Ueber

einige Verbindungen der schwefligen Säure.

Von

A. Geuther.

I. Ueber die Zusammensetzung des krystallisirten Schwefligsäure-Hydrates.

Wenn man in Wasser von + 3 bis 4° C. Schwefligsäure-Gas bis zur Sättigung leitet, so krystallisirt bekanntlich Schwefligsäurehydrat in farblosen eisähnlichen Krystallen aus. Die Zusammensetzung dieser Krystalle ist von Schönfeld zu $SO^2 + 15OH^2$, von Döpping zu $SO^2 + 11OH^2$ und von Pierre zu $SO^2 + 9OH^2$ angegeben. Pierre, welcher zuweilen etwas mehr Wasser fand, als seiner Formel entspricht, vermuthete dann etwas Eis beigemischt. Der Schmelzpunkt der Krystalle wird von Schönfeld zu + 3,4°, von Döpping bei — 2° bis — 1°, bei + 4° von Pierre und bei + 4° bis + 5° von Delarive angegeben. Indess keiner dieser Experimentatoren hat eisfreie Krystalle gehabt, so dass Zusammensetzung und Schmelzpunkt der Verbindung von ihnen unrichtig gefunden worden sind.

Wenn man die in grösserer Menge dargestellten Krystalle bei 0° Luftwärme abfiltrirt, so tritt sofort durch die in Folge von Verdunstung des Schwefligsäureanhydrids entstehende Kälte Eisbildung ein. Es gelingt nur bei raschen Abfiltriren im bedeckten Trichter und späteren längerem wiederholten Auspressen reine eisfreie Krystalle zu erhalten, wenn die Lufttemperatur etwa 8° über Null ist. So dargestellte und in Röhren eingeschlossene Krystalle schmelzen erst bei + 14°. Dabei scheidet sich ein Theil Anhydrid unter der wässrigen Schicht flüssig ab. Das spez. Gewicht der geschmolzenen Krystalle (mit abgeschiedenem flüssigen Anhydrid) wurde zu 1,147 bei + 14° gefunden.

Die Analyse wurde so ausgeführt, dass in einem mit schwefelsäurefreiem und 0° kaltem Chlorwasser gefüllten Stöpselcylinder das verschlossene Rohr mit den Krystallen gebracht wurde und nach dem festen Verschluss des Stöpsels durch Schütteln die Spitze des ersteren abgebrochen wurde. Nachdem alle schweflige Säure im Chlorwasser aufgelöst war, wurde noch längere Zeit der Cylinder verschlossen gehalten, darnach das überschüssige Chlor im Becherglas verdunstet und die gebildete Schwefelsäure durch Baryumchlorid gefällt.

So wurden gefunden einmal 31,5 Proc., ein anderes Mal 32,1 Proc. Schwefligsäureanhydrid und also 68,5 resp. 67,9 Proc. Wasser.

Nimmt man nun an, dass bei der relativ hohen Lufttemperatur, bei welcher die Krystalle getrocknet wurden, durch Zersetzung der Verbindung und in Folge der Verdunstungskälte des sich verflüchtigenden Anhydrides eine kleine Menge Wasser resp. Eis den Krystallen sich beimischt, wie gar nicht anders zu erwarten ist, so wird bei der Analyse immer etwas zu viel Wasser gefunden werden. Dies in Rücksicht gezogen, ergiebt sich für das krystallisirte reine Schwefligsäurehydrat die Formel: $SO^2 + 7OH^2$ oder $SO^3H^2 + 6OH^2$, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

		ber.	gef.	
SO^2	= 64	33,7	31,5	32,1
$7OH^2$	= 126	66,3	(68,5)	(67,9)
	190	100,0		

II. Ueber die Zersetzung der Kaliumsulfite in der Wärme.

1. Das saure Kaliumsulfit: SO^3HK wurde durch Fällen einer mit schwefliger Säure übersättigten Kaliumcarbonatlösung, mittelst Alkohol dargestellt. Dasselbe reagirt, in Widerspruch mit den Angaben Muspratt's [1]), sauer und nicht neutral. An der Luft oder in nicht ganz schliessenden Gefässen verwandelt es sich allmählig, wie bekannt, unter Verlust von schwefliger Säure und Aufnahme von Sauerstoff in neutrales Kaliumsulfat.

Wird das Salz im Röhrchen im Luftbad auf 100° erhitzt, so bleibt es nahezu unverändert und erhält kaum einen gelblichen

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L p. 263.

Schein, der, wenn eine grössere Menge Substanz angewandt worden war, in der Mitte vorzüglich zum Vorschein kommt (vergl. Pyrosulfit). Es verliert dabei kaum schweflige Säure oder Wasser und gibt eine klare wässrige Lösung.

Wird dasselbe aber weiter auf 190° erhitzt, so wird es vollständig zersetzt, es entweicht Wasser und viel schweflige Säure, die durchscheinend krystallinische Masse wird nun undurchsichtig und schmutzig gelblich. Die ursprüngliche saure Reaction geht in eine neutrale über. Das Salz ist jetzt in unterschwefligsaures und schwefelsaures Salz verwandelt. Beim Auflösen in Wasser bleibt eine gewisse Menge von schmutziggelben Schwefel ungelöst, welche um so grösser ist, je langsamer die Steigerung der Temperatur auf 190° stattgefunden hat und wahrscheinlich von einer Einwirkung der entweichenden schwefligen Säure auf bereits gebildetes unterschwefligsaures Salz herrührt, vor sich gegangen nach den Gleichungen:

$$S^2O^3K^2 + SO^3H^2 = S^2O^3H^2 + SO^3K^2$$
$$S^2O^3H^2 = SO^2 + OH^2.$$

Die wässrige Lösung des bis auf 190° erhitzten Salzes gibt mit Salzsäure übersättigt nach einiger Zeit oder beim Erwärmen rasch die Reactionen der unterschwefligen Säure und zwar um so mehr, je rascher die Erhitzung des Salzes auf 190° vor sich gegangen ist, ferner gibt sie nach dem Ansäuern mit Baryumchlorid einen im Ueberschuss der Salzsäure unlöslichen reichlichen Niederschlag von Baryumsulfat, so dass die hauptsächliche Zersetzung des sauren Sulfites bei 190° durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden kann:

$$4SO^3HK = 2SO^3K^2 + 2SO^2 + 2OH^2$$
$$2SO^3K^2 = S^2O^3K^2 + O^2 + K^2O$$
$$2O + 2SO^3HK = 2SO^4HK$$
$$2SO^4HK + K^2O = 2SO^4K^2 + OH^2$$
$$\Sigma\ 6SO^3HK = S^2O^3K^2 + 2SO^4K^2 + 2SO^2 + 3OH^2$$

Wird das bis 190° erhitzte Salz nun allmählig weiter erhitzt, so fängt an Schwefel zu sublimiren und bei höherer Temperatur entsteht dann braunes Kaliumpolysulfid. Es verhält sich nun wie unterschwefligsaures Salz, von dessen Vorhandensein eben diese Veränderung noch herrührt [1]).

---

[1]) Muspratt (a. a. O. p. 262) glaubte, dass die Zersetzung nach der Gleichung: $5SO^3K^2 = SO^2 + 3SO^4K^2 + K^2O + K^2S$ vor sich ginge.

Wird das saure Sulfit im Röhrchen über freiem Feuer erhitzt, so geht Wasser und schweflige Säure rasch fort und nun zeigt es genau die Veränderungen, welche Natriumdithionit beim Erhitzen bis zum Glühen zeigt: unter Sublimation von etwas Schwefel entsteht neben Sulfat braunes Polysulfid. Die wässrige Lösung des so erhaltenen Rückstandes im Wasser reagirt natürlich stark alkalisch.

So geht beim Erhitzen des sauren Kaliumsulfits also die anfänglich saure Reaction bei 190° in eine neutrale über, um in höherer Temperatur zu einer alkalischen zu werden.

2. Das Kalium-Pyrosulfit: $S^2O^5K^2$, welches sich stets aus einer mit schwefliger Säure vollständig übersättigten und durch einen geringen Eisengehalt gewöhnlich grünlich erscheinenden Lösung in harten Krystallen leicht ausscheidet, da es in kaltem Wasser verhältnissmässig schwer löslich ist, riecht nicht nach schwefliger Säure, reagirt gleichfalls sauer und wird durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert, kann also in lufthaltigen Gefässen ohne sich in Sulfat zu verwandeln aufbewahrt werden. Es erfährt aber allmählig dabei eine andere Veränderung, indem die, in ziemlicher Grösse durch Krystallisiren der Lösung über Schwefelsäure in einer Kohlensäureatmosphäre zu erhaltenden ganz durchsichtigen Krystalle, nach jahrelangem Aufbewahren an einzelnen Stellen weisse Ausblühungen erhalten, welche aus unterschwefligsaurem und schwefelsaurem Salz bestehen. Es ist das dieselbe Veränderung, welche es seiner ganzen Masse nach beim Erhitzen auf 190° erleidet, und welche auch das saure Sulfit erfährt. Im Röhrchen über freiem Feuer erhitzt verhält es sich diesem Letzteren gleich, beim Erhitzen auf 100° wird es aber stärker als dieses verändert, indem eine stärkere gelbliche Färbung der Krystallkrusten eintritt und die einzelnen Krystalle opalisirend werden. Dem entsprechend hinterlässt es dann nach dem Auflösen in Wasser auch etwas Schwefel und enthält etwas schwefelsaures Salz.

3. Das neutrale Kaliumsulfit: $SO^3K^2 + 2OH^2$, welches alkalische Reaction zeigt, verliert beim vorsichtigen Erhitzen im Röhrchen zuerst Wasser mit nur Spuren von schwefliger Säure, bleibt also im Ganzen unverändert; erst nahe oder in der Glühhitze zersetzt es sich in Sulfat und braunes Polysulfid.

III. Ueber das Chlorid der aethylschwefligen Säure.

Im Juli des Jahres 1874 haben A. Michaelis und G. Wagner mitgetheilt[1]), dass sie durch Behandeln des Schwefligsäure-Aethers $SO^3(C^2H^5)^2$ mit Phosphorpentachlorid das Chlorid der aethylschwefligen Säure (Aethoxyl-Thionylchlorür) als eine zwischen 120° und 125° destillirende Flüssigkeit, die sich aber nicht ganz vollständig von Phosphoroxychlorid trennen liess, und von der die Hauptmenge bei 122° destillirte, erhalten haben.

Am Anfang desselben Jahres liess ich bei Gelegenheit der Darstellung des Schwefligsäure-Aethers durch Hrn. Röschlau gleichfalls die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Aether versuchen und bin im Ganzen zu denselben Resultaten wie Michaelis und Wagner gelangt. Angewandt wurden 10 Gramm $SO^3(C^2H^5)^2$ auf 15 Gramm PCl^5. Bei der Einwirkung ist geringe Erwärmung zu bemerken, das Phosphorchlorid löst sich vollständig im Aether. Bei der Destillation ging Alles ohne besondere Entwicklung von schwefliger Säure unter 140° über. Beim Fraktioniren aber zerfällt das Chlorid beständig und rasch in SO^2 und C^2H^5Cl. Michaelis und Wagner erwähnen diese leichte Zersetzbarkeit des Chlorides nicht. Darnach ist es aber wahrscheinlich, dass das von denselben bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethylschwefligsäurechlorid bei 180° erhaltene Thionylchlorid von der Einwirkung des Pentachlorides auf durch Zersetzung entstandenen Schwefligsäure-Anhydrid herstammt und nicht durch directe Wirkung aus dem Aethylschwefligsäurechlorid gebildet worden ist.

Da auf diese Weise die reine Verbindung nicht zu erhalten war, so wurde versucht sie durch Vermischen von Thionylchlorid mit Schwefligsäure-Aether zu erhalten. 12 Gramm Aether und 10 Gramm Chlorid wurden im mit Eiswasser umgebenen Rohr zusammengegossen und das Rohr verschlossen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur begann die Einwirkung, welche sich durch geringe Erwärmung fühlbar machte. Das Rohr wurde 2 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Oeffnen zeigte sich der Inhalt als aus SO^2 und C^2H^5Cl bestehend.

Ein zweites Rohr, in welchem 16,8 Gramm Schwefligsäure-Aether und 14 Gramm Thionylchlorid gemischt worden waren, wurde verschlossen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen ge-

[1]) Bericht d. deutsch. chem. Gesellsch. 1874 p. 1074.

lassen. Es trat wieder geringe Erwärmung ein. Allmählig verschwindet die gelbliche Färbung des durch das Chlorid verursachten Gemisches und die Flüssigkeit wird ganz farblos. Später aber nimmt sie wieder eine bräunliche Färbung an, die immer deutlicher wird. Bei der Destillation des Inhaltes zeigte sich, dass derselbe gleichfalls fast ganz aus SO^2 und C^2H^5Cl bestand. Also auch schon beim längeren Aufbewahren wird das Chlorid der aethylschwefligen Säure, wenn es überhaupt eine gewisse Beständigkeit besitzt, zersetzt in Schwefligsäureanhydrid und Chloraethyl.

Dass das Chlorid der aethylschwefligen Säure diesen Eigenschaften nach nur metamer, aber nicht identisch ist mit dem bei 173,5° unzersetzt siedendem Aethylsulfonchlorid, unterliegt natürlich keinem Zweifel.

Ueber

einen neuen Phosphorsäure-Aether.

Von

A. Geuther.

Bei der wiederholten Darstellung des Phosphorigsäure-Aethers nach dem von Williamson mitgetheilten Verfahren von Railton[1]) aus Phosphortrichlorid und Natriumalkoholat wurde einestheils bemerkt, dass man eine grössere Ausbeute erhält, wenn man auf das gänzlich alkoholfreie Alkoholat, das man rasch gepulvert in eine Retorte bringt und mit reinem Aether übergiesst, tropfenweise das Chlorid einwirken lässt, als wenn man alkoholhaltiges Alkoholat verwendet, anderntheils wurde aber auch beobachtet, dass trotz möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit, Anwendung von ganz reinem Trichlorid und sorgfältigstem Arbeiten doch lange nicht die sich berechnende Menge des Aethers erhalten lässt. Die Ursache davon kann nur in zwei Umständen liegen: einmal kann nämlich das noch unzersetzt vorhandene Natriumalkoholat auf den gebildeten Phosphorigsäure-Aether weiter einwirken und eine Verbindung erzeugen, aus welcher durch Phosphortrichlorid Phosphorigsäure-Aether nicht wieder regenerirt wird oder aber das nachtropfende Chlorid wirkt auf den gebildeten Aether und es entsteht eine Verbindung, welche durch das vorhandene Alkoholat sich nicht wieder zu Phosphorigsäure-Aether umsetzt.

Um darüber Klarheit zu erhalten hat Hr. Dr. O. Hergt folgende Versuche angestellt. Zunächst wurde eine etwas geringere Menge von Trichlorid angewandt als sich für die volle Umsetzung des Alkoholates berechnete. Das Resultat war, dass eine noch geringere Menge von Phosphorigsäure-Aether als sonst erhalten

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, 348.

wurde, dafür aber eine nicht unbeträchtliche Menge einer zwischen 150° und 160° siedenden Verbindung.

Der Theil derselben, welcher zwischen 155° und 158° übergegangen war, wurde der Analyse unterworfen.

0,2457 Gramm Substanz lieferten 0,2030 Gramm Wasser, entspr. 0,02256 Gramm = 9,2 Proc. Wasserstoff und 0,3816 Gramm Kohlensäure, entspr. 0,1041 Gramm = 42,4 Proc. Kohlenstoff.

Die Phosphorbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die Substanz mit Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. im verschlossenen Rohr bei 120° oxydirt wurde, darnach die Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Natriumcarbonat versetzt, eingedampft und in einer Platinschale geschmolzen wurde. Nach dem Auflösen der Schmelze wurde die Phosphorsäure als Ammonium-Magnesium-Phosphat gefällt.

0,2106 Gramm Substanz ergaben so 0,1450 Gramm Magnesiumpyrophosphat, was 0,0405 Gramm oder 14,5 Proc. Phosphor entspricht. Durch Zerspringen eines Gefässes fand hierbei ein kleiner Verlust statt.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dass Kohlenstoff und Wasserstoff im Mischungsgewichtsverhältniss von 7 : 18 stehen und dass darauf nahezu 1 Mgt Phosphor kommt, dass für die Substanz also die Formel: $PO^4C^7H^{18}$ oder $P^2O^8C^{14}H^{36}$ aufgestellt werden kann.

		ber.	gef.
P^2	=	15,73	14,5
O^8	=	32,49	—
C^{14}	=	42,64	42,4
H^{36}	=	9,14	9,2
		100,00	

Da dem oben Angeführten zu Folge diese neue Verbindung bei Mangel an Phosphortrichlorid d. h. bei Ueberschuss von Alkoholat sich bildete, so wurden, um das günstigste Verhältniss für ihre Entstehung festzustellen, sowie sie in grösserer Menge zu erhalten, folgende Versuche angestellt:

Im Allgemeinen wurde die Einwirkung so vor sich gehen gelassen, dass von Alkohol völlig freies Natriumalkoholat (durch Erhitzen des Einwirkungsproductes von Natrium auf abs. Alkohol im Oelbade auf 180° unter gleichzeitiger Mitwirkung eines Stromes trocknen Wasserstoffgases erhalten) rasch gepulvert, in eine Retorte gebracht und mit absol. Aether übergossen wurde. Nachdem der Hals der Retorte mit einem umgekehrt stehenden Kühler

verbunden war, wurde durch einen Scheidetrichter das Phosphortrichlorid, welches vorher mit dem gleichen Volumen abs. Aethers gemischt worden war, langsam zutropfen gelassen und häufig durchgeschüttelt. Nachdem alles Chlorid zugetropft war und in der Kälte keine Einwirkung mehr bemerkt werden konnte, wurde die Retorte noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade bis zum Sieden ihres Inhaltes erwärmt, darnach der Scheidetrichter entfernt und an seine Stelle ein Zuleitungsrohr für trocknes Wasserstoffgas in den Tubulus der Retorte gesteckt, der Kühler umgedreht und zunächst der Aether aus dem Wasserbade, die höher siedenden Substanzen aber im Oelbade, bei einer allmählig 220° betragenden Temperatur im Wasserstoffgasstrom überdestillirt. Um etwa mit auftretende Kohlenwasserstoffe, vor Allem etwa gebildetes Aethylen erkennen zu können, war das untere Ende des Kühlers dicht mit einer Vorlage und diese wieder durch ein Gasleitungsrohr mit zwei auf einander folgenden und mit Eiswasser gekühlten Cylindern verbunden, von denen der erstere leer war, der zweite aber Brom enthielt.

1. Versuch.

Angewandt wurden:

80,6 Gramm Phosphortrichlorid,
134,5 Gramm alkoholfreies Natriumalkoholat.

Das erhaltene Product, welches einen äusserst unangenehmen Geruch nach sehr flüchtigen Aethylphosphinen besass, enthielt noch geringe Mengen von Aether. Nach mehrmaliger Rectification desselben wurde erhalten:

9 Gramm zwischen 75°— 85° Siedendes (Alkohol)
7 „ „ 150°—160° „ (neue Verbindung).

Ueber 160° Destillirendes war nur in ganz geringer Menge vorhanden. Erst bei mehrmaliger Rectification des zwischen 150°—160° siedenden Productes entstand durch eine Zersetzung des Letzteren mehr davon.

Das vorgeschlagene Brom wurde mit überschüssiger Natronlauge versetzt, es schied sich ein farbloses Oel ab, welches nach dem Trocknen über Calciumchlorid gewogen und destillirt wurde. Es wog 5,3 Gramm; es destillirte constant bei 130°, war also Aethylenbromid.

Die Lösung des Retortenrückstandes zeigte deutlich die Reactionen der phosphorigen Säure, dagegen nicht die der Phosphorsäuren. Beim trocknen Erhitzen im Röhrchen entwickelten sich

stark saure Dämpfe, während der Glührückstand schwach alkalisch reagirte. Seine wässrige, mit Essigsäure sauer gemachte Lösung gab mit Eiweisslösung einen Niederschlag, enthielt also Metaphosphorsäure. Bei dem weiteren Erhitzen des Retortenrückstandes über freiem Feuer entstand Alkohol und bis 200° siedende Producte (Phosphorsäureaether).

2. Versuch.

Angewandt wurden:
75 Gramm Phosphortrichlorid
142 Gramm alkoholfreies Natriumalkoholat.
Erhalten wurden:
18 Gramm bei 75°— 85° Siedendes (Alkohol)
11 „ „ 150°—160° „ (neue Verbindung)
14,5 „ „ 130° „ Aethylenbromid.

3. Versuch.

Angewandt wurden:
18,5 Gramm Phosphortrichlorid
56,0 „ alkoholfreies Natriumalkoholat.
Erhalten wurden:
4 Gramm bei 75°— 85° Siedendes (Alkohol)
5 „ „ 150°—160° „ (neue Verbindung)
3,5 „ „ 130° „ Aethylenbromid
und eine Spur über 160° Siedendes.

4. Versuch.

Angewandt wurden:
20,1 Gramm Phosphortrichlorid
80,5 „ alkoholfreies Natriumalkoholat.
Erhalten wurden:
3,7 Gramm bei 75°— 85° Siedendes (Alkohol)
0,7 „ „ 100°—190° „
4,0 „ „ 130° „ Aethylenbromid.

Der Retortenrückstand reagirte alkalisch, beim Erhitzen entwickelte er brenzliche Producte, von der Zersetzung des überschüssigen Natriumalkoholats wahrscheinlich herrührend. Seine wässrige Lösung gab deutliche Reactionen auf phosphorige Säure, aber kaum merkliche auf Phosphorsäure mit Magnesiumlösung.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Versuche übersichtlich zusammengestellt:

Einwirkende Substanzen	Angewandte Gewichtsmengen in Grammen	Gewichts-Verhältniss	Mischungs-Gewichts-Verhältniss	Erhalten wurden: neue Verbindung (150°—160°)	Alkohol (75°—85°)	Aethylenbromid (130°)
PCl^3	80,6	1	1	7 Gr. = 8,7 %	9 Gr. = 11,2 %	5,3 Gr. = 6,6 %
C^2H^5NaO	134,5	$1^1/_3$	$3^1/_2$	Die Procente sind auf die verwandten PCl^3-Mengen berechnet.		
PCl^3	75	1	1	11 Gr. = 14,8 %	18 Gr. = 24,0 %	14,5 Gr. = 19 %
C^2H^5ONa	142	2	4			
PCl^3	18,5	1	1	5 Gr. = 27,0 %	4 Gr. = 21,6 %	3,5 Gr. = 18,9 %
C^2H^5ONa	56	3	6			
PCl^3	20,1	1	1	0,7 Gr. = 3,5 % (v. 100°—190° Siedep.)	3,7 Gr. = 18,4 %	4 Gr. = 20 %
C^2H^5ONa	80,5	4	8			

Die bei obigen 4 Versuchen erhaltenen Quantitäten der neuen Verbindung wurden zusammen gegeben und durch Rectification zu reinigen versucht. Dabei ergab sich, dass sowohl niedriger als höher Siedendes, d. h. Alkohol und Phosphorigsäure- resp. Phosphorsäure-Aether in ziemlicher Menge erhalten wurde, welches dem Product noch beigemengt war, oder sich durch eine bei wiederholter Destillation der neuen Verbindung eintretende Zersetzung aus ihr gebildet haben konnte, denn es ist:

$$P^2O^8C^{14}H^{36} = PO(OC^2H^5)^3 + P(OC^2H^5)^3 + C^2H^6O.$$

Es wurde aber ferner ein guter Theil regelmässig zwischen 155° und 157° Destillirendes erhalten.

Dieses Product stellt eine farblose eigenthümlich aetherisch riechende [1]) Flüssigkeit dar vom spez. Gewichte 0,960 bei 14° und dem corr. Siedepunkt 157,5°.

Sie gab bei der Analyse folgende Werthe:

[1]) Es ist unrichtig, dass der reine Phosphorigsäureaether, wie Railton angiebt und wie in den Büchern zu lesen ist, einen „unangenehmen" Geruch besitzt. Der Geruch des reinen Aethers ist durchaus nicht unangenehm, sondern eigenthümlich aetherisch. Nur, wenn ihm Aethylphosphine beigemischt sind, wie es beim Rohproduct der Fall ist, tritt der unangenehme Geruch dieser auf.

I. 0,2225 Gramm Substanz lieferten 0,3507 Gramm Kohlensäure, entspr. 0,0956 Gramm = 43,0 Proc. Kohlenstoff und 0,1855 Gramm Wasser, entspr. 0,0206 Gramm = 9,3 Proc. Wasserstoff.

II. 0,2371 Gramm Substanz, wie oben (zur Phosphorsäurebestimmung) behandelt, gaben 0,1342 Gramm $P^2O^7Mg^4$, entspr. 0,0375 Gramm = 15,8 Proc. Phosphor.

Diese Resultate stimmen mit der Formel: $P^2O^8C^{14}H^{36}$, und mit den früher erhaltenen nahezu überein.

		ber.	gef.	
			I	II
C^{14}	=	42,64	42,4	43,0
H^{36}	=	9,14	9,2	9,3
P^2	=	15,73	(14,5)	15,8
O^8	=	32,49	—	—
		100,00		

Was nun die Entstehungsweise dieser Verbindung anlangt, so geht aus den obigen Versuchen hervor, dass bei ihrer Bildung eine grössere Menge von Natriumalkoholat vorhanden sein muss, als zur Umsetzung des Phosphortrichlorids in Phosphorigsäure-Aether erforderlich ist. Es ist diese Thatsache wahrscheinlich mit einer eigenthümlichen Erscheinung in Verbindung zu bringen, welche man jedesmal bei der Darstellung des Phosphorigsäure-Aethers beobachten kann, der nämlich, dass beim Zutropfen des Phosphortrichlorids zum Natriumalkoholat eine chocoladebraune Färbung auftritt, welche am intensivsten ist, wenn circa zwei Dritttheile der berechneten Menge des ersteren in die Retorte gelangt sind. Bei weiteren Zutropfen des Chlorids verschwindet allmählig diese Färbung wieder, vollkommen aber erst dann, wenn etwa 12 Proc. mehr vom Chlorid zugegeben worden ist, als sich für die Umsetzung zu Phosphorigsäureaether berechnet. Diese chocoladebraune Substanz ist wahrscheinlich die Verbindung, welche beim späteren Erhitzen unter Zersetzung den neuen Aether liefert.

Wenn man vom Phosphorigsäure-Aether ausgehend die Entstehung der neuen Verbindungen darlegen will, so kann man es auf folgende Weise. Zunächst erinnert man sich des Verhaltens der phosphorigen Säure beim Erhitzen, wobei sie zu Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff wird, nach der Gleichung:

$$3\,PO^3H^3 + PO^3H^3 = 3\,PO^4H^3 + PH^3.$$

Ein Theil der phosphorigen Säure reducirt also einen andern Theil zu Phosphorwasserstoff. Diese Reduction ist auch für den

Phosphorigsäure-Aether unter gewissen Umständen denkbar, so dass ein Theil desselben zu Triaethylphosphin wird. Nimmt man nun an, dass sich zu 2 Mischungsgewichten Phosphorigsäure-Aether 1 Mischungsgewicht Natriumalkoholat fügt, wobei der Phosphor pentavalent wird, so erhält man die zwei monovalenten Reste:

$$-\overset{V}{P}\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\\OC^2H^5\\ONa\end{matrix} \quad \text{und} \quad -\overset{V}{P}\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\\OC^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}$$

welche beide gemeinschaftlich durch Wegnahme von 1 Mgt Sauerstoff vom Phosphorigsäure-Aether dessen Reduction bewirken können. Je drei solcher Reste würden den Letzteren zu Triaethylphosphin reduciren nach der Gleichung:

$$3\left[\left(-P^{V\,OC^2H^5}_{OC^2H^5\;OC^2H^5\;ONa}\right)+\left(-P^{V\,OC^2H^5}_{OC^2H^5\;OC^2H^5\;C^2H^5}\right)\right]+\overset{III}{P}(OC^2H^5)^3=3\left[P^{V\,OC^2H^5}_{OC^2H^5\;ONa}-O-P^{V\,OC^2H^5}_{OC^2H^5\;C^2H^5}\right]+\overset{III}{P}(C^2H^5)^3.$$

Diess Geschehen würde sich ausgedrückt finden in der Gleichung:

$$7[P(OC^2H^5)^3]+3\,C^2H^5ONa = 3\,P^2O^8C^{14}H^{35}Na + P(C^2H^5)^3.$$

Wirkt nun auf diese zunächst entstandene Natriumverbindung das Natriumalkoholat so ein, dass sich das Natrium in ihr gegen Wasserstoff auswechselt, so entsteht die Verbindung: $P^2O^8C^{14}H^{36}$, d. h. der neue Aether. Diese Auswechslung des Natriums gegen Wasserstoff ist auf die Weise denkbar, dass gleiche Mischungsgewichte der Natriumverbindung und des Alkoholates sich unter Natriumoxyd- und Aethylengas-Bildung umsetzen, nach der Gleichung:

$$P^2O^8C^{14}H^{35}Na + C^2H^5ONa = P^2O^8C^{14}H^{35}H + NaONa + C^2H^4.$$

Das Natriumoxyd wirkt aber weiter zersetzend auf Phosphorigsäure-Aether, unter Bildung von monaethylphosphorigsaurem Salz, Alkohol und Athylengas, nach der Gleichung:

$$P(OC^2H^5)^3 + Na^2O = P^{OC^2H^5}_{(ONa)^2} + C^2H^6O + C^2H^4,$$

so dass für die Gesammt-Einwirkung die folgende Gleichung gelten könnte:

$$10[P(OC^2H^5)^3]+6\,C^2H^5ONa = 3\,P^2O^8C^{14}H^{36} + P(C^2H^5)^3 + 3\,PO^3C^2H^5Na^2 + 3\,C^2H^6O + 6\,C^2H^4.$$

Ausser dem neuen Aether entstehen, wie oben mitgetheilt,

in der That Aethylphosphine [1]), Alkohol und Aethylengas, während im Retortenrückstand aethylphosphorigsaures Salz enthalten ist, somit also alle Producte, welche die obige Gleichung verlangt.

Der neue Aether stellt eine farblose Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist, dar, deren Geruch eigenthümlich aetherisch ist, ganz ähnlich dem Geruch, welchen reiner Phosphorig- resp. Phosphorsäureaether besitzen. Beim Destilliren zerfällt er allmählig in Alkohol, Phosphorigsäure-Aether und Phosphorsäure-Aether. Durch Wasser wird der Aether nicht sogleich verändert, er verschwindet nicht, selbst beim Erhitzen damit im verschlossenen Rohr auf 100°. Von verdünnter etwas überschüssiger Natronlauge, bereitet aus 1 Th. Natrium und 15 Th. Wasser, wird er im verschlossenen Rohr damit auf 80° erhitzt, bald vollständig aufgelöst (angewandt wurden 0,2 Gramm Na und 0,5 Gramm Aether). In der Lösung ist kaum eine Spur Phosphorsäure durch Magnesiumlösung nachzuweisen.

Die mit Salpetersäure genau neutralisirte Lösung gibt mit Silberoxyd einen bedeutenden weissen Niederschlag, der bei gewöhnlicher Temperatur allmählig, beim Erhitzen sofort unter Reduction braun und schwarz wird, was von phosphoriger Säure herrührt. Quecksilberchlorid wird dadurch in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch zu Calomel, schweflige Säure zu Schwefel reducirt. Wird die mit Salpetersäure neutralisirte Lösung im verschlossenen Rohr längere Zeit auf 170° erhitzt, so lässt sich nun in ihr mit Magnesiummischung ein bedeutender Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat erhalten. — Wird der Aether mit einer alkoholischen Natronlösung (angewandt wurden 0,2 Gramm Na, 0,3 Gramm Wasser und 3 Gramm Alkohol auf 0,5 Gramm Aether) im verschlossenen Rohr auf 80° erhitzt, so wird er gleichfalls zersetzt. Es scheiden sich farblose Krystalle aus, welche mit Alkohol völlig abgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet beim Erhitzen im Röhrchen unter Verkohlung brennbares Gas entwickeln, also aus aetherphosphorsaurem, resp. aetherphosphorigsaurem Salz bestehen. Ihre wässrige Lösung wurde nicht durch Magnesiamischung gefällt, reducirte aber Quecksilberchlorid zu Calomel. Ihr Glührückstand enthielt gewöhnliche und Pyrophosphorsäure. — Mit festem Natronhydrat zusammengebracht erhitzt sich der Aether

[1]) Welches Aethylphosphin entsteht, ist nicht nachgewiesen. In der obigen Gleichung ist der Einfachheit halber angenommen, es sei Triaethylphosphin, wahrscheinlich ist aber, dass es leichtflüchtiges Monaethylphosphin ist: $P(C^2H^5)^3 - 2\,C^2H^4 = PH^2C^2H^5$.

bis zum Sieden. Es ist dann sogleich durch Magnesiumsalz mehr Phosphorsäure nachweisbar, als bei Anwendung einer wässrigen Lösung, aber bei weitem nicht alle darin enthaltene.

Diese Reactionen zeigen, dass bei der Zersetzung der Verbindung ein Theil des Phosphors pentavalent und ein Theil trivalent austritt, dabei aber keine „Unterphosphorsäure", deren Natriumsalz schwer löslich und deren weisses Silbersalz beim Kochen unverändert bleibt, erzeugt wird, wie es nach der Gleichung:

$$P^2O^8H(C^2H^5)^7 + 4\,NaOH + OH^2 = P^2O^6Na^4 + 7\,C^2H^5OH$$

geschehen könnte.

Der neue Aether, welcher zu gleichen Mischungsgewichten aus Phosphorsäureaether, aus Phosphorigsäureaether und aus Alkohol bestehend erscheint, kann als chemische Verbindung betrachtet keine andere Constitution, als die folgende besitzen:

$$\overset{V}{P}\begin{matrix}O\\(OC^2H^5)^3\end{matrix} + \overset{III}{P}(OC^2H^5)^3 + C^2H^5OH =$$

$$\overset{V}{P}\begin{matrix}O-\overset{III}{P}(OC^2H^5)^2\\(OC^2H^5)^4\end{matrix} + C^2H^5OH =$$

$$\overset{V}{P}\begin{matrix}O-\overset{V}{P}\begin{matrix}H\\(OC^2H^5)^3\end{matrix}\\(OC^2H^5)^4\end{matrix}.$$

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_Supp_I

Autor(en)/Author(s): Geuther A.

Artikel/Article: Ueber einige Verbindungen der schwefligen Säure. 133-147