Zur Kenntniss der unterphosphorigen Säure.

Von

Dr. A. L. Ponndorf.

Die unterphosphorige Säure wurde im Jahre 1816 von Dulong entdeckt. Derselbe hat die Eigenschaften derselben beschrieben, die Wirkung des Chlors und des Jods auf sie angegeben und besonders auf ihre Fähigkeit, den leicht reducirbaren Metalloxyden ihren Sauerstoff zu entziehen, aufmerksam gemacht.

Die Salze der unterphosphorigen Säure sind zuerst von H. Rose gründlich untersucht worden und zwar bei Gelegenheit seiner wichtigen Arbeit über das Phosphorwasserstoffgas, welche er im Jahre 1827 unternahm. Alsdann hat im Jahre 1842 Wurtz eine Abhandlung über die unterphosphorige Säure veröffentlicht, welche zu Discussionen zwischen ihm und H. Rose in Betreff der Constitution der Säure Veranlassung gab.

Zuletzt hat Rammelsberg eine Arbeit über die unterphosphorigsauren Salze unternommen und namentlich das Verhalten derselben in höherer Temperatur erläutert.

Einer Untersuchung werth schien mir das Verhalten der unterphosphorigen Säure kräftig reducirenden Substanzen gegenüber. Ausserdem suchte ich die Basicität der Säure zu erforschen und den Aethyläther derselben darzustellen.

Es wurden zu diesem Zwecke folgende Versuche aufgestellt:

I. Einwirkung von Jodwasserstoff auf unterphosphorige Säure.

Bekanntlich wirkt Jodwasserstoff durch seinen Wasserstoff auf viele Verbindungen kräftig reducirend, wobei dann Jod aus-

geschieden wird. Um zu erfahren, ob dies Gas auch so auf die unterphosphorige Säure einwirke, leitete ich dasselbe, nachdem es zum völligen Trocknen, durch ein Rohr, gefüllt mit Phosphorsäureanhydrit gestrichen war, über unterphosphorige Säure, welche in einem Destillationskölbchen sich befand. Die Einwirkung war eine ausserordentlich heftige. Obgleich der Jodwasserstoffstrom ein verhältnissmässig nur schwacher war, so erwärmte sich doch das Glasgefäss, in welchem die Säure sich befand, dermassen, dass, um eine Zersetzung der unterphosphorigen Säure für sich durch die Wärme zu verhüten, sofort mit kaltem Wasser gekühlt werden musste.

Bei der Einwirkung entstand ein dicker weisser Rauch, welcher in Gestalt farbloser Krystalle sich ansetzte.

Die farblosen Krystalle erwiesen sich als Jodphosphonium, denn mit Wasser übergossen, entwickelten sie unter Zersetzung Phosphorwasserstoff, während das stark saure Wasser Jodwasserstoff enthielt.

Der dickflüssige von Jodwasserstoff nicht weiter veränderte Inhalt des Kölbchens, der durch etwas ausgeschiedenen Phosphor gelblich gefärbt war, wurde in Wasser gelöst und mit Bleicarbonat behandelt. Da noch Jodwasserstoffsäure zugegen war, so entstand auch etwas Jodblei; den bei Weitem grössten Theil des durch Neutralisation entstandenen Niederschlags indess bildete ein weisses Pulver, dessen Analyse ergab, dass es phosphorigsaures Blei war. Die unterphosphorige Säure war also durch Jodwasserstoff in Phosphorwasserstoff und phosphorige Säure zersetzt worden, von dem ersteres zu Jodphosphonium wurde. Die Umsetzung der beiden Substanzen war in verhältnissmässig kurzer Zeit eine vollständige, denn es wurde keine Spur des löslichen Bleisalzes der unterphosphorigen Säure wieder erhalten. Sie verläuft nach der Gleichung:

$$3PO^2H^3 + JH = 2PO^3H^3 + PH^4J.$$

Chlorwasserstoffsäure übt selbst bei 100° auf unterphosphorige Säure keine Wirkung aus, obwohl ein Theil der ersteren unter geringer Erwärmung und Grünfärbung von letzterer absorbirt wird, denn man kann durch Darstellung des Bleisalzes wieder so viel unterphosphorige Säure erhalten, als angewandt worden war.

II. Einwirkung von Schwefligsäureanhydrit auf unterphosphorige Säure.

Einige Gramm unterphosphorige Säure wurden in ein Destillationsgefäss gebracht, und darüber alsdann ein schwacher Strom von Schwefligsäureanhydrit geleitet. Derselbe war vorher durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet worden. Sobald dieser Gasstrom mit der Säure in Berührung kam, begann eine Einwirkung unter Erwärmung des Gefässes. Dabei wurde Schwefel ausgeschieden und es trat der Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Es wurde nun so lange fortgefahren, als noch Schwefelwasserstoff entwich. Nachdem dieses nicht mehr der Fall war, wurde unterbrochen und durch einen Kohlensäurestrom sämmtlicher Schwefligsäureanhydrit ausgetrieben. Alsdann wurde mit Wasser versetzt, der ausgeschiedene Schwefel von der übrigen Flüssigkeit getrennt und diese mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Der weisse Niederschlag, welcher dadurch entstanden war, wurde nach wiederholtem Abwaschen durch Wasser, welches kein lösliches unterphosphorigsaures Salz enthielt, mit Säure zersetzt und der Baryt durch Schwefelsäure gefällt. Die vom unlöslichen schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wirkte sehr stark reducirend und gab mit Ammoniummolybdat einen gelben Niederschlag, enthielt also Phosphorsäure und phosphorige Säure, die letztere in bei weitem grösserer Menge, als die erstere.

Es wird also die unterphosphorige Säure durch Schwefligsäureanhydrit unter Schwefelabscheidung zu phosphoriger Säure oxydirt, nach der Gleichung:

$$2PO^2H^3 + SO^2 = 2PO^3H^3 + S.$$

Der mit auftretende Schwefelwasserstoff verdankt seine Entstehung der Einwirkung des ausgeschiedenen Schwefels auf noch unzersetzte unterphosphorige Säure, wie ich weiter unten zeigen werde, und die mitentstandene Phosphorsäure der weiteren Einwirkung von Schwefligsäureanhydrit auf phosphorige Säure, was folgender Versuch zeigt.

Ganz auf dieselbe Weise wie beim vorigen Versuche liess ich Schwefligsäureanhydrit auf ca. 1 Gramm reine krystallisirte phosphorige Säure einwirken. Bei gewöhnlicher Temperatur war durchaus keine Reaction zu bemerken. Deshalb

wurde das Gefäss, in dem sich die phosphorige Säure befand, im Wasserbad allmählich einer höhern Temperatur ausgesetzt. Bei 74°C, also dem Schmelzpunkte der phosphorigen Säure, begann aber dieselbe unter Abscheidung von Schwefel. Freilich verläuft die Einwirkung nur äusserst langsam, zum Unterschied von der bei der unterphosphorigen Säure, indess findet sie statt und erklärt das Auftreten der Phosphorsäure im vorigen Versuche.

Wie bereits mitgetheilt, bildete sich bei der Einwirkung von Schwefligsäureanhydrit auf unterphosphorige Säure reichlich Schwefelwasserstoff. Ich konnte mir seine Entstehung nur durch die Einwirkung des bei jenem Vorgange entstehenden Schwefels auf die vorhandene unterphosphorige Säure erklären. Der desshalb angestellte Versuch bestätigte diese Ansicht. Zu 3 Gramm unterphosphoriger Säure, welche sich in einem Destillationsgefäss befanden, brachte ich ungefähr 2 Gramm völlig reine und trockene Schwefelblumen. Das Destillationsgefäss wurde mit einem umgekehrten Kühler in Verbindung gebracht und dieser durch Quecksilber abgeschlossen. Bei gewöhnlicher Temperatur war durchaus keine Einwirkung zu bemerken. Es wurde deshalb im Wasserbade erhitzt. Erst bei einer Temperatur von 100°C. begann dieselbe und zwar ziemlich heftig. Dabei entwickelte sich sehr reichlich Schwefelwasserstoff, während der angewandte Schwefel sich in eine röthlich-gelbe Masse verwandelte. Nachdem kein Schwefelwasserstoff mehr entwich, wurde erkalten gelassen. Ausser dem röthlich-gelben Produkte war noch eine dickölige zähe Substanz vorhanden. Dieselbe wurde von dem ersteren durch Abgiessen getrennt, mit Wasser verdünnt und alsdann mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Sie gab ein weisses krystallinisches Salz, welches sich als phosphorsaurer Baryt erwies. Im Filtrat davon war ausserdem noch eine Spur unterphosphorigsaures Salz vorhanden.

Die bei der Einwirkung entstandene röthlich-gelbe Substanz wurde vom anhaftenden Oel durch wiederholtes rasches Auswaschen mit kaltem Wasser und Abpressen befreit. Beim Kochen damit entwickelte sie Schwefelwasserstoff, während das Wasser saure Reaction annahm und nun Phosphorsäure enthielt, ein Zeichen also, dass die röthlich-gelbe Masse ausser Schwefel ein Phosphorsulfid, jedenfalls das Pentasulfid enthielt und die Umsetzung nach folgender Gleichung verlaufen sein wird:

$$6PO^2H^3 + 8S = 3SH^2 + 4PO^3H^3 + P^2S^5.$$

Da die unterphosphorige Säure sich in der Wärme leicht in phosphorige Säure und Phosphorwasserstoff zersetzt, und diese Zersetzung nach Geuther[1]) schon bei 100° beginnt und zwischen 110° und 115° vollständig ist[2]), so konnte der bei dem Versuch entstandene Schwefelwasserstoff durch die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf den Schwefel erzeugt worden sein, deshalb wurde die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Schwefel durch einen Versuch festgestellt. Der Phosphorwasserstoff wurde durch Digeriren von Phosphor mit Barytwasser entwickelt, gewaschen und alsdann über Schwefelblumen geleitet, die sich in einem Destillationsgefäss befanden. Vor dem Beginn der Gasentwickelung wurde der ganze Apparat mit Wasserstoffgas gefüllt. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte durchaus keine Einwirkung. Erst nachdem im Wasserbade bis 100° C. erhitzt worden war, begann dieselbe, indem reichlich Schwefelwasserstoff entwich. Nach Beendigung derselben wurde erkalten gelassen und der Schwefel mit kaltem Wasser vollkommen ausgewaschen. Als er darauf mit Wasser gekocht wurde, trat wiederum Schwefelwasserstoff auf, während in der Flüssigkeit Phosphorsäure enthalten war. Da Beides nur von durch Kochen mit Wasser zersetztem Phosphorsulfid herrühren kann, so wirkt also Schwefel auf Phosphorwasserstoff zersetzend ein nach der Gleichung:

$$2PH^3 + 8S = 3SH^2 + P^2S^5.$$

Dass reines Wasserstoffgas bei 100° auf Schwefel keine Einwirkung äussert, was bei höherer Temperatur bekanntlich der Fall ist, wurde durch einen besonderen Versuch constatirt.

III. Einwirkung von Wasserstoff im status nascens auf die unterphosphorige Säure.

Eine Partie unterphosphorige Säure wurde in verdünntem Zustande in einem Proberöhrchen mit Zinn zusammengebracht

[1]) Jenaische Zeitschrift, Bd. VII, p. 389 und Journal f. pract. Chemie, Bd. VIII, p. 370.

[2]) Neuerdings hat J. Thomsen Ber. d. chem. Gesellsch., Berlin, Bd. VII. p. 994) angegeben, dass die unterphosphorige Säure, wenn sie in einer Platinschale allmählich auf 110° und dann etwa 10 Minuten auf 130° erhitzt wird,

und alsdann Salzsäure zugefügt, um eine Wasserstoffentwickelung zu erzeugen. Bei gewöhnlicher Temperatur sowohl als auch beim Erwärmen war durchaus keine Veränderung der Substanz bemerkbar. Nachdem die Säure längere Zeit mit der Wasserstoffentwickelung in Berührung gewesen war, wurde dieselbe von dem zurückgebliebenen Zinn getrennt und das in Lösung übergegangene durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach dem Filtriren wurde der überschüssige Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit durch Kochen verjagt und diese hierauf mit kohlensaurem Blei neutralisirt, um die vorhandene Säure in das Bleisalz überzuführen. Von dem gebildeten Chlorblei wurde die Flüssigkeit durch Filtration getrennt und auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Das so erhaltene unterphosphorigsaure Blei entsprach seiner Menge nach der angewandten Säure, es hatte also eine Veränderung der unterphosphorigen Säure in saurer Flüssigkeit durch Wasserstoff im Entstehungszustande nicht stattgefunden.

Ich versuchte, ob aus alkalischer Flüssigkeit sich entwickelnder Wasserstoff auf die unterphosphorige Säure einwirke, indem ich Natriumamalgam mit der wässrigen Lösung des Natriumsalzes der unterphosphorigen Säure zusammenbrachte.

5 Gr. Natriumhypophosphit wurden in ca. 30 Gr. Wasser gelöst und hierzu Natriumamalgam gegeben. Die Wasserstoffentwickelung ging auf die gewöhnliche Weise vor sich, ohne dass eine Einwirkung auf die Substanz wahrzunehmen gewesen wäre Der Geruch nach Phosphorwasserstoff trat nicht auf, ebensowenig beim Erwärmen. Nach dem Verbrauch einer grösseren Menge des Amalgams wurde die Lösung mit Kohlensäure gesättigt und hierauf auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht. Die rückständige Salzmasse wurde wiederholt mit heissem Alkohol ausgelaugt, filtrirt und so nach dem Abdestilliren des letzteren wieder 5 Gr. Natriumhypophosphit gewonnen, soviel als angewandt worden war. Also auch der in einer alkalischen Flüssigkeit sich entwickelnde Wasserstoff wirkt nicht reducirend auf die unterphosphorige Säure ein.

Dasselbe negative Resultat wurde erhalten, als während der

---

dieselbe beim Abkühlen des Gefässes unter 0° in „grossen Blättern" krystallisiren soll. Dass diese Krystalle natürlich keine unterphosphorige Säure, sondern durch Zersetzung beim Erhitzen über 110° entstandene phosphorige Säure waren, versteht sich nach den obigen Angaben von selbst.

Einwirkung des Natriumamalgams die Flüssigkeit durch wiederholtes Zufügen von verdünnter Schwefelsäure angesäuert worden war.

IV. Ueber die Basicität der unterphosphorigen Säure.

Bisher hat man in der unterphosphorigen Säure nur 1 Mgt. Wasserstoff durch Metalle ersetzen können und deshalb dieselbe als eine einbasische Säure bezeichnet. Die zweite Hydroxylgruppe, welche in ihr enthalten ist, wenn man sie vom trivalenten Phosphor ableitet, hat diese Ersetzung bis jetzt nicht gestattet. Dies ist bekanntlich der Grund, weshalb einzelne Chemiker die Existenz dieser zweiten Hydroxylgruppe in der unterphosphorigen Säure negiren und sie als einen Abkömmling des pentavalenten Phosphors betrachten:

$$PH^3O^2 = \overset{\text{III}}{P}\begin{matrix} H \\ OH \\ OH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \overset{\text{V}}{P}\begin{matrix} H \\ H \\ O \\ OH \end{matrix}$$

Bei seinen Versuchen „Ueber die Einwirkungen der Phosphorchloride auf die Phosphorsäuren“ [1]) hat Geuther vor längerer Zeit bereits Gründe angeführt, welche ihn nöthigen, den Phosphor in der unterphosphorigen Säure als dreiwerthig anzunehmen.

Ist fünfwerthiger Phosphor in der Säure enthalten, dann kann dieselbe nur neutrale Salze von den Formeln:

$$(PH^2O^2)\overset{\text{I}}{M};\ (PH^2O^2)^2\overset{\text{II}}{M} \text{ etc.}$$

oder basische Salze von der Formel: $(PH^2O^2)\overset{\text{II}}{M}(OH)$ etc. bilden, ist aber dreiwerthiger Phosphor in ihr enthalten, dann können auch Salze von ihr existiren von der Formel:

$(PHO^2)\overset{\text{I}}{M}{}^2$; $(PHO^2)\overset{\text{II}}{M}$ etc. und basische Salze von der Formel:

$$(PHO^2)^2\overset{\text{II}}{M}(\overset{\text{II}}{M}[OH])^2 = \begin{matrix} P\begin{matrix} H \\ O \\ O \end{matrix}\overset{\text{II}}{M}OH \\ P\begin{matrix} H \\ O \\ O \end{matrix}\overset{\text{II}}{M}OH \end{matrix}\Bigg\}\overset{\text{II}}{M}$$

---

[1]) Jenaische Zeitschrift für Med u. Nat., Bd. V, p. 387.

Ich versuchte nun ein solches darzustellen und wählte dazu das Bleisalz, weil besonders das Blei die Fähigkeit besitzt, derartige Salze zu bilden.

Unter der Voraussetzung, dass Bleihypophosphit mit Bleihydroxyd nach folgender Gleichung sich umsetzen würde:

$$3(PO^2H^2)^2Pb + Pb^3O^4H^2 = 6PO^2HPb + 4OH^2,$$

brachte ich 10 Gramm unterphosphorigsaures Blei in einen geräumigen Kolben und löste dasselbe in viel Wasser, welches vorher durch anhaltendes Kochen völlig von Kohlensäure befreit worden war. Hierzu fügte ich dann 6,8 Gr. reines, fein geriebenes Bleihydroxyd ($Pb^3O^4H^2$). Um alle Kohlensäure abzuhalten, brachte ich den Kolben mit einem umgekehrten Kühler in Verbindung, dessen oberes Ende mit einem rechtwinklig gebogenen und nach unten gerichteten längeren Rohr versehen war, und erhitzte alsdann die Flüssigkeit bis zum Sieden, während zweier Tage lang fast ohne Unterbrechung.

Nach einigem Kochen schon setzte sich am Kolben ein gelblichgraues krystallinisches Pulver ab, dasselbe wurde nach den Erkalten des Kolbens von der Mutterlauge getrennt, mit ausgekochtem Wasser vollkommen ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Mutterlauge wurde darauf zur Trockne eingedampft und dadurch 5 Gramm von dem angewandten unterphosphorigsaurem Blei unverändert zurückerhalten. Die fehlenden 5 Gramm waren mithin in Verbindung gegangen.

Das erhaltene krystallinische Pulver zeigte sich unter dem Mikroskop vollkommen homogen aus durchsichtigen nadelförmigen Krystallen bestehend. Es wurde bei 100° C getrocknet, wobei es nichts an Gewicht verlor. Hierauf wurde es in Salpetersäure gelöst und das Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, nach dem Filtriren wurde der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt und die unterphosphorige Säure nach [1]) Geuther's Angabe mit Königswasser zu Phosphorsäure oxydirt. Dieselbe wurde alsdann als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Die Analyse ergab:

78,5% Blei und
7,9% Phosphor.

Das Salz: PO^2HPb verlangt 76,4% Blei und 11,4% Phosphor, das Salz: $(PO^2H)^2Pb(Pb[OH])^2$ dagegen: 79,3% Blei und 7,9%

[1]) Jenaische Zeitschrift, Bd. V, p. 386.

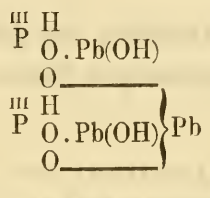
Phosphor. Das analysirte Salz hat also diese letztere Zusammensetzung.[1]) Es geht dies auch daraus hervor, dass bei seiner Bildung, nicht, wie oben angeführt, auf 1 Mgt. $Pb^3O^4H^2$ verbraucht wurden 3 Mgt. $(PO^2H^2)^2Pb$, sondern nur die Hälfte, der Hergang also nach der Gleichung verlief:

$$3[(PO^2H^2)^2Pb] + 2Pb^3O^4H^2 = 3[(PO^2H)^2PbPb^2(OH)^2] + 2OH^2.$$

Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel:

$$P^2O^6H^4Pb^3 = (PO^2H)^2Pb(Pb[OH])^2 = (PO^2H^2)^2Pb + 2\,PbO$$

und seine Constitution ist:



Das Salz kann bis zu 210° C erhitzt werden, ohne irgend etwas an Gewicht zu verlieren, bei 150° C fängt es aber dabei an, sich grau zu färben und bei 180° C ist es vollkommen schwarz. Diese Farbenveränderung hängt jedenfalls mit der Bildung von Bleisuboxyd zusammen und verläuft wohl unter gleichzeitigem Entstehen von neutralem Bleihypophosphit und saurem Bleiphosphit nach der Gleichung:

$$2\,P^2O^6H^4Pb^3 = 2\,Pb^2O + (PO^2H^2)^2Pb + (PO^3H^2)^2Pb.$$

Die Existenz dieses basischen Bleisalzes erklärt nun vollkommen die Constitution der unterphosphorigen Säure. Es kann der Phosphor derselben nicht fünfwerthig sein, sondern er ist dreiwerthig. Sie ist demnach ganz analog wie die phosphorige Säure

---

[1]) Die Analyse des Salzes von einer zweiten Darstellung ergab: 77,1 Proc. Blei und 7,7 Proc. Phosphor. Das Blei war hier sogleich mittelst Schwefelsäure ausgefällt worden. Wenn diese Zahlen etwas mehr als die obigen von den Werthen, welche die Formel verlangt, abweichen, so hat das vielleicht in einem geringen Wassergehalt, den die Krystalle enthalten, seinen Grund, die gefundenen Mengen von Phosphor und Blei stehen aber auch hier, wie beim ersteren Salz im Mischungsgewichtsverhältniss = 2 : 3, denn

$$\frac{78,5}{207} = 0,380 = 3 \qquad \frac{77,1}{207} = 0,372 = 3$$

und

$$\frac{7,9}{31} = 0,255 = 2 \qquad \frac{7,7}{31} = 0,248 = 2$$

Geuther.

constituirt und unterscheidet sich von jener nur dadurch, dass ihr dreiwerthiger Phosphor nur zwei Hydroxylgruppen und ein freies Wasserstoffatom bindet, während der der phosphorigen Säure seine drei Affinitäten zu drei Hydroxylgruppen äussert. Ihre Constitution ist demnach:

$$\overset{III}{P}\left\{\begin{array}{l} H \\ OH \\ OH \end{array}\right.$$

V. Versuche zur Darstellung des Aethers der unterphosphorigen Säure.

1. Einwirkung von Jodäthyl auf unterphosphorigsauren Baryt.

Das bei diesem Versuche angewandte Baryumsalz war auf die gewöhnliche Weise durch Kochen von Barytwasser mit Phosphor dargestellt worden. Da es mir gelang, ausgezeichnet schöne Krystalle von 20 Mm. Länge und 3 Mm. Dicke zu erhalten, so führte ich eine Krystallwasserbestimmung mit denselben aus. Nach Rammelsberg's neuster Arbeit[1]) krystallisirt der unterphosphorigsaure Baryt mit 1 Molekül Wasser. Auch theilt er mit, dass derselbe vollständig und ohne Zersetzung sein Wasser zwischen 100 und 200° C verliere. Das von mir dargestellte Baryumsalz enthielt ebenfalls auf 2 Mischungsgewichte Salz ($\overset{I}{(Ba)}$) 1 Mischungsgewicht Krystallwasser, denn beim Erhitzen bis 125° C verlor dasselbe 5,9%. Von dieser Temperatur ab kann es bis 165° C erhitzt werden, ohne weitere Gewichtsabnahme, wird dasselbe aber höher erhitzt, so fängt es an, Phosphorwasserstoff zu entwickeln, sich also zu zersetzen. Die Formel $2PO^2H^2\overset{I}{Ba} + OH^2$ verlangt 6,3% Wasser. Da nun aber ohne Zersetzung des Salzes überhaupt nur 5,9% Krystallwasser können vertrieben werden, so ist die Entfernung sämmtlichen Krystallwassers ohne theilweise Zersetzung nicht möglich. —

---

[1]) Berichte d. d. chem. G. in Berlin, 5. Jahrgang, p. 492.

In der Voraussetzung, dass Jodäthyl auf unterphosphorigsauren Baryt nach der Formel:

$$PO^2H^2Ba + C^2H^5J = PO^2H^2 . C^2H^5 + BaJ$$

einwirke, brachte ich beide Substanzen in diesem Verhältniss zusammen. Auf 15 Gramm bei 100° C getrocknetes Baryumhypophosphit berechneten sich ungefähr 19 Gr. Jodäthyl. Letzteres wurde bei den folgenden Versuchen stets im Ueberschuss angewendet. Beide Körper wurden in eine Röhre von starkem böhmischen Glas eingeschlossen und, da bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung erfolgte, im Luftbade auf 100° erhitzt. Da keine sichtbare Veränderung der Substanz wahrzunehmen war, so wurde dieselbe nach und nach einer Temperatur von 190° C ausgesetzt. Bei 200° C explodirte die Röhre, wobei ein sehr starker Geruch nach Phosphorwasserstoff verbreitet wurde. Der Versuch wurde wiederholt; dieses Mal die Substanz aber nur bis 190° C erhitzt, um eine abermalige Explosion zu vermeiden. Es wurden angewandt 12 Gramm Baryumhypophosphit und 15 Gramm Jodäthyl. Nach mehr als 6stündigem Erhitzen auf 190° C wurde die Röhre geöffnet und die Flüssigkeit von dem festen Salze im Wasserbade abdestillirt. Dieselbe siedete bei 72° C, ging hier constant über und ergab eine Gewichtsmenge von 15 Gramm. Sie bestand aus reinem Jodäthyl. Die Analyse des Salzes ergab, dass dasselbe fast reiner unterphosphorigsaurer Baryt war. Man kann, vom Baryumsalz der unterphosphorigen Säure ausgehend, auf diese Weise also zum Unterphosphorigsäure-Aethyläther nicht gelangen, da bei 190° Jodäthyl und unterphosphorigsaurer Baryt nicht auf einander einwirken. Die beim Erhizen auf 200° C erfolgte Explosion war jedenfalls die Folge der Zersetzung des unterphosphorigsauren Barytes für sich, denn dieselbe beginnt bekanntlich bei dieser Temperatur, wobei ein Gemenge von Pyro- und Metaphosphat und Phosphorwasserstoff entsteht.

2. Einwirkung von Jodäthyl auf unterphosphorigsaures Blei.

Das angewandte Bleisalz stellte ich mir aus dem unterphosphorigsauren Baryt dar, indem ich denselben in Wasser löste, durch einen kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure den Baryt ausfällte, und nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts

das Filtrat mit kohlensaurem Blei in der Hitze behandelte. Die Lösung wurde alsdann zur Krystallisation eingedampft. Das auf diese Weise erhaltene Salz war vollkommen rein. — Nach der Formel:

$$(PO^2H^2)^2Pb + 2\,C^2H^5J = 2\,PO^2H^2 . C^2H^5 + PbJ^2$$

wurden nun beide Substanzen zusammengebracht. 10 Gramm fein geriebenes Bleihypophosphit und 10 Gramm Jodäthyl wurden in eine Röhre von starkem böhmischen Glas eingeschlossen und im Oelbade einer allmählich steigenden Temperatur ausgesetzt. Erst bei 130° C begann eine schwache Einwirkung, indem das früher vollkommen weisse Salz anfing, eine gelbliche Farbe anzunehmen. Eine vollständige Einwirkung ging indess erst bei einer Temperatur von 170° C vor sich. Ausser gelbem Jodblei hatte sich eine weisse Masse in ziemlich gut ausgebildeten Krystallen ausgeschieden. Die Flüssigkeit war bis auf einen sehr geringen Theil verschwunden.

Beim Oeffnen der Röhre war ein starker Druck bemerkbar; es entwich dabei ein brennbares, indess nicht sich selbst entzündendes Gas vom Geruch des Phosphorwasserstoffs.

Der Inhalt der Röhre wurde wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen und dieser im Wasserbade abdestillirt. Dabei blieb eine zähe, dickölige Flüssigkeit zurük, welche beim Erhitzen im Destillationsgefäss stark aufschäumte und unter Entwicklung eines brennbaren Gases sich zersetzte. Die geringe Menge, welche entstanden war, reichte zu einer Analyse nicht aus.

Da nun beim Oeffnen der Röhre sehr viel Phosphorwasserstoff entwich, das unterphosphorigsaure Blei aber bei einer Temperatur von 170° C., bis zu welcher die Röhre erhitzt worden war, noch keinen solchen entwickelt, so kann derselbe nur das Zersetzungsproduct einer gebildeten Verbindung, wahrscheinlich des unterphosphorigsäure Aethyläther gewesen sein, indem derselbe bei 170° in Phosphorwasserstoff, Monaethyl- und Diaethylphosphorige Säure zerfallen ist nach der Gleichung:

$$3\begin{matrix} H \\ POH \\ OC^2H^5 \end{matrix} = PH^3 + \begin{matrix} OH \\ POH \\ OC^2H^5 \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ POC^2H^5 \\ OC^2H^5. \end{matrix}$$

Auch auf diese Weise kann also der Unterphosphorigsäure-Aethyläther nicht erhalten werden.

3. Einwirkung von Schwefeläthyl auf unterphosphorigsaures Blei.

In der Voraussetzung, dass Bleihypophosphit und Schwefeläthyl bei der bekannten grossen Affinität des Schwefels zum Blei sich nach der Gleichung:

$$(PO^2H^2)^2Pb + (C^2H^5)^2S = 2PO^2H^2C^2H^5 + PbS$$

leichter umsetzen würden, brachte ich zu 8 Gramm unterphosphorigsaurem Blei 2,2 Gramm Schwefeläthyl und schloss dieselben ebenso wie bei den vorigen Versuchen in eine Glasröhre ein, die im Oelbade erhitzt wurde. Bei einer Temperatur von 150° schien eine Einwirkung zu beginnen, indem die Substanz anfing, eine etwas graue Farbe anzunehmen. Nachdem die Röhre mehrere Stunden bei dieser Temperatur erhalten worden war, wurde sie nach dem Erkalten geöffnet. Dabei entwich Phosphorwasserstoff. Die in der Röhre befindliche Flüssigkeit wurde abdestillirt. Sie siedete bei 91° und ergab eine Gewichtsmenge von 2,2 Gr. Es wurde mithin das ganze angewandte Schwefeläthyl unverändert zuzück erhalten, ein Beweis, dass eine wesentliche Einwirkung bei dieser Temperatur nicht stattgefunden hatte. Der beim Oeffnen des Rohres entweichende Phosphorwasserstoff rührte wohl von etwas zersetztem unterphosphorigsauren Blei her, denn die Untersuchung des festen Rückstandes ergab, dass derselbe allerdings zum grössten Theil aus unterphosphorigsaurem Salz bestand, indess war ein kleiner Theil doch in phosphorigsaures Salz verwandelt worden.

4. Einwirkung von Jodäthyl auf unterphosphorigsaures Natron.

Indem ich voraussetzte, beide Substanzen würden nach der Formel:

$$PO^2H^2Na + C^2H^5J = PO^2H^2C^2H^5 + NaJ.$$

auf einander einwirken, brachte ich dieselben in dem hierzu nöthigen Verhältniss zusammen. Das Natriumsalz wurde bei

100° C. getrocknet, fein gerieben und ganz ähnlich wie bei den früheren Versuchen mit Jodäthyl in eine Röhre von böhmischem Glas eingeschlossen. Es wurden angewandt 4 Gramm Salz und 8 Gramm Jodäthyl. Bei 150° C. zeigte sich noch nicht die geringste Einwirkung. Bei 160° C. explodirte die Röhre. Es wurde deshalb eine neue Röhre gefüllt und längere Zeit bei einer Temperatur von nahezu 160° C. erhalten. Nach dem Erkalten wurde sie geöffnet und ihr Inhalt untersucht. Beim Oeffnen des Rohres entwich Phosphorwasserstoff. Die Flüssigkeit wurde im Wasserbade abdestillirt. Sie siedete bei 72° C. und ergab eine Gewichtsmenge von nahezu 8 Gramm, soviel also als angewandt worden war. Das Salz war zum grossen Theil auch unverändert geblieben; nur ein kleiner Theil war unter Zersetzung in phosphorigsaures Salz übergegangen, wovon der beim Oeffnen des Rohres in geringer Menge entweichende Phosphorwasserstoff herrührte. Es war mithin auch nicht gelungen, vom Natriumsalz ausgehend, zum Aethyläther der unterphosphorigen Säure zu gelangen.

5. Einwirkung eines Gemisches von Alkohol und Schwefelsäure auf unterphosphorigsaures Natron.

10 Theile unterphosphorigsaures Natron wurden in ein Gemisch von 15 Theile Schwefelsäure und 6 Theile Alkohol eingetragen. Es geschah dieses in einer mit einem Kühler verbundenen Retorte. Nun wurde gelinde erwärmt und die Flüssigkeit abdestillirt. Nachdem diese abdestillirt war, begann plötzlich unter weissgelblicher Trübung des vorher klaren Retorteninhaltes eine so heftige Gasentwickelung, dass in Folge derselben die Retorte explodirte. Das sich so plötzlich entwickelnde Gas war schweflige Säure, durch reducirende Wirkung der unterphosphorigen Säure auf Schwefelsäure entstanden, wie der Geruch wahrnehmen liess. Der vor der Explosion übergegangene Alkohol trübte sich auf Zusatz von Wasser und schied etwas ölige Substanz aus. Dieselbe war indess in so geringer Menge nur vorhanden, dass sie nicht weiter untersucht werden konnte.

Interessant schien mir ferner das Verhalten des Zweifach-Jodphosphors zu Natriumalkoholat. Da meines Wissens

dieser Versuch noch nicht ausgeführt worden ist, so wurde er von mir angestellt. Der Zweifach-Jodphosphor verhält sich meist wie ein Gemenge von Phosphor und Phosphortrijodid. Deshalb wurde zunächst das Verhalten des Phosphors zu Natriumalkolat untersucht.

6. Einwirkung von Phosphor auf Natriumalkoholat.

Mit Hülfe von käuflichem absoluten Alkohol frisch bereitetes Natriumalkoholat wurde mit einigen Stückchen Phosphor in einem Kölbchen, welches mit einem durch Quecksilber abgeschlossenen Kühler verbunden war, zusammengebracht. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkten beide Substanzen nicht auf einander ein. Bei gelinder Erwärmung begann aber sofort eine lebhafte Entwicklung von Gas, welches einen an Phosphorwasserstoff erinnernden, aber nicht so knoblauchartigen, sondern mehr aetherischen reineren Geruch besass.

Die Substanz wurde nun so lange mässig erwärmt, als die Gasentwickelung andauerte, erkalten gelassen und darauf mit Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit, und vorzüglich beim Erwärmen begann nun abermals eine lebhafte Entwickelung desselben Gases. Da dasselbe Aethylphosphine enhalten konnte, so wurde es bei einem neuen Versuch durch concentrirte Salzsäure geleitet. Weder Platinichlorid noch Jodsäure zeigten indess das Vorhandensein dieser Körper an. Da das Gas ausserdem leicht entzündlich war und sich schon entzündete, wenn es mit rauchender Salpetersäure in Berührung kam und dabei mit weisser Flamme verbrannte, so war es wohl wahrscheinlich, dasselbe sei nur Phosphorwasserstoff, dessen Geruch durch eine Beimengung, vielleicht von Alkoholgas modificirt worden sei. Der Versuch hat dies wirklich bestätigt, denn, um mich zu überzeugen, ob wirklich Phosphorwasserstoff von Alkohol in solcher Menge absorbirt werde, dass es nach Zusatz von Wasser, vorzüglich beim gelinden Erwärmen perlend daraus entweiche und den eigenthümlich ätherischen Geruch annehme, leitete ich solches, aus Natronlauge und Phosphor bereitet und durch Wasser gewaschen, in einem mit Wasserstoffgas gefüllten Apparate über 1 Stunde lang in absol. Alkohol. Als derselbe darauf mit Wasser in gleicher Weise wie früher behandelt wurde, trat die gleiche Erscheinung ein. Das Gas entwich in Bläschen und hatte den mehr ätherischen reineren Geruch angenommen. Ob dieser letztere wirklich durch eine geringe Bei-

mengung von Alkoholdampf so modificirt wird, oder ob vielleicht der knoblauchartige Geruch des gewöhnlichen Gases einer geringen Beimengung von Phosphordihydrür zuzuschreiben ist, welches in Alkohol verbleibt, wage ich nicht zu entscheiden.

Die nach der Einwirkung verbleibende Flüssigkeit wurde im Wasserbade vom Alkohol befreit, der zwischen 78 und 80° überdestillirte, der Rückstand mit Wasser versetzt und die Lösung von dem zurückbleibenden fein vertheilten rothen Phosphor abfiltrirt. Alsdann wurde sie mit Schwefelsäure schwach angesäuert, vom ausgeschiedenen schwefelsauren Natron durch Filtration getrennt, das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und die feste Masse wiederholt mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand mit Baryumcarbonat neutralisirt und zur Krystallisation gebracht. Das auskrystallisirende Salz war reiner unterphosphorigsaurer Baryt. Die Einwirkung war also trotz des viel vorhandenen Alkohols doch so verlaufen, wie wenn nur Natriumhydroxyd angewandt gewesen wäre, die Aethylgruppe war also nicht mit in Wechselwirkung getreten.

7. Einwirkung von Zweifach-Jodphosphor auf Natriumalkoholat.

Die beiden Körper wurden in der Weise auf einander einwirken gelassen, dass zu 40 Gramm Natriumalkoholat, welches in einer grösseren, mit umgekehrten Kühler verbundenen Retorte sich befand, frisch dargestellter Zweifach-Jodphosphor gebracht wurde. Dieser befand sich in einem Kochfläschchen, dessen Hals mit dem Tubulus der Retorte durch Gummischlauch verbunden war.

Die Einwirkung ist so lebhaft und findet statt unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas und Auftreten eines dicken weissen Rauches. Der Jodphosphor wurde deshalb ganz vorsichtig und in kleinen Portionen zugegeben. Angewandt wurden davon 25 Gramm.

Nach Beendigung der Einwirkung wurde im Wasserbade abdestillirt. Es ging sehr viel Alkohol über. Beim Versetzen desselben mit Wasser trübte er sich unter Ausscheidung eines schweren Oeles. Dasselbe wurde von der darüber stehenden Flüssigkeit

getrennt und entwässert. Es siedete bei 72°C und hatte die Eigenschaften des Jodäthyls.

Nachdem alles aus dem Wasserbade Uebergehende abdestillirt worden war, wurde die zurückgebliebene rothe Substanz, die mit Flüssigkeit durchtränkt erschien, wiederholt mit absolutem Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine dickölige Flüssigkeit zurück, welche noch eine Spur Jodäthyl enthielt, zum grossen Theil aber erst bei 191°C siedete, also den Siedepunkt des Phosphorigsäure-Aethyläthers besass. Auch der Geruch und die sonstigen Eigenschaften der Substanz stimmten mit dieser Verbindung überein. Während dieser Aether überdestillirte, schied sich etwas weisses Salz aus, von dem die Untersuchung ergab, dass es Natriumphosphit war, jedenfalls durch die Zersetzung von im Aether mitgelöstem äthylphosphorigsaurem Salz entstanden. Die Flüssigkeit war mithin der Hauptmenge nach Phosphorigsäure-Aethyläther.

Der nach dem Ausziehen mit Aether zurückgebliebene Rückstand wurde nun mehrfach mit absolutem Alkohol ausgezogen. Aus dem alkoholischen Auszuge schied sich nach dem Abdestilliren des Alkohols eine grosse Menge weisses Salz aus. Dasselbe begann nach kurzer Zeit eine gelbliche Farbe anzunehmen, es war fast reines Natriumjodid.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde schliesslich noch wiederholt mit Wasser ausgekocht. Nachdem vom unlöslichen Rückstande abfiltrirt und die Lösung zur Trockne eingedampft worden war, blieb eine weisse Salzmasse zurück, die ein Gemenge von Jod-Natrium, phosphorsaurem und unterphosphorigsaurem Natrium darstellte.

Der nun schliesslich zurückgebliebene, in Aether, Alkohol und Wasser unlösliche Rückstand wurde so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, als er noch sauer reagirte. Er wurde alsdann unter der Luftpumpe völlig getrocknet und auf seinen Phosphorgehalt untersucht. Der Phosphor wurde als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia bestimmt. Die Analyse ergab 94,3% davon. Er bestand demnach der Hauptsache nach aus amorphem Phosphor.

Bei der Einwirkung von Zweifach-Jodphosphor auf Natriumalkoholat waren also entstanden: Phosphor, Jodäthyl, Phosphorigsäure-Aethyäther, Jod-Natrium, phosphorigsaures und unterphos-

phorigsaures Natrium. Davon, dass eine Aethylverbindung der unterphosphorigen Säure entstanden wäre, war keine Andeutung vorhanden.

Die in vorstehender Arbeit beschriebenen Versuche wurden im hiesigen chemischen Universitäts-Laboratorium unter Leitung des Herrn Professor Geuther ausgeführt.

Jena, im August 1874.

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): Ponndorf A. L.

Artikel/Article: Zur Kenntniss der unterphosphorigen Säure. 45-62