim Zufügen von farblosem Phosphor in geringem Maße, wie oben beschrieben, eintritt, darf wohl angenommen werden, daß nur der farblose Phosphor mit Ammoniak unter Bildung einer schwarzen Verbindung zu reagieren vermag. Nach Untersuchungen von Stock¹⁾ geben mit Ammoniak nur der farblose Phosphor und der Phosphor nach Schenck eine Schwarzfärbung, roter Phosphor und Phosphor nach Hittorff geben keine. Vielleicht enthält der Phosphor nach Schenck mitgerissenen farblosen Phosphor in äußerst feiner Verteilung, welcher sich durch Auswaschen nicht mehr entfernen läßt.

Mit Piperidin gibt der 100-prozentige rote Phosphor eine orange gefärbte Suspension, welche auch nach Zusatz von Wasser ihre Farbe nicht verändert. Nach dem Versetzen mit Metallsalzen tritt aber auch hier eine Dunkelfärbung auf.

Gegen flüssige Luft verhält sich der reine rote Phosphor indifferent.

Die Entzündungstemperatur liegt in Luft bei ungefähr 300°.

Sauerstoff, auch Luft, oxydiert den roten Phosphor schon bei Zimmertemperatur, ohne dabei seine Farbe zu verändern. Er bleibt im Exsiccator auch nach langem Aufbewahren geruchlos, läßt man ihn aber nur einen Tag an feuchter Luft stehen, so nimmt sein Gewicht beträchtlich zu und er riecht deutlich nach sich oxydierendem Phosphor.

Von Kalilauge oder Natronlauge wird er beim Erwärmen unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff zu einer farblosen Flüssigkeit ohne Rückstand gelöst. Der Phosphor nach Schenck entwickelt schon in der Kälte stürmisch Phosphorwasserstoff, die Entwicklung ist um so heftiger, je älter der Phosphor ist. Der vorher mit Phosphortribromid behandelte reine Phosphor entwickelt mit Kalilauge schon in der Kälte Phosphorwasserstoff, ebenso nimmt die Reaktionsfähigkeit nach langem Lagern zu.

Der Phosphor nach Schenck gibt mit alkoholischem Kali eine tiefrot gefärbte Lösung; auf den von mir dargestellten reinen Phosphor ist alkoholisches Kali ohne Einwirkung.

In konzentrierter Salpetersäure löst sich der reine rote Phosphor unter lebhafter Entflammung. Es wird dabei viel phosphorige Säure gebildet.

¹⁾ B. 41, 1602 [1908].

Von konzentrierter Salzsäure wird er nicht angegriffen, desgleichen nicht von wasserfreien organischen Lösungsmitteln.

Sein außerordentliches Reduktionsvermögen teilt er mit dem Phosphor nach Schenck. Diese Eigenschaft beruht wahrscheinlich auf der leichten Sauerstoffaufnahme des Phosphors, wodurch Oxyde gebildet werden, welche mit Wasser Phosphorsäuren niederer Oxydationsstufe bilden.

Beim langen Stehen unter Wasser wird phosphorige Säure gebildet.

Chlor- oder Bromsilber wird in ammoniakalischer Lösung von reinem Phosphor glatt zu Silber reduziert.

Kalomel wird in wäßriger Lösung zu Quecksilber reduziert, ebenso Quecksilberbromür, Quecksilberchlorid und -bromid.

Kupferchlorid wird in salzsaurer Lösung sehr rasch zum Chlorür reduziert. Aus Kupfersulfat wird in saurer Lösung quantitativ das Kupfer ausgefällt.

Indigo wird in saurer Lösung entfärbt.

Der nach meinem Verfahren dargestellte rote Phosphor verhält sich also analog dem Phosphor nach Schenck mit dem Unterschiede, daß er mit Kalilauge langsamer Phosphorwasserstoff entwickelt und durch Ammoniak nicht geschwärzt wird. Eigenschaften, die, wie oben bemerkt, wohl auf Beimengungen des Schenckschen Phosphors zurückzuführen sind.

Unter dem Mikroskop betrachtet, sieht man bei sehr starker Vergrößerung vereinzelt kleine Kryställchen; doch kann man infolge der Kleinheit dieser glitzernden Flächen nicht mit Sicherheit entscheiden, ob es sich hier wirklich um Krystalle handelt, und da diese glitzernden Stellen auch nur vereinzelt vorkommen, ist die Möglichkeit vorhanden, daß es sich hier um firnisartige Lamellen handelt.

Wie aus dem Vorherigen ersichtlich, setzt sich Quecksilber mit Phosphortribromid zu Quecksilberbromid und rotem Phosphor um.

Die Bromierung verläuft dabei über Quecksilberbromür als Zwischenstufe. Erhitzt man nämlich 5 g Quecksilber mit 29 g Quecksilberbromid und 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff 10 Stunden zum Sieden am Rückflußkühler, so erhält man ein grüngraues Produkt, während sich am oberen Teil des Rundkolbens geringe Mengen von gelbem Phosphor (?) abscheiden. Nach dem Abkühlen wurde vom Lösungsmittel abgessen, welches keine Spur gelöstes Quecksilber enthielt. Der Rückstand wurde bis zum Verschwinden der Bromreaktion mit absolutem Äther ausgewaschen. Das erhaltene Produkt scheidet nach langem Stehen Kügelchen von Quecksilber aus. Es enthält Phosphor, Quecksilber und Quecksilberbromür.

Die Reaktion zwischen Quecksilber und Phosphortribromid kann man demnach wahrscheinlich in zwei Phasen teilen:

- I. $3\text{Hg} + \text{PBr}_3 = 3\text{HgBr}_2 + \text{P}$,
- II. $3\text{HgBr} + \text{PBr}_3 = 3\text{HgBr}_2 + \text{P}$ oder zusammengezogen
- III. $3\text{Hg} + 2\text{PBr}_3 = 3\text{HgBr}_2 + 2\text{P}$.

Die Gleichung II wird auch durch die Einwirkung von Quecksilberbromür auf Phosphortribromid bekräftigt, bei welcher Reaktion roter Phosphor und Quecksilberbromid entsteht.

Im Vorausgehenden ist der Nachweis erbracht worden, daß Phosphortribromid und Quecksilber bei mittlerer Temperatur unter Druck sich zu Quecksilberbromid und rotem Phosphor umsetzen.

Der umgekehrte Vorgang, nämlich die Bildung von Quecksilber und Phosphortribromid, läßt sich durchführen, wenn man unter vermindertem Druck und bei höherer Temperatur arbeitet.

Zu diesen Versuchen wurde 100-prozentiger roter Phosphor mit Quecksilberbromid im Verhältnis nach Gleichung III innig gemengt und in ein rechtwinklig gebogenes Einschmelzrohr gebracht, welches im höchsten Vakuum zugeschmolzen wurde.

Das eine Ende des Rohres befand sich in einer Kältemischung (-15°), das andere im Ofen. Im Ofen wurde die Temperatur langsam bis 240° gesteigert, während die andere Rohrhälfte gekühlt wurde.

Im Laufe eines Tages destillierten große Mengen Phosphortribromid ab, welche sich im gekühlten Teile des Rohres ansammelten¹⁾.

Der Einfluß von Druck und Temperatur tritt bei folgender Versuchsanordnung besonders deutlich zu Tage: Erhitzt man Phosphortribromid mit Quecksilber am Rückflußkühler bei 60–100 mm Druck (Sdp. $106-116^\circ$) zum Sieden, so ist selbst nach zweistündigem Kochen kein roter Phosphor abgeschieden. Im Kolben befindet sich eine farblose Flüssigkeit, das Quecksilber liegt fein verteilt als schwarzer Niederschlag am Boden.

Läßt man den Druck steigen und kocht immer weiter (Sdp. 174°), so tritt bei Atmosphärendruck alsbald eine deutliche Rotfärbung auf und roter Phosphor wird abgeschieden. Ist erst wenig roter Phosphor gebildet worden, so kann man durch fortdauerndes Kochen im Vakuum bei 30 mm Druck die Färbung rückgängig machen.

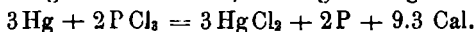
Bei der Einwirkung von Quecksilber auf Phosphortrichlorid entsteht ebenfalls roter Phosphor, jedoch bleibt die Reaktion stehen,

¹⁾ Um nun diese Reaktion umzukehren, braucht man nur die Röhren einer Stunde auf $240-270^\circ$ ohne einseitige Kühlung zu erhitzen und gewahrt dann die Rückbildung von rotem Phosphor und Quecksilberbromid.

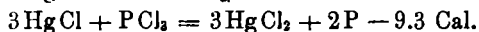
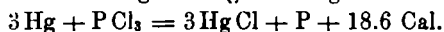
wenn das Reaktionsprodukt die annähernde Zusammensetzung $\text{Hg}_7\text{P}_2\text{Cl}_6$ erreicht hat¹⁾. Nach mikroskopischer und chemischer Untersuchung handelt es sich um ein Gemenge von Kalomel, Quecksilber und rotem Phosphor.

Unter keinen Bedingungen konnte analog der Bildung von Quecksilberbromid, Quecksilberchlorid erhalten werden.

Dieses unerwartete Resultat wird erklärlich, wenn man sich die Gesamtgleichung der eventuellen, als möglich angenommenen Reaktion:



in die folgenden Einzelgleichungen zerlegt denkt:



Tatsächlich reagiert Kalomel mit Phosphortrichlorid nicht, dagegen setzen sich Sublimat und roter Phosphor zu Kalomel und Phosphortrichlorid um.

Der Versuch wurde im Einschmelzrohr bei 300° ausgeführt.

Während also bei mittleren Temperaturen und unter Druck aus Phosphortribromid und Quecksilber nach vorübergehender Bildung von Quecksilberbromür schließlich roter Phosphor und Quecksilberbromid entstehen, führt bei dem Phosphortrichlorid die Reaktion nur bis zum Quecksilberchlorür und roten Phosphor.

Daß die Reaktion im letzteren Falle bei der Bildung von Quecksilberchlorür stehen bleibt, hat seinen Grund wohl in der sehr verschiedenen Beständigkeit der Quecksilberhalogenüre, denn in der Reihe HgCl , HgBr , HgJ , HgCN beobachtet man eine abnehmende Beständigkeit, so, daß Quecksilberchlorür recht beständig ist, während Quecksilbercyanür bei dahin zielenden Umsetzungen stets metallisches Quecksilber neben Cyanid $\text{Hg}(\text{CN})_2$ liefert.

Dieses Bestreben des Halogenürs, in Quecksilber und Quecksilberhalogenid zu zerfallen, ist beim Quecksilberchlorür zwar schon bemerkbar, wenn man es z. B. mit konzentrierter Kochsalzlösung oder Pyridin behandelt. Es reicht aber doch nicht aus, um in unserem Falle in Gegenwart von Phosphortrichlorid bis zum Quecksilberchlorid zu führen, aber schon das Quecksilberbromür hat ein ausreichendes Bestreben, in Quecksilber und in Bromid überzugehen, um bei Gegenwart von Phosphortribromid schließlich nur Quecksilberbromid und Phosphor zu liefern.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

¹⁾ L. Wolf, Reduktion von Halogenphosphor. Dissert., Berlin 1915.