III. Ueber einige bei der Umsetzung von Phosphorverbindungen statthabende nähere Vorgänge.

Von

A. Geuther.

Die im Vorhergehenden mitgetheilten Versuche des Herrn Dr. Chambon sind von besonderem Interesse deshalb, weil in ihnen Verbindungen zur Wirkung kommen, welche neben Chlor auch Oxyl-Gruppen (Aethoxyl) enthalten und das Verhalten dieser Verbindungen ein den ihnen entsprechenden Phosphor-Hydroxyl-Chloriden, welche bis jetzt für sich nicht gekannt sind (obwohl ihre Existenz so gut möglich erscheint, wie die des Sulfurylhydroxylchlorids), analoges sein wird. Letzteres aber ist von grosser Wichtigkeit für die Umsetzungsvorgänge, welche bei der Einwirkung von Phosphorchloriden auf Phosphorsäuren statthaben, weil Hydroxylchloride dabei als Reactionszwischenglieder auftreten können.

Zunächst weiss man aus den Versuchen von Wichelhaus,[1]) dass die Beständigkeit der Diäthoxyl-Chlor-Verbindungen des Phosphors eine sehr geringe ist, sowohl das Diäthoxylphosphorigsäurechlorid: $P(OC^2H^5)^2Cl$, als das Diäthoxyl-phosphorsäurechlorid: $PO(OC^2H^5)^2Cl$ lassen sich nicht unzersetzt destilliren. Eine grössere Beständigkeit besitzen dagegen die Monäthoxylchloride. Diese reicht bei ihnen bis 140°, bei 160° schon werden sie allmählig aber ganz zersetzt (vergl. oben S. 102). Das Monäthoxylphosphorigsäurechlorid $P(OC^2H^5)Cl^2$ destillirt bei 117° unverändert, das Monäthoxylphosphorsäurechlorid $PO(OC^2H^5)Cl^2$ dagegen destillirt bei 167° nur „ziemlich constant und unter geringer Zersetzung."

Diese Zersetzung der Monäthoxylphosphorchloride beruht nun, wie die Versuche Chambon's ergeben, darauf, dass sie ihr Aethyl mit Chlor als Chloräthyl verlieren.

Beweise für diese erste Thatsache sind folgende Reactionen (vergl. oben Versuch: 6, 4, 2 u. 7):

---

[1]) Ann. d. Chem. und Pharm. Suppl. Bd. VI, p. 264.

$$15P(OC^2H^5)Cl^2 = 15C^2H^5Cl + 5PCl^3 + P^2O^5 + 4P$$
$$3P(OC^2H^5)Cl^2 + 7P(OH)^3 = 3C^2H^5Cl + 6PO(OH)^3 + 4P + 3HCl$$
$$3P(OC^2H^5)Cl^2 + 7P(OC^2H^5)^3 = 3C^2H^5Cl + 6PO(OC^2H^5)^3 + 4P + 3C^2H^5Cl$$
$$3PO(OC^2H^5)Cl^2 = 3C^2H^5Cl + POCl^3 + P^2O^5$$

Die nach dem Austritt von Chloräthyl verbleibenden Reste: $\overset{III}{P}OCl$ und $\overset{V}{P}O^2Cl$ erleiden nun eine weitere Zersetzung und zwar zerfällt der letztere, welcher das Chlorid der Metaphosphorsäure darstellt, und nicht beständig ist, in Phosphorsäureanhydrid und Phosphoroxychlorid nach der Gleichung:

$$3PO^2Cl = P^2O^5 + POCl^3$$

während der erstere, welcher das Chlorid der noch unbekannten einbasischen phosphorigen Säure darstellt, gleichfalls keinen Bestand hat, sondern sofort in Phosphorsäureanhydrid, Phosphorchlorür und Phosphor zerfällt, nach der Gleichung:

$$15POCl = 3P^2O^5 + 5PCl^3 + 4P$$

und zwar in der Art, dass ein Theil des Phosphors in ihm sich auf Kochen des andern Theils höher oxydirt, wie es die folgenden Gleichungen veranschaulichen:

$$15POCl = 5P^2O^3 + 5PCl^3$$
$$2P^2O^3 + 3P^2O^3 = 3P^2O^5 + 4P$$

Das ist die zweite Thatsache, welche diese Versuche ergeben.

Die Unbeständigkeit der Verbindungen des trivalenten Phosphors im Allgemeinen und seiner Sauerstoffverbindungen im Speziellen, zusammen mit ihrer grossen Neigung, in Verbindungen des pentavalenten Phosphors überzugehen, ist die offenbare Ursache der angeführten Umsetzung, wie sie in der letzten Gleichung Ausdruck gefunden hat. Wenn dem nun so ist, so muss die Reduction von P^2O^3 zu Phosphor auch durch andere kräftig sauerstoffwegnehmende Verbindungen stattfinden können und braucht nicht durch P^2O^3 selbst zu geschehen. Dies wird in der That bewirkt, sowohl durch phosphorige Säure, als durch Phosphorigsäureäther, welche Verbin-

dungen den ganzen Sauerstoffgehalt des Restes POCl wegnehmen, so dass Phosphorchlorür und Phosphor übrig bleibt.

Die Beweise für diese dritte Thatsache sind in folgenden Reactionen enthalten (vergl. oben Versuch 4 u. 2):

1) Phosphoräthoxylchlorid und phosphorige Säure setzen sich um nach der Gleichung:

$$3P(OC^2H^5)Cl^2 + 7P(OH)^3 = 3C^2H^5Cl + 6PO^4H^3 + 4P + 3HCl$$

Diese Gleichung setzt sich aber wieder zusammen aus den folgenden:

$$\begin{array}{lcl}
3P(OC^2H^5)Cl^2 & = & 3POCl + 3C^2H^5Cl \\
3POCl & = & PCl^3 + P^2O^3 \\
PCl^3 + 4P(OH)^3 & = & 3PO^4H^3 + 2P + 3ClH \\
P^2O^3 + 3P(HO)^3 & = & 3PO^4H^3 + 2P \\
\hline
\Sigma\ 3P(OC^2H^5)Cl^2 + 7P(OH)^3 & = & 3C^2H^5Cl + 6PO^4H^3 + 4P + 3HCl
\end{array}$$

2) Phosphoräthoxylchlorid und Phosphorigsäureäther setzen sich um nach der Gleichung:

$$3P(OC^2H^5)Cl^2 + 7P(OC^2H^5)^3 = 3C^2H^5Cl + 6PO(OC^2H^5)^3 + 4P + 3C^2H^5Cl$$

Diese Gleichung setzt sich aber zusammen aus den folgenden:

$$\begin{array}{lcl}
3[P(OC^2H^5)Cl^2 + P(OC^2H^5)^3 & = & 2P(OC^2H^5)^2Cl] \\
6[P(OC^2H^5)^2Cl & = & PO(OC^2H^5) + C^2H^5Cl]\ ^{1)} \\
2[3PO(OC^2H^5) & = & P(OC^2H^5)^3 + P^2O^3] \\
2[P^2O^3 + 3P(OC^2H^5)^3 & = & 3PO(OC^2H^5)^3 + 2P] \\
\hline
\Sigma\, 3P(OC^2H^5)Cl^2 + 7P(OC^2H^5)^3 & = & 6C^2H^5Cl + 6PO(OC^2H^5)^3 + 4P
\end{array}$$

Als vierte Thatsache ergiebt sich schliesslich aus den obigen Versuchen, dass bei der Einwirkung von Aethoxylverbindungen auf Chloride gleichwerthigen Phosphors eine möglichst symmetrische Vertheilung des Chlors und des Aethoxyls stattfindet.

Die Beweise dafür liefern folgende Reactionen (vergl. oben Versuch 1 und 8):

$$P(OC^2H^5)^3 + 2\,PCl^3 = 3\,P(OC^2H^5)Cl^2$$
$$PO(OC^2H^5)^3 + 2\,POCl^3 = 3\,PO(OC^2H^5)Cl^2$$

---

[1]) Wahrscheinliche Zersetzung des Phosphordiäthoxylchlorids bei der Destillation, worüber Versuche noch fehlen.

Da, wo eine solche Vertheilung nicht weiter möglich ist, wie z. B. zwischen $P(OC^2H^5)Cl^2$ und PCl^3, findet auch keine Einwirkung mehr statt (vergl. oben Versuch 5).

Es ist darnach wahrscheinlich, aber durch Versuche noch nachzuweisen, dass auch folgende Umsetzungen stattfinden:

$$P(OC^2H^5)Cl^2 + P(OC^2H^5)^3 = 2\,P(OC^2H^5)^2Cl$$
$$PO(OC^2H^5)Cl^2 + PO(OC^2H^5)^3 = 2\,PO(OC^2H^5)^2Cl$$
$$P(OC^2H^5)Cl^2 + PO(OC^2H^5)^3 = P(OC^2H^5)^2Cl + PO(OC^2H^5)^2Cl$$
$$PO(OC^2H^5)Cl^2 + P(OC^2H^5)^3 = P(OC^2H^5)^2Cl + PO(OC^2H^5)^2Cl.$$

Wie sich die Umsetzung aber gestalten wird, wenn Aethoxylverbindungen und Chloride verschiedenwerthigen Phosphors auf einander einwirken, ist bis jetzt nicht bekannt gewesen. Ich habe einige solcher Versuche, deren Resultate im Folgenden mitgetheilt werden, durch Herrn Dr. O. Hergt anstellen lassen.

1. Phosphoräthoxylchlorid und Phosphorpentachlorid.

In einem Destillationskölbchen wurden zu 7,9 Gr. (= 1 Mgt.) Phosphoräthoxylchlorid $P(OC^2H^5)Cl^2$ gefügt 11,3 Gr. (= 1 Mgt.) Phosphorpentachlorid, dasselbe mit einem aufwärts gerichteten Kühler verbunden, dessen oberes Ende ein nach abwärts gerichtetes Gasleitungsrohr trug, das in ein mit einer Kältemischung umgebenes Rohr reichte.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt, sie beginnt aber und zwar sogleich ziemlich heftig beim Erwärmen durch ein Wasserbad auf 50—60°. Wird das Gefäss wieder abgekühlt, so hört die Reaction wieder auf. Zur Vollendung derselben wurde bis zum Verschwinden allen Phosphorpentachlorids auf 60° erwärmt.

In der Kältemischung hatten sich 3,4 Gr. einer als Chloräthyl zu erkennenden Flüssigkeit angesammelt. Die im Kölbchen enthaltene Flüssigkeit liess sich bei der Rectification zerlegen in einen von 75—80° und einen von 105—110° siedenden Theil, von dem der eine sich als Phosphortrichlorid, der andere als Phosphoroxychlorid erwies.

Die Einwirkung verläuft also nach der Gleichung:

$$P(OC^2H^5)Cl^2 + PCl^3Cl^2 = POCl^3 + PCl^3 + C^2H^5Cl$$

wonach sich 3,5 Gr. Chloräthyl berechnen. Das Phosphorpenta-

chlorid wirkt also wie ein Gemenge von Phosphortrichlorid und Chlor. Das Chlor wirkt bekanntermaassen nach der Gleichung:

$$P(OC^2H^5)Cl^2 + 2\,Cl = POCl^3 + C^2H^5Cl$$

das Phosphortrichlorid bleibt übrig.

2. Phosphoräthoxylchlorid und Phosphorpentabromid.

In gleichen Mischungsgewichten wurden die Körper zusammen gebracht. In der Kälte keine Einwirkung. Es entstanden: Bromäthyl, Phosphoroxybromchlorid (134—140°) und Phosphorbromür (173—175°). Die Einwirkung findet also analog der des freien Broms statt, nach der Gleichung:

$$P(OC^2H^5)Cl^2 + PBr^3Br^2 = POBrCl^2 + PBr^3 + C^2H^5Br.$$

Sie zeigt vollkommen sicher, dass dabei das Phosphorpentabromid in Phosphortribromid und Brom zerfällt und letzteres wirkt, während das erstere unverändert bleibt. Ihr analog muss also auch die Wirkung des Pentachlorids im vorigen Versuch sein, das dort gebildete PCl^3 muss also vom PCl^5 herstammen und kann nicht etwa erst durch Auswechslung der Aethoxylgruppe gegen Chlor aus Phosphoräthoxylchlorid erzeugt worden sein.

3. Phosphorigsäureäther und Phosphorpentachlorid.

Beide Substanzen wurden zu gleichen Mischungsgewichten angewandt, nämlich 9 Gr. $P(OC^2H^5)^3$ und 11,5 Gr. PCl^5, und das Pentachlorid allmählich zum Aether in kleinen Portionen gegeben. Es löste sich unter starker Erwärmung auf. Die entstandene völlig klare Flüssigkeit wurde nun eine halbe Stunde am umgekehrten Kühler erwärmt und das entweichende Chloräthyl condensirt. Seine Menge betrug 3,2 Gr. Nun wurde im Wasserstoffstrome auf dem Wasserbade destillirt. Dabei gingen 9 Gr. Flüssigkeit über, welche bei der Fractionirung sich als aus Phosphortrichlorid und Phosphoräthoxylchlorid $P(OC^2H^5)Cl^2$ bestehend erwiesen. In dem letzteren, welches zwischen 115—120° destillirte, war nach dem Zersetzen mit Wasser kaum eine Spur

Phosphorsäure nachzuweisen, ihm also kein Phosphoroxychlorid beigemischt, eben so wenig war dies mit dem zwischen 75 und 85° destillirten Chlorür der Fall. Es war also dabei überhaupt kein Phosphoroxychlorid entstanden. Bei der Rectification blieb noch wenig von Höhersiedendem übrig und im ersten Destillationsgefäss von der Einwirkung ein dicker Rückstand, der im Wasser gelöst keinen Niederschlag mit Magnesiumsalz gab, also Aethylphosphorsäureabkömmlinge, aus Aethylphosphorsäurechloriden und Feuchtigkeit entstanden, enthielt. Die Reaction wird nach folgenden Gleichungen verlaufen sein:

$$2[P(OC^2H^5)^3 + PCl^3Cl^2 = PO(OC^2H^5)^2Cl + PCl^3 + C^2H^5Cl]$$
$$PO(OC^2H^5)^2Cl + PCl^5 = PO(OC^2H^5)Cl^2 + POCl^3 + C^2H^5Cl$$
$$PO(OC^2H^5)^2Cl + POCl^3 = 2\,PO(OC^2H^5)Cl^2$$

$$\Sigma\ 2\,P(OC^2H^5)^3 + 3\,PCl^5 = 3PO(OC^2H^5)Cl^2 + 2\,PCl^3 + 3\,C^2H^5Cl$$

Damit stimmt wenigstens die gefundene Menge von Chloräthyl überein, denn es berechnen sich auf die angewandte Menge PCl^5: 3,5 Gr. Chloräthyl, während 3,2 Gr. erhalten wurden. Das gebildete PCl^3 wirkte nun zum Theil weiter auf noch vorhandenen Phosphorigsäureäther unter Bildung von $P(OC^2H^5)Cl^2$, ebenso z. Th. wohl auch das entstandene $PO(OC^2H^5)Cl^2$.

Also auch in diesem Versuch ist die beginnende Einwirkung des Phosphorpentachlorids eine solche, wie sie nach den Versuchen von Wichelhaus[1]) das Chlor allein vollbringt:

$$P(OC^2H^5)^3 + 2\,Cl = PO(OC^2H^5)^2Cl + C^2H^5Cl$$

4. Phosphoroxy-äthoxylchlorid und Phosphorpentabromid.

Zu 1 Mgt. PBr^5 wurde ein Mgt. $PO(OC^2H^5)Cl^2$ [2]) tropfen gelassen. Die erhaltene Flüssigkeit bestand aus Bromäthyl, Phosphoroxybromchlorid und Phosphoroxybromid. Die Einwirkung war also verlaufen nach der Gleichung:

$$PO(OC^2H^5)Cl^2 + PBr^3Br^2 = POBrCl^2 + POBr^3 + C^2H^5Br$$

Das Aethoxyl wurde hier also, da Phosphor durch den Sauerstoff desselben nicht höher zu oxydiren war, einfach gegen Brom

[1]) a. a. O., p. 269.

[2]) Durch Einwirkung von PCl^3 auf $2C^2H^6O$ und Einleiten von Chlor dargestellt.

ausgewechselt, ganz in derselben Art, wie es beim Hydroxyl geschieht.[1])

Aus diesen Versuchen geht also die wichtige Thatsache hervor, dass das Phosphorpentachlorid und das Phosphorpentabromid bei ihrer Einwirkung auf Aethoxylverbindungen des trivalenten Phosphors sich verhalten, wie ein Gemisch von PCl^3 und 2Cl resp. PBr^3 und 2Br.

Diese Thatsache, zusammen mit den vier oben angeführten, aus der Wechselwirkung von Verbindungen aequivalenten Phosphors sich ergebenden, erlaubt nun, wenn man sie anwendet auf die den Aethoxylverbindungen analogen Hydroxylverbindungen des Phosphors, die Vorgänge bei diesen Wechselwirkungen völlig verständlich zu machen, was seither nicht möglich war.

Die Einwirkung der verschiedenen Phosphorchloride auf die verschiedenen Hydroxylverbindungen habe ich früher untersucht.[2])

I. Phosphorige Säure.

1) Die Einwirkung von $P(OH)^3$ auf PCl^3 verläuft, wie Kraut[3]) gezeigt hat, nach der Gleichung:

$$4P(OH)^3 + PCl^3 = 3PO^4H^3 + 2P + 3ClH$$

Ich habe früher gemeint, man könne diese Reaction aus den 2 Phasen

---

[1]) Bei dieser Gelegenheit wurde auch die Einwirkung von Brom auf Phosphordiäthoxylchlorid: $P(OC^2H^5)^2Cl$ untersucht. Wichelhaus (a. a. O., p. 269) erhielt bei der Einwirkung von Chlor: $PO(OC^2H^5)Cl^2$ und Chloräthyl. Das Brom wurde zum Diäthoxylchlorid tropfen gelassen, so lange als seine Farbe noch verschwand. Die Reaction ist sehr heftig. Die destillirenden Flüssigkeiten bestanden aus: Bromäthyl, Phosphoroxychlorid, Phosphoroxybromchlorid und Phosphoroxybromid, während der nicht flüchtige Rückstand nach dem Lösen in Wasser die Reactionen der Metaphosphorsäure gab (vielleicht ursprünglich der Aether derselben war). Die Einwirkung wird nach folgenden Gleichungen verlaufen sein:

$$5[P(OC^2H^5)^2Cl + 2Br = PO(OC^2H^5)BrCl + C^2H^5Br]$$
$$5[P(OC^2H^5)^2Cl + PO(OC^2H^5)BrCl + 2Br = POBr^2Cl + PO(OC^2H^5)^2Cl]$$
$$5[PO(OC^2H^5)^2Cl = PO^2(OC^2H^5) + C^2H^5Cl]$$
$$5[POBr^2Cl = POBrCl^2 + POCl^3 + 3POBr^3$$

$$\Sigma\ 10\,P(OC^2H^5)^2Cl + 20\,Br = PO^2(OC^2H^5) + POBrCl^2 + POCl^3 + 3\,POBr^3 + 10\,C^2H^5Br + 5\,C^2H^5Cl.$$

[2]) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw., Bd. VII, p. 126 u. 380.

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 158, p. 333.

$$4P(OH)^3 = 3PO^4H^3 + PH^3$$
$$PH^3 + PCl^3 = 2P + 3ClH$$

zusammengesetzt denken. Indessen die Zersetzung findet bei einer Temperatur statt (100° u. niedriger), bei welcher eine Zersetzung der phosphorigen Säure im obigen Sinne für sich noch nicht eintritt. Der Vorgang wird aber nun leicht erklärt durch folgende analoge Umsetzungen:

$$P(OH)^3 + 2PCl^3 = 3P\begin{matrix}OH\\Cl^2\end{matrix}$$
$$3P\begin{matrix}OH\\Cl^2\end{matrix} = 3P\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix} + 3ClH$$
$$3P\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix} = P^2O^3 + PCl^3$$
$$3P(OH)^3 + P^2O^3 = 3PO^4H^3 + 2P$$

$$\Sigma\ 4P(OH)^3 + PCl^3 = 3PO^4H^3 + 2P + 3ClH.$$

2) Die Einwirkung von $P(OH)^3$ auf $POCl^3$ verläuft nach der Gleichung:

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

welche man aus den beiden folgenden zusammengesetzt denken kann:

$$2[P(OH)^3 + POCl^3 = PCl^3 + PO^4H^3]$$
$$2PO^4H^3 + POCl^3 = 3PO^3H + 3ClH$$

Nun wirkt aber PCl^3 auf PO^4H^3 leichter noch als $POCl^3$ ein unter Abscheidung von Phosphor. Diese Reaction müsste also auch statthaben, es wird aber kein Phosphor abgeschieden, also genügt diese Erklärung nicht. Leicht erklärt wird nun aber der Hergang durch folgende Gleichungen:

$$2P(OH)^3 + 3POCl^3 = 2PCl^3 + 3PO\begin{matrix}(OH)^2\\Cl\end{matrix}$$
$$3PO\begin{matrix}(OH)^2\\Cl\end{matrix} = 3P\begin{matrix}O^2\\OH\end{matrix} + 3ClH$$

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

Es wechselt hier also, wie man sieht, die phosphorige Säure sofort ihren ganzen Hydroxylgehalt gegen Chlor aus; wäre dies nicht der Fall, so würde ein Phosphorhydroxylchlorür entstehen, das sich nur unter Phosphorabscheidung zersetzen könnte.

Das gebildete Chlorür ist also aus der phosphorigen Säure hervorgegangen.

Analog ist die Einwirkung von $POBrCl^2$ auf $P(OH)^3$ zu erklären, nur dass hier, wie Chambon p. 95 gezeigt hat, weder ein $PBrCl^2$ noch ein PBr^2Cl gebildet wird, sondern an Stelle derselben PBr^3 und PCl^3 auftreten. Man kann daran denken, dass die Beständigkeit des Phosphoroxybromchlorids keine sehr grosse ist, sondern bei der Destillation stetig in $2POCl^3$ u. $1POBr^3$ zerfällt. (siehe oben p. 93) und annehmen, es zerfiele bei der Einwirkung ebenso und wirke wie ein Gemenge von $POCl^3$ und $POBr^3$. Dann aber müsste neben Chlorwasserstoff auch Bromwasserstoff auftreten, was nicht der Fall ist. Es bleibt deshalb weiter keine Annahme übrig, als dass gemischte Bromchlorüre des Phosphors nicht beständig sind, sondern sofort in das einfache Bromür und Chlorür zerfallen. Der Verlauf der Einwirkung ist dann folgender:

$$2P(OH)^3 + 3POBrCl^2 = PBrCl^2 + PBr^2Cl + 3PO\begin{matrix}(OH)^2\\Cl\end{matrix}$$

$$PBrCl^2 + PBr^2Cl = PCl^3 + PBr^3$$

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

$$\Sigma\ 2P(OH)^3 + 3POBrCl^2 = PCl^3 + PBr^3 + 3PO^3H + 3ClH.$$

3) Die Einwirkung von $P(OH)^3$ auf PCl^5 verläuft sofort nach der Gleichung:

$$P(OH)^3 + 3PCl^5 = PCl^3 + 3POCl^3 + 3ClH.$$

Dieselbe setzt sich aus den folgenden beiden zusammen:

$$P(OH)^3 + PCl^3Cl^2 = PO\begin{matrix}(OH)^2\\Cl\end{matrix} + PCl^3 + ClH$$

$$PO\begin{matrix}(OH)^2\\Cl\end{matrix} + 2PCl^5 = 3POCl^3 + 2ClH$$

Hier ist also das entstandene Chlorür aus dem Superchlorid hervorgegangen.

II. Unterphosphorige Säure.

1) Die Einwirkung von $PH(OH)^2$ auf PCl^3 verläuft sehr lebhaft zunächst nach der Gleichung:

$$3PH(OH)^2 + PCl^3 = 2P(OH)^3 + 2P + 3ClH$$

Diese Endreaction lässt sich aus den folgenden Gleichungen zusammensetzen:

$$\text{a)}\quad 3\left[2P\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} + PCl^3 = 2P\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix} + P\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right]$$

$$6P\begin{matrix}H\\OH\\Cl\end{matrix} = 6P\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + 6ClH$$

$$6P\begin{matrix}H\\O\end{matrix} = 2PH^3 + 2P^2O^3$$

$$2P^2O^3 + 6P\begin{matrix}H\\OH\\OH\end{matrix} = 6P\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix} + 4P$$

$$2PH^3 + 2PCl^3 = 4P + 6ClH$$

$$3P\begin{matrix}OH\\OH\\Cl\end{matrix} = 3P\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + 3ClH$$

$$3P\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} = P^2O^3 + P(OH)^3$$

$$3P\begin{matrix}H\\OH\\OH\end{matrix} + P^2O^3 = 3P\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix} + 2P$$

$$\Sigma\ 5[3PH(OH)^2 + PCl^3 = 2P(OH)^3 + 2P + 3ClH]$$

Diese Umsetzung kann aber auch anders verlaufen, es kann nämlich das Chlor nicht mit dem Wasserstoff des Hydroxyls, sondern mit dem am Phosphor befindlichen selbstständigen Wasserstoff als Chlorwasserstoff austreten und den Rest PHO, welcher sich in 2P und $P(OH)^3$ umsetzt, hinterlassen. Geschieht dies, so würde die Endeinwirkung dieselbe sein, aber das Ganze nach folgenden Gleichungen verlaufen:

$$\text{b)}\quad 3\left[2P\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} + PCl^3 = 2P\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix} + P\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right]$$

$$6P\begin{matrix}H\\OH\\Cl\end{matrix} = 6PHO + 6ClH$$

$$6PHO = 2P(OH)^3 + 4P$$

$$3P\begin{matrix}OH\\OH\\Cl\end{matrix} = 3P\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + 3ClH$$

$$3P\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} = P^2O^3 + P(OH)^3$$

$$3P\begin{matrix}H\\OH\\OH\end{matrix} + P^2O^3 = 3P\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix} + 2P$$

$$\Sigma\, 3[3PH(OH)^2 + PCl^3 = 2P(OH)^3 + 2P + 3ClH]$$

2. Die Einwirkung von $PH(OH)^2$ auf $POCl^3$ verläuft (zunächst) nach der Gleichung:

$$6PH(OH)^2 + 3POCl^3 = 3PO^3H + 2P(OH)^3 + 4P + 9ClH$$

Die Endreaction setzt sich aus den Gleichungen zusammen, welche den unter b) aufgeführten entsprechen:

$$3\left[2P\begin{matrix}H\\OH\\OH\end{matrix} + P\begin{matrix}O\\Cl^3\end{matrix} = 2P\begin{matrix}H\\OH\\Cl\end{matrix} + PO\begin{matrix}OH\\OH\\Cl\end{matrix}\right]$$

$$6P\begin{matrix}H\\OH\\Cl\end{matrix} = 6PHO + 6ClH$$

$$6PHO = 2P(OH)^3 + 4P$$

$$3PO\begin{matrix}OH\\OH\\Cl\end{matrix} = 3P\begin{matrix}O^2\\OH\end{matrix} + 3ClH$$

$$\Sigma\, 6PH(OH)^2 + 3POCl^3 = 3PO^3H + 2P(OH)^3 + 4P + 9ClH$$

Da das Phosphoroxychlorid auf Phosphorwasserstoff keine Einwirkung äussert, dieser deshalb also auftreten müsste, wenn die Reaction nach der Form a) im vorigen Versuch verliefe, derselbe aber nicht auftritt, so ist dies der Beweis dafür, dass die Einwirkung von PCl^3 auf $PH(OH)^2$ nicht nach den Gleichungen sub a), sondern nach den Gleichungen sub b) verläuft, das Monohydroxylchlorid der unterphosphorigen Säure: $PH(OH)Cl$ sich also zunächst in $PHO + ClH$ zersetzt, von dem der erstere Theil Phosphor und phosphorige Säure liefert.

Die Lebhaftigkeit der Einwirkung ist jedenfalls durch die Umsetzung des Zwischengliedes: $PH(OH)Cl$ bedingt.

3) Die Einwirkung von $PH(OH)^2$ auf PCl^5 verläuft (zunächst) so, dass Phosphor abgeschieden, Chlorwasserstoff, Phosphorchlorür und Phosphoroxychlorid erzeugt wird. Man kann für den Hergang die Gleichung:

$$3PH(OH)^2 + 6PCl^5 = 6POCl^3 + PCl^3 + 2P + 9ClH$$

aufstellen. Das ist aber nicht die einzig mögliche. Eine andere, bei welcher das Verhältniss des Chlorürs zum Oxychloride und Phosphor ein anderes ist, ist die aus folgenden fünf Hergängen sich zusammensetzende:

$$\begin{array}{ll} 3[PH(OH)^2 + PCl^3Cl^2 & = P(OH)^2Cl + PCl^3 + ClH] \\ 3[P(OH)^2Cl & = PO(OH) + ClH] \\ 3PO(OH) & = P^2O^3 + P(OH)^3 \\ 3PH(OH)^2 + P^2O^3 & = 2P + 3P(OH)^3 \\ 4[P(OH)^3 + 3PCl^5 & = PCl^3 + 3POCl^3 + 3ClH] \\ \hline \Sigma\ 6PH(OH)^2 + 15PCl^5 & = 7PCl^3 + 12POCl^3 + 2P + 18ClH \end{array}$$

Es ist möglich, dass die Einwirkung erst unter Bildung von phosphoriger Säure verläuft, sich also nur die ersten 4 Gleichungen realisiren und zunächst kein Oxychlorid entsteht.

Auch hier, wie bei der phosphorigen Säure, verhält sich also das PCl^5 wie ein Gemenge von PCl^3 und 2Cl. Die letzteren sind es, welche wirksam werden, während das erstere übrig bleibt.

III. Trihydroxyl-Phosphorsäure.

1) Die Einwirkung von PO^4H^3 auf PCl^3 verläuft nach den Gleichungen:

$$\begin{array}{ll} 4[3PO^4H^3 + PCl^3 & = 3PO^3H + P(OH)^3 + 3ClH] \\ 4P(OH)^3 + PCl^3 & = 3PO^4H^3 + 2P + 3ClH \\ \hline \Sigma\ 9PO^4H^3 + 5PCl^3 & = 12PO^3H + 2P + 15ClH \end{array}$$

Der erstere dieser Vorgänge lässt sich folgendermaassen leicht einsehen:

$$\begin{array}{ll} 3PO(OH)^3 + PCl^3 & = 3PO(OH)^2Cl + P(OH)^3 \\ 3PO(OH)^2Cl & = 3PO^2(OH) + 3ClH \\ \hline \Sigma\ 3PO^4H^3 + PCl^3 & = 3PO^3H + P(OH)^3 + 3ClH \end{array}$$

2) Die Einwirkung von PO^4H^3 auf $POCl^3$ verläuft nach der Gleichung:

$$2PO^4H^3 + POCl^3 = 3PO^3H + 3ClH$$

welche auf folgende Weise zu Stande kommt:

$$\begin{array}{ll} 2PO(OH)^3 + POCl^3 & = 3PO(OH)^2Cl \\ 3PO(OH)^2Cl & = 3PO^2(OH) + 3ClH \\ \hline \Sigma\ 2PO^4H^3 + POCl^3 & = 3PO^3H + 3ClH \end{array}$$

Die Einwirkung von PO^4H^3 auf PCl^5 findet sofort statt nach folgender Gleichung:

$$PO^4H^3 + 3PCl^5 = 4POCl^3 + 3ClH$$

Daraus ergiebt sich also, dass die 3 Hydroxyle der Phosphorsäure sofort gegen 3 Chlor ausgewechselt werden, ohne Hydroxylchloride zu erzeugen, welche Metaphosphorsäure liefern würden.

IV. Ueber die Constitution der phosphorigen und der unterphosphorigen Säure.

Von

A. Geuther.

I. Phosphorige Säure.

Es ist bekannt, dass man die phosphorige Säure deshalb, weil man keine Salze von der Formel: $PO^3\overset{I}{M}^3$, sondern nur Salze von der Formel: $PO^3H\overset{I}{M}^2$ erhalten hatte, nicht als $\overset{III}{P}(OH)^3$ constituirt betrachten wollte, sondern als $\overset{V}{O}PH(OH)^2$. Da nun aber die phosphorige Säure aus dem Phosphortrichlorid, welches unbezweifelt trivalenten Phosphor enthält, durch ebenso einfache Umsetzung entsteht, wie alle Säuren aus ihren Chloriden sich bilden, und sie auch wieder auf analoge Weise, wie es bei den anderen Säuren geschehen kann, in dieses Chlorid übergeführt wird [1]), da ferner, wenn sie auch kein Metallsalz, so doch Aether von der Form: $PO^3\overset{I}{R}^3$ bildet und diese, auf ganz analoge Weise, wie sie selbst, aus dem Chlorid hervorgehen, und da schliesslich sie mit dem Chlorid auch in der Eigenschaft, Sauerstoff aufzunehmen und wie jenes reducirend zu wirken, gleich den meisten anderen trivalenten Phosphor-Verbindungen, übereinstimmt, so hat man gerechte Zweifel hegen dürfen, dass die Ansicht, welche pentavalenten Phosphor in ihr vermuthet, die richtige sei.

---

[1]) Vergl. meine Untersuchungen: Jenaische Zeitschr. f. Medic. u. Naturw. Bd. VII, p. 384 (Phosphorige Säure u. Phosphoroxychlorid).

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: III. Ueber einige bei der Umsetzung you Phosphorverbindungen statthabende nähere Vorgänge. 104-116