

Zur Kenntniss des Pyrophosphorsäure-Aethers.

Von
Dr. G. E. Abbot.

Zur Entscheidung der Frage, ob das Product der Einwirkung des von Geuther und Michaelis¹⁾ dargestellten Pyrophosphorsäurechlorides auf Natriumalkoholat identisch sei mit dem aus pyrophosphorsaurem Silber und Jodaethyl von Clermont²⁾ erhaltenen Pyrophosphorsäureaether wurden die nachfolgenden Versuche unternommen.

Zunächst wurde Pyrophosphorsäureaether dargestellt aus dem Silbersalz und Jodaethyl, um ihn und einige seiner Zersetzungsproducte näher kennen zu lernen. Das Argenti-pyrophosphat war anhaltend auf 100° bis zum constanten Gewicht erhitzt und sogleich in verschliessbare ganz trockne Röhren gefüllt worden, in welchen es nach dem Erkalten sofort mit etwas weniger als der zur Umsetzung nöthigen Menge von reinem Jodaethyl übergossen wurde. Da sogleich unter Erwärmung Umsetzung eintritt, so ist es am Besten die Röhren mit eiskaltem Wasser zu kühlen und auch nach dem Zerschmelzen derselben sie noch einige Zeit unter Umschütteln bei niederer Temperatur zu erhalten. Dann erhitzt man allmählig auf 100°, in 2 bis 3 Stunden ist die Umsetzung vollendet. Beim Oeffnen der Röhren ist kaum ein Druck bemerkbar, die Flüssigkeit ist fast farblos und nur, wie es scheint, wenn für die nöthige Abkühlung beim Vermischen von Silbersalz und Jodaethyl nicht gesorgt wurde, mehr oder weniger gelblich gefärbt. Sie wird durch Lösen in abs. ganz wasserfrei gemachten Aether und durch Filtriren unter einer

¹⁾ Jenaische Zeitschrift f. Medic. u. Naturw. Bd. VII p. 103.

²⁾ Compt. rend. 33, 388.

Glocke neben Chlorcalcium vom Jodsilber getrennt. Nach dem Abdestilliren des Aethers aus dem Wasserbade und längerem Stehenlassen des dickflüssigen Rückstandes über Schwefelsäure ist der Pyrophosphorsäureaether rein, wie folgende Analyse zeigt:

0,2439 Grm. Substanz lieferten 0,3000 Grm. CO^2 entspr. 0,0818 Grm. = 33,5 % Kohlenstoff und 0,1633 Grm. OH^2 , entspr. 0,0181 Grm. = 7,2 % Wasserstoff.

0,262 Grm. Substanz in Wasser gelöst, im Wasserbade fast zur Trockne eingedampft, anhaltend mit Salpetersäure gekocht, ammoniakalisch gemacht und durch Magnesiumsulfat gefällt, gaben 0,2011 Grm. Magnesiumpyrophosphat entspr. 21,4 % Phosphor.

Die Formel $\text{P}^2\text{O}^7(\text{C}^2\text{H}^5)^4$ verlangt: 33,1 % Kohlenstoff, 6,9 % Wasserstoff und 21,4 % Phosphor.

Das spez. Gewicht der Verbindung wurde bei $+17^\circ$ zu 1,165 gefunden, Clermont gibt 1,172 bei 17° an. Sie reagirt stets sauer, wahrscheinlich von der Einwirkung nicht zu vermeidender Feuchtigkeit aus ihr entstandener Diaethylphosphorsäure halber.

a) Verhalten gegen Wasser.

In Wasser löst sich der Pyrophosphorsäureaether auf, indem er sich damit langsam in Diaethylphosphorsäure nach der Gleichung:



umsetzt. In der Wärme wird ein Theil dieser Säure dann weiter in Monaethylphosphorsäure, ja in gewöhnliche Phosphorsäure und Alkohol verwandelt. Behandelt man die Lösung in kaltem Wasser in der Kälte mit Metallcarbonaten resp. Metallhydroxyden, so erhält man reine diaethylphosphorsaure Salze, wie Folgendes zeigt.

1. Das Calcium-Salz der Diaethylphosphorsäure, welches schon von Vögeli dargestellt wurde, entsteht, wenn man den Pyrophosphorsäureaether in Wasser löst und die Lösung mit überschüssigem Calciumcarbonat und Calciumhydroxyd versetzt. Nach 4—5tägiger Einwirkung ist die Umsetzung vollendet. Man filtrirt und dampft das Filtrat über Schwefelsäure im leeren Raum ein. Es wurden krystallwasserfreie Nadeln erhalten, welche 11,6 Proc. Calcium enthielten; ber. 11,7 Proc.

2. Das Silber-Salz der Diaethylphosphorsäure entsteht leicht auf analoge Weise, man braucht zur Neutralisation aber nur Argenticarbonat. Die Lösung, aus welcher sich das Salz abscheidet, reagirt neutral.

Sehr feine concentrisch gruppirte, durchscheinende Nadeln,

welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Aus ihrer Lösung in absol. Alkohol krystallisirt das Salz ohne Krystallwasser, aus seiner Lösung in sehr verdünntem Alkohol dagegen mit jedenfalls 2 Mgtn Krystallwasser. Es ist sehr empfindlich gegen das Licht und muss deshalb bei Ausschluss desselben dargestellt werden.

0,215 Grm. desselben lieferten 0,1051 Grm. Argentichlorid, entspr. 36,7 % Ag. Die Formel: $[\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^2]^2\text{A}''\text{g} + 2\text{OH}^2$ verlangt 36,8 % Ag.

3. Das Zinksalz der Diaethylphosphorsäure wurde durch Behandeln der wässrigen Lösung des Aethers der Pyrophosphorsäure mit Zinkcarbonat erhalten. Die stets sauer reagirende Lösung liefert ziemlich grosse wasserhelle concentrisch gruppirte Nadeln, welche an der Luft beständig sind, bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und bei 135° sich zersetzen.

0,1787 Grm. gaben nach 12stündigem Trocknen bei 100° ab 0,0707 Grm. = 36,9 % Wasser.

0,2135 Grm. wasserfreie Substanz lieferten 0,0455 Grm. Zinkoxyd, entsprechend 17,1 % Zink und 0,1299 Grm. Magnesiumpyrophosphat, entspr. 17,0 % Phosphor.

Die Formel: $[\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^2]^2\text{Zn} + 5\text{OH}^2$ verlangt: 17,6 % Zink und 16,7 % Phosphor.

b) Verhalten beim Erhitzen.

Versucht man den Pyrophosphorsäureaether zu destilliren, so geht bis 205° nur sehr wenig eines alkoholischen Destillates über, von da an bis 217° aber etwa $\frac{2}{3}$ der ursprünglich angewandten Menge, während der schwarz gewordene Rest dann sehr zu schäumen beginnt. Das Uebergegangene erweist sich bei der Rectification als aus gewöhnlichem Phosphorsäureaether bestehend vom Siedepunkt 214—215°, während der Rückstand Monoethylphosphorsäure neben gewöhnlicher Phosphorsäure und abgeschiedene Kohle enthält. Die Monoethylphosphorsäure und die Phosphorsäure wurden durch Behandeln ihrer filtrirten wässrigen Lösung mit überschüssigem Baryumcarbonat als lösliches resp. unlösliches Salz erhalten. Die Krystalle des ersteren konnten auf 150° ohne Verlust erhitzt werden und enthielten 52,1 % Baryum; ber. 52,4 % Ba.

Diese Zersetzung des Pyrophosphorsäureaethers ist offenbar an die tiefer gehende Zersetzung eines Theils desselben unter Kohleabscheidung und Bildung von Wasser geknüpft, welches letztere dann Diaethylphosphorsäure erzeugt, die nun, wie ihre Salze in

den neutralen Aether der dreibas. Phosphorsäure und in Monäthylphosphorsäure zerfällt.

Die Einwirkung des Pyrophosphorsäurechlorides auf Natriumalkoholat wurde in folgender Weise ausgeführt. Das aus abs. Alkohol und Natrium in einer Retorte bereitete Natriumalkoholat, das durch Erhitzen auf $170\text{--}180^\circ$ im Wasserstoffstrom von Alkohol völlig befreit worden war, wurde mit abs. Aether und zwar der fünffachen Volummenge vom berechneten Chlorid übergossen, da sich gezeigt hatte, dass die Einwirkung des Chlorids auf das Natriumalkoholat für sich eine so heftige ist, dass Schwärzung eintritt. Das Chlorid wurde nun, nachdem die Retorte mit einem umgekehrten Kühler verbunden worden war, aus einem Scheidetrichter langsam zutropfen gelassen. Die Einwirkung war immer noch recht lebhaft. Anfänglich wurde die Retorte in kaltes Wasser gestellt, später wurde das Wasser bis zum Sieden des Aethers erhitzt und öfters geschüttelt. Die Einwirkung wurde als vollendet angesehen, als alles Natriumalkoholat verschwunden und nur pulveriges Kochsalz vorhanden war. Nach längerem ruhigem Stehen wurde unter einer Glasglocke neben Chlorcalcium die Flüssigkeit abfiltrirt, und das Kochsalz mit abs. Aether nachgewaschen. Der Aether wurde bei möglichst niedriger Temperatur aus dem Wasserbade abdestillirt und der dickflüssige Rückstand über Schwefelsäure gestellt. Derselbe reagirte stark sauer, stärker als das aus dem Silbersalz und Jodaethyl erhaltene Product.

Ein Theil davon wurde in kaltem Wasser gelöst und mit Calciumcarbonat neutralisirt. Die erhaltene Lösung lieferte über Schwefelsäure eingedunstet weisse seidenglänzende, luftbeständige concentr. gruppirte Nadeln, welche sich sehr leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer in absol. Alkohol lösten. Aus den beiden ersten Lösungsmitteln sind die Krystalle stets wohl ausgebildet zu erhalten. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure wurde es auf 160° erhitzt, ohne eine Gewichtsabnahme zu erleiden. Wird die Temperatur etwas höher, so treten weisse aetherisch riechende Dämpfe auf. Nach dem Glühen hinterblieb ein dunkler die Form der Krystalle grossentheils noch zeigender Rückstand.

Bei der Analyse gab es folgende Werthe:

0,1056 Grm. verloren beim Glühen 0,045 Grm. = $42,5\%$ und lieferten 0,0423 Grm. Calciumsulfat entspr. $11,8\%$ Calcium, sowie 0,0666 Grm. Magnesiumpyrophosphat entspr. $17,6\%$ Phosphor.

Das diaethylphosphorsaure Calcium verlangt: $42,2\%$ Glüh-

rückstand, 11,6 % Calcium und 17,9 % Phosphor. Darnach unterliegt es also keinem Zweifel, dass dieses Salz diaethylphosphorsaures war.

Ein anderer Theil des erhaltenen sauren Productes wurde der Destillation unterworfen. Bis nach 205° ging nur wenig eines alkoholischen eigenthümlich scharf riechenden Productes über, von 205—217° etwa $\frac{2}{3}$ der angewandten Menge, während ein schwarzer stark schäumender dicker Rückstand blieb. Die Zersetzung unter Schwärzung beginnt, wenn das Thermometer 180° zeigt. Das destillirte Hauptproduct erwies sich all seinen Eigenschaften nach als dreibasischer Phosphorsäureaether. Der saure Rückstand wurde in Wasser gelöst, von der Kohle durch Filtration getrennt und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Das erhaltene Salz ergab bei der Analyse: 52,6 % Baryum, war also monaethylphosphorsaures Baryum, welches 52,4 % verlangt.

Da, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, das aus dem Pyrophosphorsäurechlorid und Natriumalkoholat erhaltene Product sowohl in seinem Verhalten zu Wasser, als auch beim trocknen Erhitzen sich genau so verhält wie der aus Argentipyrophosphat und Jodaethyl entstehende Pyrophosphorsäureaether, so kann kein Zweifel sein, dass dies Product ebenfalls Pyrophosphorsäureaether und dass das von Geuther und Michaelis dargestellte Chlorid das wirkliche Chlorid der Pyrophosphorsäure ist. Dass der aus dem Chlorid erhaltene Pyrophosphorsäureaether stärkere saure Reaction zeigt, also eine grössere Menge von offenbar durch Feuchtigkeit entstandener Diaethylphosphorsäure enthält ist leicht begreiflich, da einestheils das Chlorid sehr leicht Feuchtigkeit anzieht und andernteils die Bereitung des Natriumalkohlats ohne Zutritt geringer Wassermengen gar nicht möglich ist.

Jena, Oktober 1875.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft](#)

Jahr/Year: 1879

Band/Volume: [NF_6](#)

Autor(en)/Author(s): Abbot G. E.

Artikel/Article: [Zur Kenntniss des Pyrophosphorsäure-Aethers.
33-37](#)