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).

Obwohl nun in neuerer Zeit C. Zimmermann[1]) auch die Möglichkeit der Existenz dreibasischer Metallderivate durch die Darstellung des dreibasischen Natriumphosphits nachgewiesen hat, so ist die Ansicht von der Existenz pentavalenten Phosphors in der phosphorigen Säure doch nicht aufgegeben worden, sondern hat noch neuerlichst einen Vertreter in A. Michaelis[2]) gefunden.

Derselbe glaubt seine Ansicht durch zwei Reactionen „bewiesen", welche seiner Meinung nach keine andere Erklärung zulassen, als dass die phosphorige Säure die Constitution: $O\overset{V}{P}H(OH)^2$ besitzt. Es sind dies die folgenden:

1) die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf phosphenylige Säure, und
2) die Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf phosphorige Säure.

Was zunächst die erstere Reaction anlangt, so schliesst Michaelis so:

Weil Phosphorpentachlorid auf phosphenylige Säure einwirkt nach der Gleichung:

$$PC^6H^5O^2H^2 + 2PCl^5 = OPC^6H^5Cl^2 + POCl^3 + PCl^3 + 2ClH$$

und nicht nach der Gleichung:

$$PC^6H^5O^2H^2 + 2PCl^5 = PC^6H^5Cl^2 + 2POCl^3 + 2ClH$$

so muss die phosphorige Säure: $O\overset{V}{P}H(OH)^2$ constituirt sein.

Dieser Schluss ist aber kein nothwendiger, er trifft nur zu unter der Voraussetzung, dass das Phosphorpentachlorid auf Hydroxylverbindungen nur so einwirke, dass es sich in Phosphoroxychlorid verwandelt unter Bildung von Chlorwasserstoff und dem entsprechenden Chlorid jener Verbindungen. Dies ist aber keineswegs immer der Fall[3]), dasselbe verhält sich bei seiner Wirkung zuweilen auch, wie ein Gemenge von Phosphortrichlorid und Chlor, von welchen das letztere zunächst allein zur Wirkung gelangt, vornehmlich dann, wenn Abkömmlinge des minderwerthigen in solche des höherwerthigen Elementes übergeführt werden.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 175, p. 1.

[2]) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch., Bd. VII, p. 1690 und Bd. VIII, p. 504.

[3]) Vergl. oben p. 107 u. w.

Diese Art der Einwirkung des Phosphorpentachlorids ist es aber, welche Michaelis ausser Acht gelassen hat, obwohl bei der betreffenden Umsetzung sie zunächst zur Geltung kommt, indem aus einem Abkömmling des trivalenten Phosphors (der phenylphosphorigen Säure) ein Abkömmling des pentavalenten Phosphors (das Phenylphosphorsäurechlorid) gebildet wird. Was anders als das Chlor kann diese Oxydation bewirken? Von wo anders als vom PCl^5 kann das gebildete PCl^3 herstammen? Es geschieht die Oxydation unter Zerstörung einer Hydroxylgruppe, indem das eine Mgt. Chor den Wasserstoff wegnimmt und den Sauerstoff selbständig wirksam macht, während das andere Mgt. sich an die Stelle der zerstörten Hydroxylgruppe begibt. Die Wirkung des freien Chlors oder Broms in diesem Sinne haben Menschutkin[1]) und Wichelhaus[2]) bei den Aethoxylverbindungen des trivalenten Phosphors nachgewiesen, die Wirkung des Phosphorpentachlorids und Phosphorpentabromids in diesem Sinne auf die Aethoxylverbindungen ist oben[3]) mitgetheilt und ihre Einwirkung auf die Hydroxyl-Verbindungen gleichfalls dargelegt worden.[4])

Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf phosphenylige Säure findet nun gleichfalls in demselben Sinne nach folgenden Gleichungen statt.

$$\begin{array}{l}
\overset{\text{III}}{P}C^6H^5(OH)^2 + PCl^3,Cl^2 = \overset{\text{V}}{O}PC^6H^5Cl(OH) + PCl^3 + ClH \\
\overset{\text{V}}{O}PC^5H^5Cl(OH) + PCl^5 = \overset{\text{V}}{O}PC^6H^5Cl^2 + POCl^3 + ClH \\
\hline
\Sigma\ PC^6H^5(OH)^2 + 2PCl^5 = OPC^6H^5Cl^2 + PCl^3 + POCl^3 + 2ClH
\end{array}$$

Hierbei tritt als Zwischenglied das Hydroxyl-Chlorid der Phosphenylsäure auf. Ob diese Verbindung auch für sich beständig ist, weiss man bis jetzt noch nicht, es wird sich dies bei der Einwirkung von Phosphenylsäure auf Phosphenylsäurechlorid zu gleichen Mischungsgewichten zeigen. Ist die Verbindung nicht beständig, so wird unter Chlorwasserstoff-Austritt der Körper OPC^6H^5O entstehen und dieser kann, wenn er selbst nicht beständig sein sollte, mit 1 Mgt. Phosphenylsäure die von Michaelis und Ananoff[5]) bei der Einwirkung von Chlor auf phosphenylige Säure beobachtete Pyrophosphenylsäure bilden.

---

[1]) Annal. d. Chem. u Pharm., Bd. 139, p. 339.

[2]) Ebendas., Suppl. Bd. 6, p. 267, 269 u. 270.

[3]) Vergl. p. 107 u. w.

[4]) Vergl. p. 112 u. 115.

[5]) Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft, Bd. VII, p. 1692.

Diese Einwirkung des Chlors auf phosphenylige Säure, bei welcher ausserdem noch Phenylphosphin und Chlorwasserstoff auftreten, interpretiren Michaelis und Ananoff durch die Constitutions-Gleichung:

$$2\begin{matrix}HP.C^6H^5.O.OH\\HP.C^6H^5.O.OH\end{matrix} + PC^6H^5H^2O^2 + 4Cl =$$
$$2O\left\{\begin{matrix}P.C^6H^5.O.OH\\P.C^6H^5.O.OH\end{matrix}\right. + PC^6H^5H^2 \quad + 4ClH$$

Dabei ist nur auffallend, dass der durch Chlor weggenommene Wasserstoff nicht auch durch Chlor substituirt wird, oder wenn das nicht geschieht, doch ein Körper:

$$\begin{matrix}P.C^6H^5.O.OH\\ \overset{I}{P}.C^6H^5.O.OH\end{matrix}$$

in welchem Phosphor und Phosphor unter sich verknüpft ist, gebildet wird, sondern dass der Wasserstoff ohne alle Ursache durch Sauerstoff von einem neuen Mischungsgewicht phosphenylige Säure ersetzt wird. Bei dieser Reaction, welche so lebhaft verlief, dass „das Phenylphosphin zum grössten Theil durch das überschüssige Chlor unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle zerstört wurde“, sind jedenfalls zwei verschiedene Einwirkungen zu unterscheiden, die eine, welche durch das Chlor, und die andere, welche durch die Wärme bedingt ist. Die letztere wird die phosphenylige Säure in Phosphenylsäure und Phenylphosphin umsetzen, während das Chlor das Hydroxylchlorid der Phosphenylsäure bildet, welches unter Austritt von Chlorwasserstoff zu $PO^2C^6H^5$ wird, das sich mit der daneben entstandenen Phosphenylsäure zu Pyrosäure vereinigt, gerade so, wie die Metaphorsäure mit der gewöhnlichen Phosphorsäure Pyrosäure erzeugt.[1])

Die Gleichungen, nach welchen dies geschieht, sind die folgenden:

$$2[\overset{III}{P}C^6H^5(OH)^2 + 2Cl = \overset{V}{P}O(C^0H^5)Cl(OH) + ClH]$$
$$\underline{2[\overset{V}{P}O}(C^6H^5)Cl(OH) \quad = \overset{V}{P}O(C^6H^5)O \qquad + ClH]$$
$$\underline{\quad 3\overset{III}{P}C^6H^5(OH)^2} \quad = 2\overset{V}{P}O(C^6H^5)(OH)^2 + PC^6H^5H^2$$
$$\underline{2[\overset{V}{P}O(C^6H^5)O + \overset{V}{P}O(C^6H^5)(OH)^2 = PO(C^6H^5)OH-O-PO(C^6H^5)OH]}$$
$$\Sigma\ 5P(C^6H^5)(OH)^2 + 4Cl \quad = 2[PO(C^6H^5)OH-O-PO(C^6H^5)OH] + PC^6H^5H^2 + 4ClH$$

[1]) Vergl. Jenaische Zeitschrift f. Medic. u. Naturw., Bd. VII, p. 381.

Aus dem Gesagten folgt also, dass die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf phosphenylige Säure nicht die geringste Beweiskraft für die Annahme hat, die Formel der phosphorigen Säure sei $OPH(OH)^2$.

Was nun sodann die zweite Reaction anlangt, so ist der Schluss von Michaelis der folgende:

Weil Phosphenyltetrachlorid sich mit phosphoriger Säure quantitativ genau nach der Gleichung:

$$PO^3H^3 + 3PC^6H^5Cl^4 = POCl^3 + 2POC^6H^5Cl^2 + PC^6H^5Cl^2 + 3ClH$$

umsetzt und nicht nach der Gleichung:

$$PO^3H^3 + 3PC^6H^5Cl^4 = PCl^3 + 3POC^6H^5Cl^2 + 3ClH$$

weil also hierbei Phosphoroxychlorid und kein Phosphortrichlorid gebildet wird, so ist „definitiv" entschieden, „dass die phosphorige Säure $OPH(OH)^2$ constituirt ist."

Es ist nicht schwer, die richtige Erklärung auch für diese Reaction nach Analogie der vorigen zu geben, denn das Phosphenyltetrachlorid verhält sich nach Michaelis[1]) „mit Ausnahme seiner Schmelzbarkeit ganz analog dem Phosphorsuperchlorid", es zerfällt beim Sublimiren „theilweise" in Chlor und Phosphenylchlorid und wirkt „auf Hydroxylverbindungen ganz wie Phosphorpentachlorid". Dieses Phosphenyltetrachlorid wird sich also auch bei seiner Einwirkung auf phosphorige Säure ganz analog dem Phosphorpentachlorid verhalten, d. h. es wird wie dieses[2]) zunächst 2 Mgte. Chlor abgeben und in Phosphenylchlorid übergehen, während diese beiden Mgte. Chlor auf die phosphorige Säure einwirken. Dies geschieht zunächst nach der Gleichung:

$$P(OH)^3 + 2Cl = PO(OH)^2Cl + ClH.$$

Es ist nun einerlei, ob man sich denkt, das so entstandene Phosphorsäurechlorid werde, wie es am wahrscheinlichsten ist, sofort durch 2 Mgte Phosphenyltetrachlorid weiter umgesetzt nach der Gleichung:

$$PO(OH)^2Cl + 2PC^6H^5Cl^4 = POCl^3 + 2POC^6H^5Cl^2 + 2ClH$$

---

[1]) Bericht der deutschen chem. Gesellschaft, Bd. VI, p. 817 u. Bd. VIII, p. 1306.

[2]) Vergl. oben p. 112.

oder aber es bilde erst unter Verlust von Chlorwasserstoff Metaphosphorsäure und diese setze sich mit Phosphenyltetrachlorid (analog wie mit PCl^5) um nach der Gleichung:

$$PO^2OH + 3PC^6H^5Cl^4 = POCl^3 + 2POC^6H^5Cl^2 + ClH$$

immerhin ist das Resultat dasselbe, nämlich das, welches durch die Summe der beiden folgenden Gleichungen ausgedrückt wird:

$$P(OH)^3 + PC^6H^5Cl^2,Cl^2 = PO(OH)^2Cl + PC^6H^5Cl^2 + ClH$$
$$PO(OH)^2Cl + 2PC^6H^5Cl^4 = POCl^3 + 2POC^6H^5Cl^2 + 2ClH$$

$$\Sigma\ P(OH)^3 + 3PC^6H^5Cl^4 = POCl^3 + PC^6H^5Cl^2 + 2POC^6H^5Cl^2 + 3ClH$$

Also auch diese zweite Reaction, die Einwirkung des Phosphenyltetrachlorids auf phosphorige Säure, enthält nicht die geringste Beweiskraft dafür, dass die Formel der phosphorigen Säure: $O\overset{V}{P}H(OH)^2$ sei.

Wenn nun dem Mitgetheilten zu Folge die beiden Hauptbeweise von Michaelis für die Constitution der phosphorigen Säure hinfällig geworden sind und durch die vorhergehenden Untersuchungen die Formel: $P(OH)^3$ neue feste Stützen erhalten hat, fragt es sich noch, wie steht es mit den anderweitig vorgebrachten Gründen. Darauf, dass, wie Michaelis anzunehmen sich genöthigt sieht, die aus PCl^3 hervorgehende Aethoxylverbindung: $P(OC^2H^5)^3$ nicht der Aether der phosphorigen, sondern einer mit ihr metameren Säure sei, obwohl derselbe, wie längst bekannt, durch Wasser ganz leicht in phosphorige Säure und Alkohol zerfällt [1]) und keine Aethylphosphinsäure liefert, gehe ich nicht weiter ein, weil ich nicht glauben kann, dass diese Meinung überhaupt ernsthaft gemeint sei, dagegen muss ich einer Angabe von Michaelis über die Zersetzung des Phosphortrichlorids durch Wasser gedenken, welche derselbe zur Begründung seiner Annahme von der Existenz zweier phosphoriger Säuren zu verwerthen sucht.

Es hat vor längerer Zeit Kraut angegeben, dass, wenn man frisch destillirtes und von überschüssigem Phosphor freies Chlorür

---

[1]) Deshalb bleibt phosphorige Säure mit absolutem Alkohol, in welchen vorher trockenes Salzsäuregas geleitet ist, bei gelinder Wärme auch lange Zeit behandelt, ganz unverändert und aetherificirt sich nicht im Mindesten.

in siedendes Wasser tropfen lässt, jeder Tropfen ausser lebhaftem Zischen eine Feuererscheinung, sowie eine „dicke Abscheidung“ von amorphem Phosphor hervorbringe. Ich habe den Versuch wiederholt und gezeigt[1]), dass diese Feuererscheinung nur dann eintritt, wenn Sauerstoff gegenwärtig ist, dass eine Phosphorabscheidung bei Anwendung von reinem PCl^3 aber dabei überhaupt nicht statt hat. Michaelis[2]) bestätigt dies, er gibt aber zugleich an, dass, wenn man Wasser von gewöhnlicher Zimmertemperatur anwendet, durch die bei der Zersetzung steigende Temperatur „die Flüssigkeit sich trübt und eine Abscheidung von allerdings wenig Phosphor beginnt“. Tropft man dagegen allmählich PCl^3 in durch Eis gekühltes Wasser, so „bleibt die Flüssigkeit völlig klar, trübt sich aber beim Erwärmen unter Abscheidung von (wenig) Phosphor“. Er sagt dann weiter: „Diese, wie mir scheint, nicht uninteressante Beobachtung weist darauf hin, dass sich bei niederer Temperatur aus Phosphorchlorür und Wasser eine Säure $P(OH)^3$ bildet, welche bei höherer Temperatur zum grössten Theil in die isomere $OPH(OH)^2$, zum kleinsten Theil in freien Phosphor und Phosphorsäure übergeht, dass dagegen bei 100° nur $OPH(OH)^2$ gebildet wird“.

Was zunächst den Uebergang der Säure $P(OH)^3$ in die Säure $OPH(OH)^2$ anlangt, so könnte derselbe doch nur in Folge einer inneren Umlagerung, nicht aber in Folge einer Zersetzung gegeschehen. Tritt eine solche nebenbei auch ein, so hängt sie nicht unmittelbar mit der Umlagerung zusammen, sondern hat ihren besonderen Grund. Da eine Zersetzung aber auch ohne Umlagerung stattfinden kann, so ist es schwer erfindlich, wie eine Zersetzung an sich auf das gleichzeitige Vorsichgehen einer sich sonst nicht bemerklich machenden Umlagerung hinweisen soll. Was sodann aber die Zersetzung unter Abscheidung von wenig Phosphor anlangt, so gibt Michaelis leider nicht an, ob der abgeschiedene Phosphor gewöhnlicher oder rother gewesen sei. Man darf das Letztere vermuthen, da Michaelis an die Angabe von Kraut anknüpft, welcher von „amorphen“ Phosphor in diesem Falle redet, eine Abscheidung von gewöhnliehem Phosphor aber ja von im angewandten Chlorür einfach gelöstem herrühren würde.[3]) Ich habe mich veranlasst gefühlt, die Versuche von

[1]) Jenaische Zeitschrift f. Medic. u. Naturw., Bd. VII, p. 122.

[2]) Berichte der deutschen chem. Gesellsch., Bd. VIII, p. 506.

[3]) Dasselbe löst bei gewöhnlicher Zimmertemperatur 1,8 Proc. Phosphor.

Michaelis zu wiederholen, und habe mich von Neuem überzeugt, dass reines Phosphortrichlorid weder beim Zersetzen mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, noch nach dem Zersetzen mit Wasser von Null Grad, weder für sich noch beim nachherigen Erwärmen nicht die geringste Menge irgend einer Substanz ausscheidet, dass aber unreines, nämlich arsenchlorür-haltiges Phosphortrichlorid das von Michaelis angegebene Verhalten zeigt, der ausgeschiedene Körper ist aber kein Phosphor, sondern Arsenik. Dasselbe sieht dann je nach der Menge heller oder dunkler, aber stets braun aus, während der abgeschiedene amorphe Phosphor in geringer Menge gelb, in grösserer orangeroth, niemals aber „braun" erscheint. Da nun im käuflichen Phosphor nicht unbeträchtliche Mengen von Arsen enthalten sind [1]), so ist dasselbe natürlich auch im daraus dargestellten Phosphortrichlorid als Arsenchlorid enthalten und es bedarf 6—8 maliger vorsichtiger Rectificationen aus dem Wasserbade, um reines arsenfreies Phosphortrichlorid zu erhalten. Das dabei zuerst übergehende zeigt bei der Zersetzung mit Wasser nur sehr geringe bräunliche Trübung, das später folgende mehr und das im Rectificationsgefäss verbleibende sehr viel mehr, anfänglich so viel, dass bei der Zersetzung eine „dicke Abscheidung" von dunkelbraunem Arsen erfolgt. Dies geschieht durch die phosphorige Säure, welche in concentrirter Lösung mit arseniger Säure erwärmt diese letztere zu Arsen reducirt. Da die Reductionsfähigkeit der phosphorigen Säure aber mit der Verdünnung rasch abnimmt, so wird gewöhnlich nur ein Theil des vorhandenen Arsens ausgeschieden. Die von Michaelis beobachtete Abscheidung von „wenig Phosphor" wird sich darnach wohl bei näherer Prüfung als eine Reduction von „wenig Arsenik" herausstellen.

Von grösserer Bedeutung als alle anderen Einwände gegen die Formel: $P(OH)^3$ ist immer der angesehen worden, dass von den drei in ihr vorhandenen Hydroxylwasserstoffen nur zwei gegen Metalle leicht ausgewechselt werden können, nicht aber auch der dritte. Wenn auch in neuerer Zeit von Zimmermann [2]) gezeigt worden ist, dass das Natriumhydroxyd im Ueberschuss zur phosphorigen Säure gefügt ein in Alkohol unlösliches Salz zu bilden vermag, in welchem auf 1 Mgt. Phosphor 3 Mgte. Natrium kommen,

---

[1]) Dasselbe kann z. B. dann auch bei der Darstellung von Phosphorwasserstoff mittelst Natronlauge leicht beobachtet werden, wobei es, nachdem der Phosphor gelöst ist, als braunschwarzes Pulver übrig bleibt.

[2]) a. a. O.

und dadurch also die Meinung von der Nichtexistenz dreibasischer Salze der phosphorigen Säure widerlegt ist, so bleibt immerhin die Thatsache zu erklären, warum der Bildung solcher Metallderivate bei ihr so grosse Schwierigkeiten entgegenstehen.

So lange man freilich überhaupt den Grund nicht kennt, warum Metalle den Hydroxylwasserstoff in den Säuren so leicht ersetzen, so lange wird man Bestimmtes auch für den speciellen Fall nicht angeben können, man wird vielmehr das Verhalten analoger Verbindungen zu Rathe ziehen müssen, um durch diese ein gewisses Verständniss zu erlangen.

Mit der phosphorigen Säure sind, wenn sie trivalenten Phosphor enthält, vergleichbar, 1) die Borsäure und, soweit nicht die Valenz des Phosphors, sondern nur die dreibasische Natur der Säure in Frage kommt, auch 2) die dreibasische Phosphorsäure.

Um mit dem Verhalten der Phosphorsäure bei der Salzbildung zunächst zu beginnen, so ist ja bekannt, dass sie ihre 3 Mgte Hydroxylwasserstoff gegen Metalle auszuwechseln vermag, es ist aber auch bekannt, dass das eine Mgt. des eingetretenen Metalls leichter als die übrigen wieder gegen Wasserstoff umgetauscht werden kann. Es zeigt dies z. B. das Verhalten ihrer neutralen Alkalisalze (PO^4Na^3) zur Kohlensäure, welch letztere diese bei Gegenwart von Wasser in einfach saure Salze (PO^4HNa^2) verwandelt. Diese Thatsache zeigt, dass die Kräfte, durch welche das dritte Mgt. Metall in der Verbindung festgehalten wird, von geringerer Stärke sein müssen, als diejenigen es sind, welche bei den beiden andern Mgtn. wirken, oder dass, mit andern Worten, der Widerstand, den das dritte Mgt. eintretenden Metalls zu überwinden hat, ein grösserer sein muss, als der ist, welchen die vorher eingetretenen Mgte. Metall zu überwinden hatten.

Ein ähnliches Verhalten zeigt die Borsäure. Von den Salzen der Perhydroxyl-Borsäure ist nur das Magnesiumsalz und das Salz des Aluminiummonhydroxyds: $BO^3(AlO)^3$, bekannt. Mit den starken Basen bildet sie höchstens Salze der Monhydroxylsäure, welche durch Kohlensäure sogleich unter Entziehung von Basis in die säurereicheren Pyroborate ($B^4O^7\overset{I}{M}{}^2$) übergeführt werden. Hier verwandelt also die Kohlensäure unter Wegnahme von Basis die neutralen Salze der einbasischen Borsäure sogar in säurereichere Borate, die Pyroborate oder Biborate. Man muss also wohl annehmen, dass es die Wirkung des Wassers ist, welche die stark basischen Metalloxyde verhindert, neutrale Salze der

dreibasischen Säure zu bilden, resp. dass die Zersetzung dieser in Salze der Monhydroxylsäure und Metallhydroxyd durch dieses geschieht.

Wenngleich nun die Borsäure in anderer Hinsicht ein von dem der phosphorigen Säure abweichendes Verhalten zeigt, insofern nämlich, als die letztere nicht wie die erstere unter Austritt von Wasser in eine Monhydroxylsäure überzugehen vermag, so hat diese Verschiedenheit des Verhaltens doch keinen Einfluss auf das angeführte Verhalten.

Da nun die neutralen Aethylverbindungen der dreibasischen Borsäure, Phosphorsäure und phosphorigen Säure gleichwohl existiren, so muss es in der Natur der Metalle begründet sein, dass entsprechende Verbindungen von ihnen nur schwierig oder gar nicht darzustellen sind. Man wird also in Rücksicht auf das Verhalten der Borsäure, der Phosphorsäure und ähnlicher wohl allgemein sagen können: Die Neigung mehrbasischer Säuren, ihren Hydroxylwasserstoff gegen Metalle auszuwechseln, nimmt in dem Maasse ab, wie sich die Anzahl der Hydroxyl-Gruppen durch ihren Uebergang in Metalloxyl-Gruppen vermindert.

Dazu kommt weiter, dass die phosphorige Säure, wenn ihr die Formel: $P(OH)^3$ zukommt, eine Perhydroxylsäuse ist und dass die Perhydroxylsäuren im Allgemeinen keine Neigung haben, neutrale Salze zu bilden, d. h. ihren sämmtlichen Hydroxylwasserstoff gegen Metalle auszuwechseln. Es gibt nur sehr wenig unbestrittene Fälle dieser Art, wie z. B. ein solcher die Existenz des neutralen Berylliumsalzes der Perhydroxyl-Schwefelsäure ist, fast immer geht bei der Einwirknng von Basen auf eine Perhydroxylsäure diese erst unter Wasseraustritt in eine hydroxylärmere über. Da die phorsphorige Säure eine derartige Umsetzung aber nicht verträgt, ohne sogleich weiter verändert zu werden, sie also überhaupt nur als Perhydroxylsäure besteht, so wird bei ihr die Ersetzung des letzten Mgts. Hydroxylwasserstoffs durch Metalle so gut wie bei andern Perhydroxylsäuren Schwierigkeiten haben können, resp. diese Ersetzung nicht einzutreten brauchen. Es ist also nicht richtig, wenn man in dem erwähnten Verhalten der phosphorigen Säure, nicht sämmtlichen Hydroxylwasserstoff gegen Metalle auszuwechseln, etwas ganz Besonderes und von dem Verhalten anderer Säuren Abweichendes finden will. Das Besondere und Abweichende bei ihr liegt vielmehr darin, dass sie nicht im Stande ist, in die Monhydroxylsäure PO(OH) überzu-

gehen, sondern an ihrer Stelle die Zersetzungsproducte derselben Phospnorwasserstoff und gewöhnliche Phosphorsäure liefert, wie dies oben p. 113 u. s. w. ersichtlich ist.

Durch diese Betrachtungen glauben wir die Bedeutung des Verhaltens der phosphorigen Säure bei ihrer Salzbildung für ihre Constitution jedenfalls auf das richtige Maass zurückgeführt und die Unmöglichkeit dargethan zu haben, aus diesem Verhalten einen berechtigten Schluss auf die Pentavalenz des Phosphors in ihr machen zu können.

II. Unterphosphorige Säure.

Die unterphosphorige Säure zeigt, wenn ihr die Formel: $PH(OH)^2$ beigelegt wird, bekanntlich ein der phosphorigen Säure ähnliches Verhalten, insofern, als nur ein Hydroxylwasserstoff in ihr gegen Metalle ausgewechselt werden kann.

Dieses Verhalten würde sich in ähnlicher Weise, wie es bei der phosphorigen Säure geschehen ist, begreifen lassen, indess hier lassen sich noch andere vergleichende Betrachtungen, welche dasselbe erläutern, anstellen.

Enthalten nämlich die unterphosphorige Säure und die phosphorige Säure trivalenten Phosphor, so lassen sie sich als Oxydations-Abkömmlinge des Phosphorwasserstoffs auffassen und zwar als diejenige Art, welche ohne Aenderung der Valenz des Phosphors möglich ist, im Gegensatz zu der Art, in welcher der Phosphor pentavalent geworden ist.

$\overset{III}{P}\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}$	$\overset{III}{P}\begin{matrix}H\\H\\OH\end{matrix}$	$\overset{III}{P}\begin{matrix}H\\OH\\OH\end{matrix}$	$\overset{III}{P}\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}$
	unbekannt	unterphosph. S.	phosphorige S.

Die entsprechende Oxydationsreihe für das Ammonium ist die folgende:

$\overset{III}{N}\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}$	$\overset{III}{N}\begin{matrix}H\\H\\OH\end{matrix}$	$\overset{III}{N}\begin{matrix}H\\OH\\OH\end{matrix}$	$\overset{III}{N}\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}$
	Hydroxylamin	unbekannt	Trihydroxyl-Salpetrige S.

Bei einem Borwasserstoff: BH^3 würde natürlich auch diese Reihe existiren, ja, sie würde, da das Bor nicht pentavalent ist, die einzige mögliche sein. Ein directes Glied davon ist hier indess

nicht bekannt, wohl aber das Derivat eines solchen, nämlich das Product, welches an Stelle des Wasserstoffs in der Dihydroxyl-Verbindung Aethyl enthält. Es ist das der aus dem sogenannten Triaethylborinoxyd: $BC^2H^5(OC^2H^5)^2$ durch Wasser entstehende feste, krystallinische, flüchtige Körper von der Formel:

$$\overset{\text{III}}{B}\begin{matrix} C^2H^5 \\ OH \\ OH \end{matrix}$$

Diese Verbindung gehört zum Typus der unterphosphorigen Säure, wenn die letztere trivalenten Phosphor enthält. Frankland[1]) sagt von ihr, dass sie einen sehr intensiv süssen Geschmack besitzt und Lackmuspapier röthet, aber in anderen Beziehungen ihre sauren Eigenschaften sehr zurücktreten lässt, indem es nicht gelang, sie mit Basen zu bestimmten salzartigen Verbindungen zu vereinigen.

Aus diesem Verhalten geht jedenfalls so viel hervor, dass diese Verbindung sehr geringe Neigung hat, überhaupt Hydroxylwasserstoff gegen Metalle auszuwechseln, jedenfalls viel geringere als die unterphosphorige Säure, welche wohl charakterisirte Salze bildet. Nimmt man nun auch an, dass die dieser Borverbindung entsprechende Wasserstoffverbindung von etwas mehr saurer Natur sein werde, so wird man doch nicht erwarten können, dass in ihr beide Hydroxylwasserstoffe gegen Metalle ausgewechselt werden könnten, sondern höchstens nur das eine. Da es nun aber nicht angeht, in ihr pentavalentes Bor anzunehmen, und da das Verhalten derselben gegen Basen ein der phosphorigen Säure analoges sein wird, so folgt daraus, dass auch in der letzteren trivalenter Phosphor enthalten sein kann.

Auch darnach ergibt sich also, dass man, unter Berücksichtigung analoger Thatsachen, aus der Unmöglichkeit, allen Hydroxylwasserstoff in der unterphosphorigen Säure durch Metalle zu ersetzen, keinen berechtigten Schluss auf die Pentavalenz des Phosphors in ihr machen kann.

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 124, p. 142.

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: IV. Ueber die Constitution der phosphorigen und der unterphosphorigen Säure. 116-127